





ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 7 gennaio 1912.*

Volume **XXI**° — Fascicolo 1°

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SAEVILCCI

1912

**ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO**  
**PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE**

Coi 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 6 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 CCCIX.

1912

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

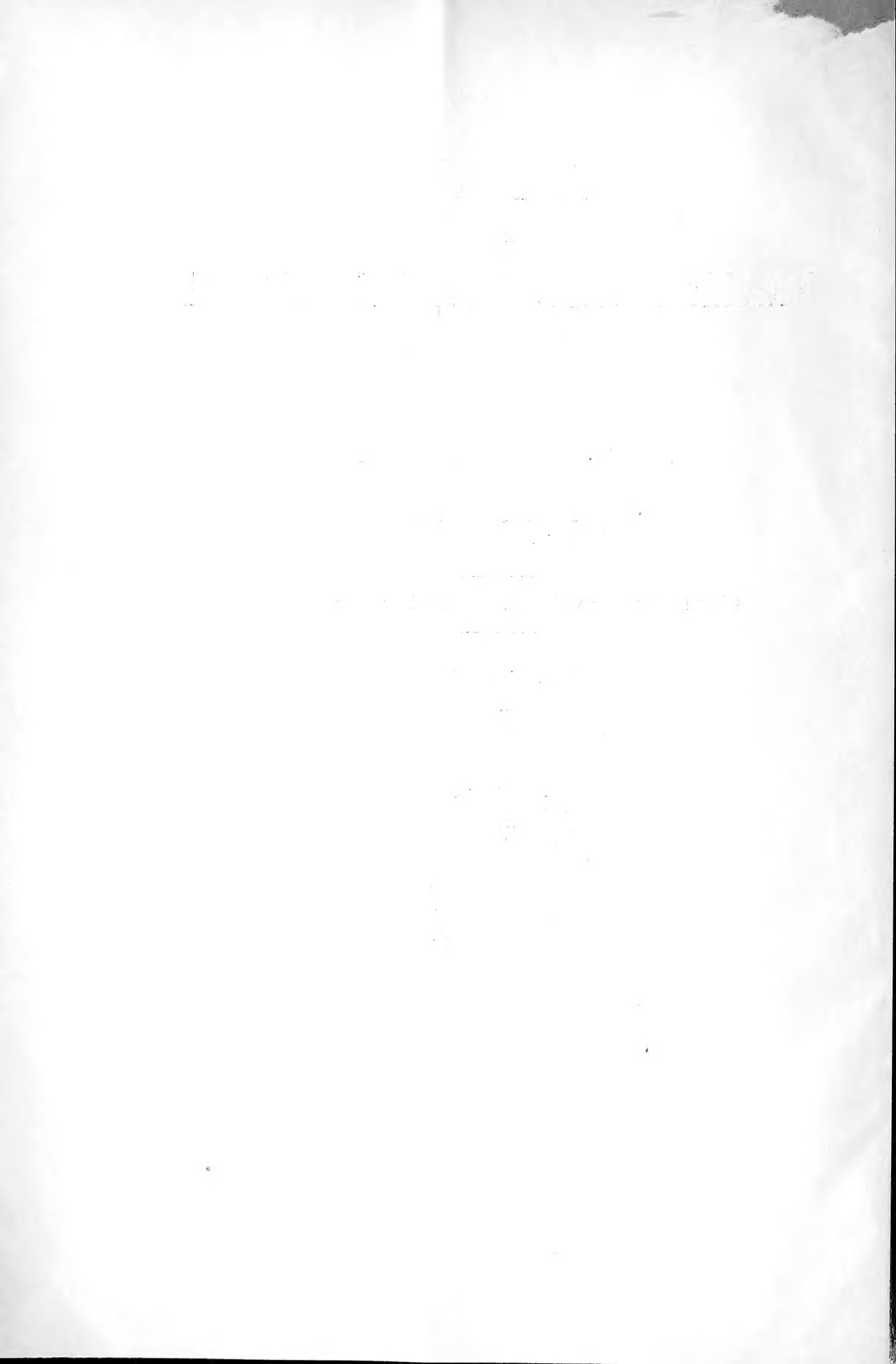
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

228227



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

*Seduta del 7 gennaio 1912.*

P. BLASERNA Presidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Meccanica.** — *Sulle onde di canale.* Nota del Socio T. LEVI-CIVITA.

Fra le caratteristiche qualitative delle onde di canale spicca quella che fu per la prima volta segnalata da Leonardo colle parole seguenti <sup>(1)</sup>: « L'impeto [cioè la propagazione della perturbazione superficiale] è molto più veloce che l'acqua; poichè *molte sono le volte* che l'onda fugge il luogo della sua creazione e l'acqua non si muove dal sito. A simiglianza dell'onda fatta il maggio nelle biade dal corso dei venti, che si vede correre l'onda per le campagne, e le biade non si muovono dal loro sito ».

A prima vista si sarebbe tratti ad interpretare con più moderno linguaggio il passo citato, assumendo che: Nel moto ondoso le singole particelle fluide oscillano intorno a posizioni medie, fisse nello spazio, senza dar luogo a traslazione d'insieme.

In realtà questa condizione è rispecchiata nelle onde rotazionali di Gerstner <sup>(2)</sup>, nonchè nelle onde oscillatorie semplici di Airy <sup>(3)</sup>. Ma già Stokes <sup>(4)</sup> ebbe a rilevare, studiando in seconda approssimazione le onde

<sup>(1)</sup> Cfr. *Raccolta d'autori italiani che trattano del moto dell'acqua*, t. X [Bologna, 1826], pag. 320.

<sup>(2)</sup> Cfr. per es. Appell, *Traité de mécanique rationnelle*, t. III (seconda edizione), pp. 494-501; ovvero Lamb, *Hydrodynamics* (terza edizione), pp. 395-398.

<sup>(3)</sup> Ibidem, pp. 472-473, o, rispettivamente, 347-353.

<sup>(4)</sup> Math. and phys. papers, vol. I, pp. 198, 207.

periodiche irrotazionali di tipo permanente, che esse sono di necessità accompagnate da un piccolo trasporto superficiale.

Lord Rayleigh provò poi, con una osservazione geometrica quanto mai suggestiva ed elegante, che, nel caso limite di una profondità infinita <sup>(1)</sup>, il trasporto superficiale è una conseguenza inevitabile dell'assenza di rotazione molecolare, indipendente dalla condizione che la pressione sia costante sopra la superficie libera: si tratta perciò di cinematica (non di dinamica) del moto ondoso.

Comunque, rimane accertato che l'assoluta assenza di trasporto non può figurare fra i caratteri distintivi del moto ondoso. Ciò non contraddice del resto all'originaria intuizione di Leonardo, dato l'inciso « *molte sono le volte* », che sembra anzi consigliare meno restrittiva interpretazione. Essa si concreta come segue: Se c'è un trasporto globale di massa, questo va esclusivamente attribuito alle disuguaglianze superficiali; gli strati profondi non vi apportano alcun contributo. Di qua la designazione di onde superficiali, attribuita da alcuni autori alle onde di cui si tratta.

Nella presente Nota mi propongo in primo luogo di dar veste analitica precisa all'anzidetta caratteristica di massa, e di ricavarne poi, come conseguenza necessaria della irrotazionalità, una espressione del flusso totale, che lascia immediatamente scorgere le proposizioni di Stokes e di Rayleigh, e le estende, contemplando canali di profondità comunque assegnata e onde pur qualunque (anche non periodiche) di tipo permanente. Ne deduco altresì una relazione generale fra elementi di media: forza viva per unità di lunghezza, livello medio, velocità di propagazione, portata relativa (quale cioè apparisce ad un osservatore collegato col profilo superiore dell'onda).

## 1. — PRELIMINARI.

In un canale a fondo orizzontale e pareti verticali si propaghino, parallelamente alle sponde, onde di tipo permanente con velocità costante  $c$ .

Il fenomeno si può studiare in due dimensioni, considerando un generico piano verticale parallelo alle sponde. Riterremo che tutto abbia carattere

<sup>(1)</sup> Questa restrizione non è espressamente enunciata nel celebre scritto del Rayleigh *On waves* (Scientific papers, vol. I, pp. 263-264), ma rimane implicita nell'ammettere che il flusso, a profondità sufficiente, sia sensibilmente uniforme. Con ciò infatti si vengono a considerare costanti, lungo una stessa orizzontale, tanto la funzione di corrente  $\psi$  quanto la sua derivata normale. Ora, se non si dovesse intendere « orizzontale infinitamente profonda », avremmo una funzione  $\psi$ , la quale si mantiene costante, assieme alla sua derivata normale, sopra una retta ben determinata. Una tale funzione sarebbe di necessità lineare, e si tratterebbe di flusso uniforme, contro l'ipotesi che, almeno alla superficie libera, si riscontri un'effettiva perturbazione ondosa.

permanente rispetto ad assi  $Oxy$  animati dalla velocità stessa con cui avviene la propagazione <sup>(1)</sup>.

Assumeremo l'asse  $Oy$  verticale verso l'alto, e l'asse  $Ox$  scorrente sul fondo, colla direzione positiva rivolta *in senso opposto* alla propagazione.

Rispetto a questi assi, il campo in cui si svolge il moto non varia col tempo: esso sarà a ritenersi una striscia indefinita  $L$  (cfr. la fig. 1), limitata inferiormente dall'orizzontale  $y = 0$  (*fondo*), superiormente da una *linea libera*  $l$ , la quale, senza scostarsi troppo da una stessa orizzontale, può *a priori* assumere andamento comunque sinuoso ed irregolare. Analiticamente, c'è da supporre soltanto che l'ordinata  $y(x)$  di  $l$  (finita, continua e derivabile) rimanga compresa fra due limiti *positivi*, al variare di  $x$  fra

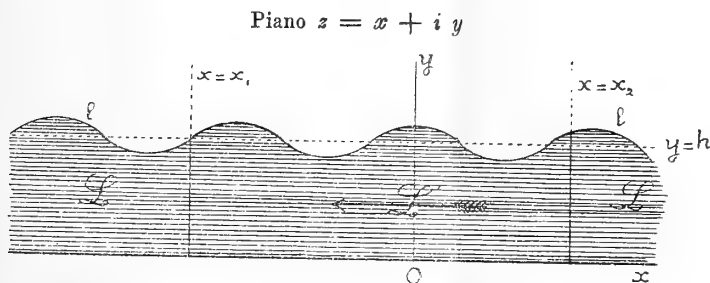


FIG. 1.

$-\infty$  e  $+\infty$ . Va da sè che, se si tratta in particolare di onde periodiche, la funzione  $y(x)$  ammette un periodo ben determinato  $\lambda$  (lunghezza d'onda).

Indicheremo con  $u$  e  $v$  le componenti della velocità *relativa* delle particelle liquide, rispetto al sistema  $Oxy$ : esse sono a ritenersi funzioni delle coordinate  $x, y$  dei punti del campo (e non del tempo  $t$ , attesa la stazionarietà del moto rispetto ai detti assi), continue, e finite ovunque (anche all'infinito).

Trattandosi di moto irrotazionale di un liquido (fluido incompressibile), saranno differenziali esatti

$$(1) \quad d\varphi = u dx + v dy,$$

$$(2) \quad d\psi = -v dx + u dy.$$

Il campo  $L$  essendo semplicemente connesso, le due funzioni  $\varphi$  e  $\psi$  (potenziale di velocità e funzione di corrente) rimangono univocamente definite a meno di costanti additive, che fisseremo convenendo p. es. che sia  $\varphi = \psi = 0$  nell'origine  $O$ .

<sup>(1)</sup> Si potrebbe limitarsi ad ammettere che il solo profilo superiore (pelo libero) si sposta rigidamente, con velocità  $c$ . Basta questo perchè un moto irrotazionale di fluido incompressibile risulti di necessità permanente.

Siccome tanto il fondo, quanto il pelo libero  $l$  costituiscono linee di flusso, sarà su entrambe  $d\psi = 0$ . La funzione  $\psi$ , che si annulla in  $O$ , ha dunque il valore zero su tutto l'asse delle ascisse, ed un valore, pure costante, che designerò con  $q$ , sulla linea  $l$ . Data la forma del campo  $L$ , ogni punto si può raggiungere dal fondo innalzandosi di un tratto finito (non superiore alla massima ordinata della linea libera). In base a ciò, segue immediatamente dalla (2) che  $\psi$  (nulla sul fondo) si mantiene finita, anche all'infinito. Non così  $\varphi$ : vedremo più innanzi quale sia il suo comportamento asintotico.

## 2. — CARATTERISTICA CINEMATICA.

Dacchè i nostri assi sono animati da traslazione uniforme con velocità  $c$ , nel senso *negativo* dell'asse  $Ox$ , saranno  $u - c$ ,  $v$  le componenti della velocità assoluta di una particella generica.

Ora il carattere essenziale del moto ondoso è che, mentre il fenomeno ha l'apparenza di una traslazione con velocità  $c$ , il moto effettivo delle singole particelle fluide si riduce a piccole, o almeno non grandi, perturbazioni locali intorno a posizioni medie. Ciò val quanto dire che il rapporto

$$\beta = \frac{|\sqrt{(u - c)^2 + v^2}|}{c}$$

fra la velocità assoluta e la velocità di propagazione deve mantenersi piuttosto piccolo: dal punto di vista matematico basta ritenere  $\beta < 1$ , o, più precisamente, minore dell'unità il limite inferiore dei valori assunti da  $\beta$  in tutto il campo del moto.

Ne risulta in particolare che  $u$  deve essere dappertutto  $> 0$ . Pure positivo è quindi il valore di  $q$ , come risulta dalla (2), immaginando di integrare lungo una verticale, a partire dal fondo fino alla linea libera.

## 3. — PORTATA RELATIVA E PORTATA ASSOLUTA.

Prendendo la densità del liquido eguale ad 1, il flusso, *nel senso della propagazione* (cioè nella direzione negativa dell'asse  $Ox$ ), attraverso un elemento  $dy$  di verticale (riferito all'unità di tempo e all'unità di larghezza del canale), vale manifestamente

$$-u dy,$$

se si considera la verticale collegata cogli assi  $Oxy$ ; vale invece

$$(c - u) dy,$$

ove si tratti di una verticale fissa nello spazio.

Nel primo caso, la verticale stessa ha per equazione  $x = \text{costante}$ ; nel secondo  $x = \xi + ct$  (dove  $\xi$  è una costante). Comunque, la portata totale si ha integrando, rispetto ad  $y$ , dal fondo fin sulla linea libera.

A norma della (2), lungo ogni verticale,  $u dy = d\psi$ , quindi la portata *relativa* è  $-q$ , e *l'assoluta*

$$(3) \quad Q = \int (c - u) dy = cy - q,$$

indicando  $y$  l'ordinata di  $l$  (in generale variabile col tempo) che corrisponde alla verticale fissa considerata. Se  $y(x)$  è l'espressione dell'ordinata di  $l$  corrispondente all'ascissa generica  $x$ , nell'ultimo membro della (3), si deve intendere  $y(\xi + ct)$ .

#### 4. — CARATTERISTICA DI MASSA: ASSENZA DI TRASPORTO NEGLI STRATI PROFONDI.

Chiamiamo *profondo* un punto o un tratto di canale sempre immersi, situati cioè al disotto della minima ordinata della linea libera. Ove sia  $\varepsilon$  un generico elemento profondo di verticale *fissa*, la caratteristica di massa consiste in questo <sup>(1)</sup>:

La quantità d'acqua che passa attraverso  $\varepsilon$  (in un senso determinato), durante un tempo comunque lungo, rimane sempre finita.

Valutiamo in primo luogo la quantità d'acqua in questione. Ove la si designi con  $m$  (considerandola come positiva nel senso della propagazione), e sia  $(t_1, t_2)$  l'intervallo di tempo che si vuol considerare, si avrà manifestamente <sup>(2)</sup>

$$m = \varepsilon \int_{t_1}^{t_2} (c - u) dt.$$

La  $u$  sotto il segno si riferisce agli argomenti  $x = \xi + ct$  e  $y$ , essendo  $\xi$  costante (ascissa dell'elemento  $\varepsilon$  contata a partire da un'origine fissa) e  $y$  pure costante (ordinata dello stesso elemento  $\varepsilon$ ).

(1) Mi riferisco ad elementi verticali per comodità di espressione. Nello stesso modo si comportano elementi comunque orientati. La conclusione finale concernente  $\varphi$  potrebbe essere stabilita considerando elementi di direzione arbitraria (purchè soltanto non orizzontali).

(2) Si noti che, nell'attribuire ad un elemento  $\varepsilon$  la portata  $(c - u) \varepsilon dt$ , per tutti i  $dt$  dell'intervallo di tempo considerato, si sfrutta l'ipotesi che l'elemento sia profondo. Infatti, ove esso restasse per qualche po' al disopra della linea libera, bisognerebbe, nei tempuscoli corrispondenti, sostituire zero a  $(c - u) \varepsilon dt$ .

Introduciamo  $x$  al posto di  $t$  come variabile di integrazione, e rappresentiamo con  $x_1, x_2$  i valori di  $x$ , che, a norma di  $x = \xi + ct$ , corrispondono rispettivamente a  $t_1, t_2$ . Tenuto conto che  $u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ , si ha

$$m = \varepsilon \{c(x_2 - x_1) - [\varphi(x_2, y) - \varphi(x_1, y)]\},$$

e la circostanza che  $m$  deve rimanere finito, qualunque siano  $t_1, t_2$  (e di conseguenza  $x_1, x_2$ ), equivale, come tosto si riconosce, a quest'altra: La funzione

$$(4) \quad \Phi(x, y) = \varphi(x, y) - cx$$

si mantiene finita, anche al crescere indefinito di  $x$ , per tutti i valori di  $y$  inferiori alla minima ordinata della linea libera  $l$ . Quest'ultima restrizione si può togliere, ritenendo in definitiva  $\Phi(x, y)$  finita, anche all'infinito, in tutto il campo  $L$  del moto. Per giustificarlo, basta pensare che, da un punto qualunque di  $L$ , si può raggiungere un punto profondo, scendendo verticalmente di un tratto finito (inferiore alla massima ordinata della linea libera). Il divario fra i valori di  $\Phi$  in questi due punti non può superare il prodotto della differenza di livello per il limite superiore di

$$\left| \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right| = \left| \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right| = |v|,$$

che è per ipotesi finito,

c. d. d.

#### 5. — INTRODUZIONE DELLE VARIABILI COMPLESSE.

Segue dal n. 1, ed è del resto notorio, che, posto

$$(5) \quad \begin{cases} z = x + iy, \\ f = \varphi + i\psi, \\ w = u - iv, \end{cases}$$

$f$  e  $w$  risultano funzioni della variabile complessa  $z$ , uniformi della striscia  $L$ , sussistendo l'identità

$$(6) \quad \frac{df}{dz} = w.$$

Le premesse concernenti  $u, v$  assicurano che  $w$  è regolare in  $L$  e rimane ovunque (anche all'infinito) finita e diversa da zero. Quest'ultima circostanza segue dall'essere positivo il limite inferiore di  $u$  [n. 2].

Quanto ad  $f$ , il relativo comportamento risulta subito dall'osservare che  $\psi$  rimane finita [n. 1], mentre  $\varphi$  differisce da  $cx$  per una  $\Phi(x, y)$  pure ovunque finita [n. prec.].



Ne segue (cosa pur nota, che già altra volta <sup>(1)</sup> ebbi occasione di richiamare con tutto dettaglio) che i valori presi da  $f$  in  $L$  riempiono, nel piano complesso  $\varphi + i\psi$ , la striscia  $S$  (fig. 2) compresa fra le rette  $\psi = 0$ ,  $\psi = q$ , per modo che c'è corrispondenza biunivoca fra i due campi.

Mentre  $z$  percorre (nel senso delle  $x$  crescenti) il fondo, ovvero la linea libera  $l$ ,  $f$  percorre (nel senso delle  $\varphi$  crescenti) l'asse reale  $\psi = 0$ , o rispettivamente la sua parallela  $\psi = q$ , essendo in particolare  $f = 0$  per  $z = 0$ .

A punti all'infinito del campo  $L$  ( $x = \pm \infty$ ) corrispondono punti pure all'infinito della striscia  $S$  (e dalla stessa banda,  $\varphi = \pm \infty$ ).

Piano  $f = \varphi + i\psi$

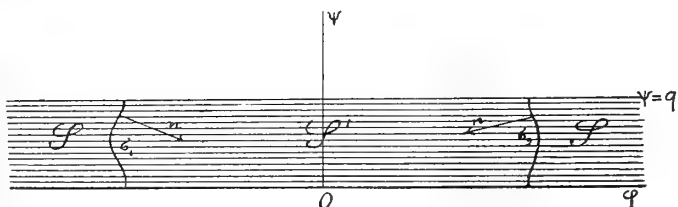


FIG. 2.

Ove si ponga

$$(7) \quad \Psi = \psi - cy,$$

$$(8) \quad F = \Phi + i\Psi,$$

le (4) e (7) si possono compendiare in

$$(9) \quad f(z) = cz + F,$$

da cui apparisce che  $F$  è funzione della variabile complessa  $z$ , ovunque finita nel campo  $L$ , anche al crescere indefinito di  $z$ .

Derivando e badando alla (6), si ha

$$w - c = \frac{dF}{dz}.$$

Il numero complesso del primo membro rappresenta manifestamente la *velocità assoluta* (in senso vettoriale). Ricordando il significato di  $\beta$ , ne desumiamo

$$(10) \quad \beta = \frac{1}{c} \left| \frac{dF}{dz} \right|.$$

<sup>(1)</sup> *Sulle onde progressive di tipo permanente*, in questi Rendiconti, vol. XVI (2° semestre 1907), pp. 777-790.

6. — INVERSIONE.

Se si pensa che la forma del campo L non è *a priori* determinata, ma dipende dalla linea libera  $l$ , mentre il campo S si presenta, in ogni caso di moto ondoso, come una striscia rettilinea compresa fra l'asse reale  $\psi = 0$  e la sua parallela  $\psi = q$ , appare vantaggioso di assumere come variabile indipendente la  $f$ , anzichè il posto  $z$ , riguardando invece la stessa  $z$  e, di conseguenza, la velocità  $w$  come funzioni di  $f$  entro S.

In questa accezione conviene immaginare anche F espressa per  $f$  (anzichè per  $z$ ). La (9) si scrive in conformità

$$(9') \quad z = \frac{1}{c} f - \frac{1}{c} F(f),$$

con che (dato che F si mantiene finita) si mette in evidenza il comportamento asintotico della funzione  $z(f)$  (dei punti della striscia S).

Scindendo il reale dall'immaginario, la (9') dà:

$$(9'') \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{1}{c} \varphi - \frac{1}{c} \Phi(\varphi, \psi), \\ y = \frac{1}{c} \psi - \frac{1}{c} \Psi(\varphi, \psi). \end{array} \right.$$

7. — FLUSSO INTEGRALE DURANTE UN INTERVALLO DI TEMPO QUALSIASI.

Inteso che si tratta di flusso assoluto, basterà integrare l'espressione (3) di Q fra i due istanti  $t_1, t_2$  che limitano l'intervallo.

Colla stessa trasformazione impiegata al n. 4, si ha dalla (3)

$$\int_{t_1}^{t_2} Q dt = \frac{1}{c} \int_{x_1}^{x_2} (cy - q) dx,$$

donde una prima espressione del trasporto globale M (attraverso una verticale fissa)

$$(11) \quad M = \int_{x_1}^{x_2} y dx - \frac{q}{c} (x_2 - x_1),$$

Dalla (3) stessa, ove si lasci indicata l'integrazione rispetto ad  $y$ , e si designi con L' quella porzione di L, che sta fra le ascisse  $x_1$  ed  $x_2$ , con  $dL$  un generico elemento di campo, si ha pure

$$(11') \quad M = \int_{L'} \left( c - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dL.$$

Poniamo mente alla corrispondenza biunivoca fra le due striscie L ed S; chiamiamo S' la porzione di quest'ultima, che fa riscontro ad L'; e notiamo che la (9) [ovvero l'inversa (9')] stabilisce una rappresentazione conforme fra i due campi. Il modulo della rappresentazione (rapporto fra un elemento  $|dz|$  del piano  $z$  e il corrispondente elemento  $|df|$  del piano  $f$ ) è  $\left|\frac{dz}{df}\right|$ . Dette perciò  $dL$  e  $dS$  due areole corrispondenti dei due piani, si avrà

$$(12) \quad dL = \left|\frac{dz}{df}\right|^2 dS,$$

dove si può, a piacere, considerare  $z$  come funzione di  $f$  [definita dalla (9)], o viceversa.

D'altra parte, dall'identità

$$\frac{df}{dz} = \frac{1}{\frac{dz}{df}},$$

eguagliando le parti reali, segue subito

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{1}{\left|\frac{dz}{df}\right|^2}.$$

Con ciò la (11'), ove si adottino come variabili d'integrazione  $\varphi$  e  $\psi$ , in luogo di  $x, y$ , assume l'aspetto

$$M = \int_{S'} \left\{ \left|\frac{dz}{df}\right|^2 - \frac{1}{c} \frac{\partial x}{\partial \varphi} \right\} dS.$$

Le (9') ed (8) [attesa la monogeneità di  $F(\varphi + i\psi)$ ] danno

$$\frac{dz}{df} = \frac{1}{c} - \frac{1}{c} \frac{dF}{df} = \frac{1}{c} \left( 1 - \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \right) + \frac{i}{c} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi},$$

da cui

$$\left|\frac{dz}{df}\right|^2 = \frac{1}{c^2} \left( 1 - 2 \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \right) + \frac{1}{c^2} \left|\frac{dF}{df}\right|^2,$$

ovvero anche, considerando  $F$  funzione di  $f$  pel tramite di  $z$  e ricordando la (10),

$$\left|\frac{dz}{df}\right|^2 = \frac{1}{c^2} \left( 1 - 2 \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \right) + \beta^2 \left|\frac{df}{dz}\right|^2.$$

Di qua, ove si noti che, per la prima delle (9''),

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c} \frac{\partial x}{\partial \varphi} = + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi},$$

si ricava

$$\left| \frac{dz}{df} \right|^2 - \frac{1}{c} \frac{\partial x}{\partial \varphi} = - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} + \beta^2 \left| \frac{df}{dz} \right|^2.$$

La precedente espressione di M, ponendo

$$(13) \quad N = - \frac{1}{c^2} \int_{S'} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} dS,$$

e riprendendo nell'integrale residuo le variabili  $x, y$ , può in definitiva essere scritta

$$(14) \quad M = \int_{L'} \beta^2 dL + N.$$

#### 8. — TEOREMA (GENERALIZZATO) DI STOKES-RAYLEIGH.

Verificheremo tra un momento che l'addendo N si mantiene sempre finito, anche al crescere indefinito della lunghezza del tratto L'.

Il primo addendo è invece essenzialmente positivo. Di qua l'interesse della trasformazione eseguita, la quale consente senz'altro di affermare che: *di regola — in particolare ogniqualvolta si tratti di onde periodiche — il trasporto globale M cresce indefinitamente con L', cioè coll'intervallo di tempo, durante il quale lo si considera.*

È questo il teorema (generalizzato) di Stokes-Rayleigh.

Resta da giustificare l'affermazione che N si mantiene finito.

Notiamo all'uopo che il campo S' del piano  $f$  (fig. 2) è limitato dalle due parallele  $\psi = 0$ ,  $\psi = q$ , nonchè da due trasversali  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , immagini delle verticali  $x = x_1$ ,  $x = x_2$  del piano  $z$ .

Detto complessivamente  $\sigma'$  l'intero contorno di S',  $d\sigma'$  un suo elemento,  $n$  la direzione della normale volta verso l'interno di S', si ha, applicando il lemma di Green,

$$N = \frac{1}{c^2} \int_{\sigma'} \Phi \cos(\widehat{n\varphi}) d\sigma'.$$

Siccome, sulle parallele  $\psi = 0$ ,  $\psi = q$ ,  $\cos(\widehat{n\varphi})$  si annulla, così rimane

$$N = \frac{1}{c^2} \int_{\sigma_1 + \sigma_2} \Phi \cos(\widehat{n\varphi}) d\sigma'.$$

L'elemento  $d\sigma'$  di una delle due trasversali e l'elemento  $dy$  della verticale corrispondente stanno nel rapporto, essenzialmente finito,  $\left| \frac{df}{dz} \right|$  (eguale alla velocità relativa  $|w|$ ). Ovunque finita è del pari la funzione  $\Phi$  [n. 4].

Detto pertanto  $P$  il prodotto della massima ordinata di  $l$  per il limite superiore del modulo di  $\Phi w$  in tutto il campo del moto, si ha subito (immaginando di riportare l'integrale testè scritto al piano  $z$ ),

$$|N| \leq \frac{2P}{c^2},$$

c. d. d.

*Osservazione I.* In prima approssimazione, trattando cioè come una quantità di primo ordine il rapporto  $\beta$  (fra la velocità assoluta e la velocità di propagazione) e trascurando in conformità  $\beta^2$ ,  $M$  si riduce ad  $N$ . Vi è incluso in particolare il noto risultato della teoria elementare di Airy (in cui si trascura appunto  $\beta^2$ ), che le onde oscillatorie semplici non danno luogo a spostamenti globali di massa.

*Osservazione II.* L'espressione (14) di  $M$  mostra altresì che il trasporto superficiale deve avvertirsi non appena si spinga l'approssimazione fino a tener conto dei termini di second'ordine in  $\beta$ . Ciò è appunto accaduto a Stokes fin dal 1847.

#### 9. — RELAZIONE GENERALE FRA ELEMENTI GLOBALI.

Supponiamo che esista un *livello medio* (in senso asintotico), ossia che il valor medio dell'ordinata  $y$

$$\frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} y dx,$$

relativo ad un generico tratto di canale  $(x_1, x_2)$ , ammetta un limite ben determinato  $h$  al crescere indefinito del tratto.

Notiamo che questa condizione è sempre soddisfatta quando si tratta di onde periodiche. In tal caso il livello medio asintotico coincide, come si verifica immediatamente, col valore medio relativo ad un'onda generica, cioè con

$$\frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda y(x) dx,$$

$\lambda$  essendo la lunghezza d'onda.

Notiamo ancora che l'ipotesi di esistenza di un livello medio, esplicitamente enunciata per preoccupazione di rigore matematico, non costituisce dal punto di vista fisico restrizione alcuna, essendo implicita tra le caratteristiche intuitive del moto ondos.

Ciò posto, eguagliamo le due espressioni (14) ed (11) di M. Moltiplicando da una parte e dall'altra per  $\frac{1}{2} \frac{c^2}{x_2 - x_1}$ , si ha subito

$$\frac{1}{x_2 - x_1} \frac{1}{2} \int_L c^2 \beta^2 dL = \frac{1}{2} c^2 \left\{ \frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} y dx - \frac{q}{c} \right\} - \frac{1}{2} c^2 \frac{N}{x_2 - x_1}.$$

Al crescere indefinito dell'intervallo  $x_2 - x_1$ , la quantità in parentesi converge verso  $\frac{1}{2} c^2 \left( h - \frac{q}{c} \right)$ , mentre l'ultimo termine ha per limite zero.

Anche il primo membro converge dunque verso un limite ben determinato  $\tau$ : e questo (ricordando che  $\beta^2 c^2$  rappresenta la velocità assoluta) dimostra che esiste un valore medio (in senso asintotico) dell'energia cinetica del moto ondoso per unità di lunghezza (e di larghezza) del canale. Di più sussiste la relazione notevole

$$(15) \quad \tau = \frac{1}{2} c^2 \left( h - \frac{q}{c} \right).$$

Nel caso di onde periodiche,  $\tau$  si identifica naturalmente coll'energia cinetica di un'onda, divisa per la lunghezza d'onda.

Botanica. — *Ricerche sulla morfologia e sull'accrescimento dello stipite delle Palme.* Nota preventiva del Socio A. BORZÌ e del dott. G. CATALANO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sulle superficie algebriche con un fascio di curve ellittiche.* Nota del Corrispondente F. ENRIQUES.

1. In una Nota, che ho avuto l'onore di presentare all'Accademia nella seduta del 2 dicembre 1906<sup>(1)</sup> ho dimostrato che le superficie possedenti infinite trasformazioni birazionali in sè contengono in generale un fascio di curve ellittiche, le sole eccezioni appartenendo alla famiglia delle rigate o a quella delle superficie coi generi  $p_a = p_g = P_2 = P_3 = \dots = 1$ . Per contro ho fatto notare che ogni superficie contenente un fascio di curve ellittiche C ammette infinite trasformazioni birazionali in sè, purchè esistano due curve secanti le C in gruppi di punti i cui multipli non sieno equivalenti. L'esame delle condizioni a cui conduce siffatta ipotesi (esame ch'io

<sup>(1)</sup> *Sulle superficie algebriche, che ammettono una serie discontinua di trasformazioni birazionali*, Rend., vol. XV, ser. 5<sup>a</sup>, pag. 665.

proseguivo allora in rapporto alla base della superficie considerata dal sig. Severi), fu da me rimandato ad altra occasione. Oggi ritornando sul problema, e limitandomi per ora al caso in cui il fascio delle  $C$  sia lineare, sono pervenuto ad una conclusione inaspettata:

*Ogni superficie contenente un fascio lineare di curve ellittiche  $C$  di ordine  $n$ , possiede infinite curve secanti le  $C$  in gruppi di  $n$  punti non equivalenti ed i cui multipli sono pure non equivalenti; per conseguenza ammette una serie discontinua di trasformazioni birazionali in se stessa.*

2. Premettiamo alcune osservazioni sulle curve ellittiche.

Quando sopra una curva ellittica  $C$  è dato un gruppo di  $n$  punti  $G_n$  si può costruire razionalmente in funzione di esso:

- 1) la serie lineare completa  $g_n^{n-1}$  a cui il  $G_n$  appartiene;
- 2) un qualsiasi multiplo  $g_{rn}^{rn-1}(=rg_n)$  della serie anzidetta.

In generale non è possibile costruire razionalmente altre serie ed in ispecie serie  $g_m$  di grado  $m < n$ . Così le superficie ellittiche di determinante  $n$  ( $p_a = -1$ ,  $p_g = 0$ ) <sup>(1)</sup> porgono esempio di superficie contenenti un fascio lineare di curve ellittiche, tutte identiche fra loro, sopra le quali non si può determinare (razionalmente) un gruppo di  $m < n$  punti.

Se la curva ellittica  $C$  è data proiettivamente come curva d'un certo ordine  $m$ , per es. nel piano, la serie  $g_m$  segata su di essa dalle rette deve considerarsi come *data*. Allorché se è dato anche un gruppo  $G_n$ , non appartenente a quella, si possono costruire razionalmente anche

3) le serie

$$rg_n + sg_m,$$

dove  $r, s$  ricevono valori positivi o negativi tali che

$$rn + sm > 0.$$

Pertanto se sopra una curva ellittica  $C$  si suppone *dato* unicamente un gruppo  $G_n$ , bisogna supporre che la curva  $C$  stessa sia proiettivamente data mediante una serie multipla di  $g_n$ , cioè che la  $C$  sia d'un certo ordine  $rn$ , con  $r$  intero  $\geq 1$ , e che  $G_n$  sia il gruppo dei punti di contatto d'una retta (o d'un piano ...) avente  $n$  contatti  $r$ -punti colla curva.

In particolare quando si parlerà di una curva ellittica su cui è dato razionalmente un punto, si dovrà riferirsi a una curva  $C_n$  d'un certo ordine  $n$  che apparterrà ad uno spazio  $S_{n-1}$  o sarà proiezione di una siffatta curva normale, sulla quale il punto dato sia il punto di contatto d'un iperpiano  $n$  tangente. Sarà in nostro arbitrio di fissare il valore di  $n$ , e — prendendo  $n=3$  — si potrà avere *in funzione razionale del punto dato* una trasformazione della nostra curva in una cubica su cui è dato un flesso.

Data una curva ellittica e sopra di essa un punto qualsiasi è sempre possibile trasformarla in una cubica su cui è dato un flesso, *senza aggiunta*

<sup>(1)</sup> Cfr. F. Enriques, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, tomo XX, 5 marzo 1905.

*d'irrazionalità numeriche.* Invece data una cubica con un flesso, ogni trasformazione di questa che conduca per es. ad una nuova cubica su cui sia dato un punto non di flesso, richiede operazioni irrazionali sui coefficienti dell'equazione della curva e sulle coordinate del punto dato.

Così appare che sopra una curva ellittica su cui è dato un punto non è possibile *in generale* costruire razionalmente un altro punto.

3. Ora suppongasì data una superficie  $F$  contenente un fascio lineare di curve ellittiche  $C$ , ed una curva  $K$  unisecante le  $C$ . In base alle osservazioni precedenti si può sempre trasformare le  $C$  in cubiche su cui è dato un flesso, e poichè questa trasformazione si compie *razionalmente* per ogni  $C$ , essendo data la  $K$ , così si riesce a trasformare birazionalmente la superficie data in una  $F_n$  d'un certo ordine  $n$  con retta  $(n-3)$ pla e con un punto  $(n-2)$ plo su questa, costituente un flesso per le cubiche  $C$ . Si può anche supporre che la retta  $(n-3)$ pla sia tangente di flesso per tutte le cubiche  $C$ .

Dal punto  $(n-2)$ plo la superficie si lascia proiettare sopra un piano doppio con curva di diramazione  $D$  d'un certo ordine  $2m$  dotata d'un punto  $(2m-3)$ plo  $0$ .

Consideriamo, in questo piano, le curve d'ordine  $p$  passanti  $p-1$  volte per  $0$ ; esse formano un sistema lineare di dimensione

$$\frac{p(p+3)}{2} - \frac{p(p-1)}{2} = 2p.$$

Una di esse, interseca  $D$  nel punto  $0$  contato  $(2m-3)(p-1)$  volte e in

$$2mp - (2m-3)(p-1) = 2m + 3(p-1)$$

punti variabili; se  $p$  è dispari, e quindi  $p-1$  è pari, in  $0$  non cadono punti di diramazione della curva doppia  $L$ . Inoltre per ogni contatto che  $L$  abbia con  $D$ , spariscono 2 fra i  $2m + 3(p-1)$  punti di diramazione. Se si hanno  $m + \frac{3(p-1)}{2}$  contatti, cioè se la  $L$  tocca la  $D$  ovunque la in-

contra, l'immagine di  $L$  sulla superficie  $F_n$  dovrà spezzarsi in due curve unisecanti le  $C$ . La determinazione di una  $L$  per cui ciò avvenga importa

$$m + \frac{3(p-1)}{2}$$

equazioni, provenienti dalla bisezione dei periodi delle funzioni abeliane relative a  $D$ ; a codeste equazioni si può soddisfare certo in un numero finito di modi se si prende

$$2p = m + \frac{3(p-1)}{2}$$

cioè

$$p = 2m - 3.$$



Per tal guisa si determinano dunque sopra  $F_n$  due curve unisecanti le  $C$ , ed è facile vedere che — considerando una qualunque di esse  $L_1$  — il punto che  $L_1$  determina sopra una  $C$  generica è tale che un suo multiplo qualsiasi non è equivalente all'equimultiplo del flesso dato, giacchè in corrispondenza alle tangenti ad  $L$  in  $O$  si hanno curve ellittiche  $C$  su cui i due punti vengono a coincidere, il che importa che la differenza dei valori dell'integrale ellittico  $C$  nei due nominati punti non possa essere sempre uguale ad una frazione di periodo, al variare di  $C$ .

In conclusione, se una superficie  $F$  contiene un fascio lineare di curve ellittiche  $C$  ed una curva unisecante le  $C$ , si può costruire una seconda unisecante, per modo che i punti segati dalle due unisecanti sopra una  $C$  generica sieno disequivalenti insieme coi loro multipli.

4. Si abbia ora una superficie  $F$  contenente un fascio di curve ellittiche  $C$  ed una curva  $K$  secante le  $C$  in un certo numero  $n$  di punti, per modo che su ogni  $C$  venga *data* una  $g_n^{n-1}$ .

Siamo in questo caso se per es. le curve  $C$  sono d'ordine  $n$ .

Consideriamo tutte le  $g_n^{n-1}$  di una curva ellittica  $C$ . Esse costituiscono gli elementi (punti) d'un ente ellittico  $C'$ , che può ritenersi come una curva nascente da  $C$  per mezzo di una nota trasformazione.

Alla serie  $g_n$  che si suppone data sulla  $C$  corrisponde un punto razionalmente dato su  $C'$ .

Al variare di  $C$ ,  $C'$  varia pure e descrive un ente algebrico a due dimensioni o superficie  $F'$ , contenente un fascio lineare di curve ellittiche  $C'$  ed una curva  $K'$  unisecante le  $C'$ .

In forza del n. 3 si può determinare su  $F'$  una seconda unisecante  $L'$ , e così si riesce a determinare sopra ogni  $C$  un'altra serie  $\bar{g}_n$  disequivalente alla data  $g_n$ , ed anzi tale che due multipli delle anzidette serie non sono equivalenti.

Tanto basta perchè sopra ogni  $C$  venga razionalmente determinata una trasformazione birazionale non ciclica

$$A' = A + g_n - \bar{g}_n,$$

e quindi perchè si ottenga una trasformazione birazionale non ciclica della superficie  $F$ .  
c. d. d.

Fisica Matematica. — *Sulla distribuzione della massa nell'interno dei pianeti.* Nota del corrisp. G. LAURICELLA.

Il metodo, comunissimo nelle questioni di Fisica-matematica, che generalmente si segue per lo studio della struttura dei pianeti, consiste nel fare alcune ipotesi, suggerite dall'osservazione e dall'intuizione, sulla loro forma e sulla distribuzione della massa nel loro interno, e nel trarre poi da tali ipotesi la maggior copia di conseguenze. Finchè queste conseguenze non contraddicono ai dati dell'osservazione, le ipotesi fatte saranno dette plausibili; mentre saranno rigettate, non appena si sarà riscontrata qualche incompatibilità. In questo modo i risultati che fin ora si hanno sulla distribuzione della massa nell'interno dei pianeti, sono quasi tutti negativi.

Tali risultati negativi, pur avendo il loro valore, non apportano sempre un vero progresso nella questione; mentre di maggiore interesse sono generalmente quei risultati, i quali stabiliscono delle condizioni analitiche necessarie e sufficienti a cui deve soddisfare la funzione densità, affinchè certi fatti, stabiliti dall'osservazione o in qualsiasi altro modo, siano verificati. Infatti qualunque sia l'ipotesi che si fa sulla variabilità della densità nell'interno dei pianeti, in armonia con le condizioni analitiche stabilite, non potrà mai aversi incompatibilità con i fatti che a queste condizioni hanno dato luogo.

Una condizione necessaria e sufficiente sulla espressione analitica della densità si ottiene facendo il  $\mathcal{A}^2$  della formola (2) [o (2)'] della mia Nota: *Sulla funzione potenziale di spazio corrispondente ad una assegnata azione esterna.* Essa pone in evidenza il contributo che la conoscenza dell'azione esterna del pianeta apporta sulla determinazione della densità.

Ora ci si può domandare: 1°) qual contributo dà sulla determinazione della densità la conoscenza del moto del pianeta, supposto rigido, attorno al proprio baricentro? 2°) qual contributo totale dà sulla determinazione della densità la conoscenza dell'azione esterna del pianeta e del suo moto attorno al baricentro?

Nella presente Nota mi propongo appunto di rispondere a queste due domande. In un primo paragrafo premetterò l'analisi relativa alla risoluzione di un particolare sistema di equazioni integrali, dal quale, come si vedrà nel secondo paragrafo, si possono far dipendere le due quistioni proposte.

§ 1.

1. Siano dati  $i$  costanti qualsiasi  $A_1, A_2, \dots, A_i$ ; e siano pure date, in un qualsiasi campo finito  $\tau$ ,  $i$  funzioni  $u_1, u_2, \dots, u_i$  non identicamente nulle,

che per semplicità supporremo finite e continue <sup>(1)</sup>. Ci proponiamo di trovare l'espressione analitica più generale di una funzione  $\varrho$ , la quale soddisfaccia al sistema di equazioni integrali di 1<sup>a</sup> specie:

$$(1) \quad \int_{\tau} u_s \varrho d\tau = A_s, \quad (s = 1, 2, \dots, i).$$

Posto:

$$\int_{\tau} u_{\sigma} u_s d\tau = v_{\sigma s},$$

$$D = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1i} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2i} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{i1} & v_{i2} & \dots & v_{ii} \end{vmatrix},$$

$$D_s = \begin{vmatrix} v_{11} \dots v_{1(s-1)} & u_1 & v_{1(s+1)} \dots v_{1i} \\ v_{21} \dots v_{2(s-1)} & u_2 & v_{2(s+1)} \dots v_{2i} \\ \dots & \dots & \dots \\ v_{i1} \dots v_{i(s-1)} & u_i & v_{i(s+1)} \dots v_{ii} \end{vmatrix},$$

si ha ovviamente:

$$\int_{\tau} D_s u_{\sigma} d\tau = \begin{cases} D & \text{per } s = \sigma, \\ 0 & \text{per } s \neq \sigma; \end{cases}$$

e quindi, supposto  $D \neq 0$ , e posto:

$$(2) \quad \varrho = \pi + \frac{1}{D} \left\{ \sum_{\sigma}^i D_{\sigma} \left( A_{\sigma} - \int_{\tau} u_{\sigma} \pi d\tau \right) \right\}$$

con  $\pi$  funzione arbitraria atta all'integrazione nel campo  $\tau$ , si verifica subito che la (2) soddisfa al sistema (1). È poi evidente che, viceversa, qualunque soluzione del sistema (1) può mettersi sotto la forma (2). Adunque, se il determinante  $D$  è diverso da zero, la soluzione generale del sistema di equazioni integrali (1) è data dall'espressione (2) di  $\varrho$ , nella quale  $\pi$  è una funzione arbitraria atta all'integrazione nel campo  $\tau$ .

2. Se  $D = 0$ , sia  $p \geq 1$  la caratteristica di  $D$ . Allora esisteranno  $i - p$  sistemi linearmente indipendenti, ed  $i - p$  solamente, di valori costanti:

$$(3) \quad \alpha_{1s}, \alpha_{2s}, \dots, \alpha_{is}, \quad [s = 1, 2, \dots, (i - p)],$$

(<sup>1</sup>) Basterebbe supporre che siano integrabili secondo Lebesgue.



nearmente indipendenti. Supponendo, per fissare le idee, che queste  $p$  funzioni siano le  $u_1, u_2, \dots, u_p$ , avremo:

$$A = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1p} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{p1} & v_{p2} & \dots & v_{pp} \end{vmatrix} \neq 0,$$

$$(6) \quad \begin{cases} u_{p+1} = a_{11} u_1 + a_{12} u_2 + \dots + a_{1p} u_p, \\ \dots \\ u_i = a_{(i-p)1} u_1 + a_{(i-p)2} u_2 + \dots + a_{(i-p)p} u_p \end{cases}$$

con  $a_{rs}$  costanti determinate.

In queste condizioni se esiste una soluzione del sistema di equazioni integrali (1), in virtù delle (6), si deve necessariamente avere:

$$(7) \quad \begin{cases} A_{p+1} = a_{11} A_1 + a_{12} A_2 + \dots + a_{1p} A_p, \\ \dots \\ A_i = a_{(i-p)1} A_1 + a_{(i-p)2} A_2 + \dots + a_{(i-p)p} A_p. \end{cases}$$

Si consideri il sistema di equazioni integrali:

$$(1') \quad \int_{\tau} \varrho u_s d\tau = A_s, \quad (s = 1, 2, \dots, p).$$

Poichè è  $A \neq 0$ , posto:

$$A_s = \begin{vmatrix} v_{11} & \dots & v_{1(s-1)} & u_1 & v_{1(s+1)} & \dots & v_{1p} \\ v_{21} & \dots & v_{2(s-1)} & u_2 & v_{2(s+1)} & \dots & v_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{p1} & \dots & v_{p(s-1)} & u_p & v_{p(s+1)} & \dots & v_{pp} \end{vmatrix},$$

la soluzione generale del sistema (1') sarà data da

$$(2') \quad \varrho = \pi + \frac{1}{A} \left\{ \sum_{\tau}^p A_\sigma \left( A_\sigma - \int_{\tau} u_\sigma \pi d\tau \right) \right\}$$

con  $\pi$  funzione arbitraria atta all'integrazione nel campo  $\tau$ .

Supposte soddisfatte le condizioni (7), in virtù delle (6), si avrà poi:

$$\begin{aligned} \int_{\tau} \varrho u_{p+t} d\tau &= a_{t1} \int_{\tau} \varrho u_1 d\tau + a_{t2} \int_{\tau} \varrho u_2 d\tau + \dots + a_{tp} \int_{\tau} \varrho u_p d\tau = \\ &= a_{t1} A_1 + a_{t2} A_2 + \dots + a_{tp} A_p = \\ &= A_{p+t}, \end{aligned}$$

( $t = 1, 2, \dots, i - p$ ).

La (2)' rappresenterà quindi la soluzione più generale del sistema di equazioni integrali (1).

Riepilogando si ha: se  $p$  è la caratteristica del determinante  $D$ ,  $p$  e  $p$  solamente delle funzioni  $u_1, u_2, \dots, u_i$  saranno linearmente indipendenti: se  $u_1, u_2, \dots, u_p$  sono le  $p$  funzioni linearmente indipendenti, se le (6) esprimono le  $u_{p+1}, u_{p+2}, \dots, u_i$  mediante le  $u_1, u_2, \dots, u_p$ ; condizione necessaria e sufficiente affinché il sistema di equazioni integrali (1) ammetta una soluzione è che le  $A_1, A_2, \dots, A_i$  soddisfacciano alle condizioni (7); se queste condizioni sono soddisfatte, la soluzione più generale del sistema (1) sarà data dall'espressione (2)' di  $q$ , nella quale  $\pi$  è una funzione arbitraria del campo  $\tau$  atta all'integrazione.

5. Ci proponiamo ora di determinare le relazioni (6), e quindi ancora le condizioni (7), nell'ipotesi sempre che  $u_1, u_2, \dots, u_p$  siano linearmente indipendenti, ossia nell'ipotesi che  $\Delta$  sia il minore simmetrico di ordine più alto che non si annulla nel determinante  $D$ .

A tal uopo si osservi che si ha, come è facile verificare,

$$(8) \quad \int_{\tau} \begin{vmatrix} v_{11} & \dots & v_{1p} & u_1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ v_{p1} & \dots & v_{pp} & u_p \\ v_{(p+t)1} & \dots & v_{(p+t)p} & u_{p+t} \end{vmatrix}^2 d\tau = v_{11} v_{22} \dots v_{pp} \begin{vmatrix} v_{11} & \dots & v_{1p} & v_{1(p+1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ v_{p1} & \dots & v_{pp} & v_{p(p+1)} \\ v_{(p+t)1} & \dots & v_{(p+t)p} & v_{(p+t)(p+1)} \end{vmatrix} = 0;$$

quindi (1), in virtù della continuità delle funzioni  $u$ , si avrà in tutto il campo  $\tau$ :

$$(6)' \quad \begin{vmatrix} v_{11} & \dots & v_{1p} & u_p \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ v_{p1} & \dots & v_{pp} & u_p \\ v_{(p+t)1} & \dots & v_{(p+t)p} & u_{p+t} \end{vmatrix} = 0.$$

Facendo variare  $t$  da 1 ad  $i - p$ , si hanno  $i - p$  equazioni, che sono appunto le equazioni (6); e quindi le condizioni (7) saranno:

$$(7)' \quad \begin{vmatrix} v_{11} & \dots & v_{1p} & A_1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ v_{p1} & \dots & v_{pp} & A_p \\ v_{(p+t)1} & \dots & v_{(p+t)p} & A_{p+t} \end{vmatrix} = 0, \quad (t = 1, 2, \dots, i - p).$$

(1) Dall'analisi che precede risulta indirettamente che se tutti i minori simmetrici del determinante  $D$  di ordine superiore a  $p$  si annullano, mentre uno almeno tra quelli di ordine  $p$  è diverso da zero, la caratteristica di  $D$  è  $p$ . Questa proposizione ha un valore pratico nei casi particolari; essa può dimostrarsi direttamente, valendosi di formule analoghe alle (8).

§ 2.

6. Passiamo ora a determinare il contributo che la conoscenza del moto del pianeta, supposto rigido, attorno al suo baricentro, dà sulla determinazione della densità, ossia la condizione analitica necessaria e sufficiente a cui deve soddisfare la densità del pianeta, affinché il suo moto rigido attorno al baricentro sia quello dato.

Prendiamo per assi  $x, y, z$ , invariabilmente collegati col pianeta, gli assi principali centrali d'inerzia; adottiamo qui senz'altro le notazioni introdotte nella mia citata Nota dei Lincei; e poniamo:

$$(9) \quad A = \int_{\tau} \xi^2 \rho \, d\tau \quad , \quad B = \int_{\tau} \eta^2 \rho \, d\tau \quad , \quad C = \int_{\tau} \zeta^2 \rho \, d\tau .$$

Osserviamo che le equazioni di Eulero ci danno le condizioni necessarie e sufficienti a cui devono soddisfare i momenti principali d'inerzia  $A, B, C$ , supposte note le componenti di rotazione del moto rigido del pianeta; e poichè esse sono lineari omogenee in  $A, B, C$ , avremo che, supposto noto il moto rigido del pianeta attorno al proprio baricentro, saranno pure noti i rapporti di  $A, B$  e  $C$  <sup>(1)</sup>.

Posto:

$$A = hC \quad , \quad B = kC ,$$

con  $h, k$  costanti dipendenti dal moto del pianeta, supposto noto, si avrà dalle (9):

$$(1)'' \quad \int_{\tau} (\xi^2 - h\zeta^2) \rho \, d\tau = 0 \quad , \quad \int_{\tau} (\eta^2 - k\zeta^2) \rho \, d\tau = 0 .$$

Condizione necessaria e sufficiente affinché il moto rigido del pianeta sia quello presupposto, è che la densità  $\rho$  del pianeta soddisfaccia simultaneamente alle equazioni integrali (1)'', le quali sono un caso particolare del sistema (1).

Osserviamo che *il determinante D corrispondente al sistema (1)'' è certamente diverso da zero*. Infatti nel caso contrario, in virtù dei risultati del § precedente, le funzioni:

$$u_1 = \xi^2 - h\zeta^2 \quad , \quad u_2 = \eta^2 - k\zeta^2 ,$$

che non sono identicamente nulle, dovrebbero essere legate da una relazione lineare omogenea a coefficienti costanti:

$$\alpha_1(\xi^2 - h\zeta^2) + \alpha_2(\eta^2 - k\zeta^2) = 0 ;$$

e ciò è impossibile, se le costanti  $\alpha_1, \alpha_2$  non sono tutte e due nulle.

(<sup>1</sup>) Escluso il caso in cui tutti i minori del 2° ordine, tratti dal determinante dei coefficienti di  $A, B, C$  nelle equazioni di Eulero, siano nulli; ossia escluso il caso in cui il moto rotatorio avviene, come si verifica facilmente, attorno ad un asse fisso nel pianeta con velocità costante. Questo caso, come è noto, non si presenta per la terra, e noi lo riterremo escluso dalle nostre considerazioni.

Applicando la formola (2), avremo per l'espressione più generale della densità  $\rho$  del pianeta, corrispondente al dato moto rigido,

$$(2)'' \quad \rho = \pi - \frac{1}{D} \left\{ D_1 \int_{\tau} u_1 \pi \, d\tau + D_2 \int_{\tau} u_2 \pi \, d\tau \right\},$$

dove  $\pi$  è una funzione arbitraria atta all'integrazione nel campo  $\tau$ , e dove  $D_1, D_2$  sono due determinanti di 2° ordine che si ottengono immediatamente dalle posizioni fatte al § 1, n. 1.

7. Supponiamo ora che, oltre al moto rigido del pianeta attorno al suo baricentro, sia nota la sua azione esterna.

Osserviamo anzitutto che, come è stato notato nell'introduzione, in virtù della conoscenza dell'azione esterna, la densità  $\rho$  deve soddisfare ad una certa condizione analitica. Per scriverla rammentiamo che nella mia citata Nota fu posto:

$$\mathcal{A}^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2},$$

$\xi, \eta, \zeta$  essendo le coordinate di un punto generico di  $\tau$  rispetto agli assi  $x, y, z$ ; e poniamo qui:

$$\mathcal{A}'^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

$x, y, z$  essendo le coordinate di un punto qualsiasi dello spazio. Allora si avrà dalle (1), (2) di detta Nota, in virtù del teorema di Poisson,

$$(10) \quad \rho(x, y, z) = - \int_{\varphi} \mathcal{A}'^2 G_2 \cdot \mathcal{A}^2 \rho \, d\tau + \mathcal{A}'^2 \int_{\varphi} \left( \frac{d\mathcal{A}^2 G_2}{dn} \nabla - \frac{dV}{dn} \mathcal{A}^2 G_2 \right) dS;$$

e se si rammenta (cfr. cit. Nota, § 2) che prestabilita l'azione esterna di una massa distribuita nel campo  $\tau$ , ciò che rimane di arbitrario circa alla densità  $\rho(x, y, z)$  è il suo  $\mathcal{A}^2$ , avremo che, qualunque sia la funzione che si pone nella formola (10) al posto di  $\mathcal{A}^2 \rho$ , la distribuzione fatta in  $\tau$  con la densità  $\rho(x, y, z)$ , data dalla (10) stessa, avrà sempre per azione esterna quella prestabilita.

È superfluo notare che qualunque funzione  $\rho(x, y, z)$ , per la quale la espressione  $\mathcal{A}^2 \rho$  sia finita ed atta all'integrazione nel campo  $\tau$ , può sempre esprimersi mediante la formola (10).

8. Volendo ora considerare il contributo complessivo sulla determinazione della densità del pianeta, dovuto alla conoscenza dell'azione esterna del pianeta e del suo moto rigido attorno al baricentro, dovremo esaminare dapprima se, avendo tenuto conto dell'azione esterna, la conoscenza di tale moto rigido apporta effettivamente un ulteriore contributo.



Per questo rammenteremo intanto che, come per la prima volta fu stabilito esattamente dal prof. Pizzetti (1), nota l'azione esterna di un pianeta, sono determinate le differenze fra i momenti principali d'inerzia del pianeta stesso. Allora, poichè per ipotesi è noto ancora il moto rigido del pianeta attorno al suo baricentro, facendo uso delle equazioni di Eulero, risulteranno determinati i tre momenti principali d'inerzia A, B, C.

Osserviamo che basta qui tener conto della conoscenza di uno solo dei tre momenti principali d'inerzia; infatti se per es. si suppone noto A, gli altri due B e C si potranno determinare mediante le suddette differenze, e quindi, in virtù del teorema di Pizzetti, mediante l'azione esterna del pianeta.

Ora si rammenti che, come fu dimostrato nella mia citata Nota (§ 6), condizione necessaria e sufficiente affinchè l'integrale

$$\int_{\tau} \rho U d\tau$$

sia invariante rispetto a  $\mathcal{A}^2 \rho$ , è che la funzione U sia armonica; sicchè, essendo  $\mathcal{A}^2 \xi^2 = 2$ , avremo che nessuno dei momenti principali d'inerzia è pienamente determinato dalla sola conoscenza dell'azione esterna del pianeta; e per conseguenza la ulteriore conoscenza dei momenti principali d'inerzia del pianeta, ossia *l'ulteriore conoscenza del moto rigido del pianeta attorno al suo baricentro deve dare un nuovo contributo sulla determinazione della densità  $\rho$ .*

9. Per la determinazione di questo nuovo contributo basterà, come si è già osservato, tenere conto della conoscenza di uno solo dei momenti principali d'inerzia, ad es. di A, e indi fare uso dell'espressione analitica di A, che si ottiene sostituendo nella prima delle (9) al posto di  $\rho$  il secondo membro della (10). Noi però qui ci varremo dell'espressione equivalente più semplice, che si ottiene dalla formola generale (9) della mia citata Nota, facendo  $U = \xi^2$ . In questo modo si avrà:

$$(11) \quad A = \int_{\tau} \rho \xi^2 d\tau = \int_{\tau} (W - W_1) \cdot \mathcal{A}^2 \rho \cdot d\tau + \\ + \int_{\varphi} \left( V \frac{d\mathcal{A}^2 W_1}{dn} - \mathcal{A}^2 W_1 \frac{dV}{dn} \right) dS,$$

dove

$$W(x, y, z) = - \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} \frac{\xi^2}{r} d\tau,$$

e dove  $W_1$  ha un significato che qui è superfluo richiamare; sicchè posto:

$$A_1 = A - \int_{\varphi} \left( V \frac{d\mathcal{A}^2 W_1}{dn} - \mathcal{A}^2 W_1 \frac{dV}{dn} \right) dS,$$

(1) *Intorno alle possibili distribuzioni della massa nell'interno della Terra* (Annali di matematica, tom. XVII, ser. II, pag. 233). Cfr. mia cit. Nota, §§ 4, 6).

avremo per  $\Delta^2 \varrho$  la seguente equazione integrale:

$$(1)''' \quad \int_{\tau} (W - W_1) \Delta^2 \varrho \, d\tau = A_1$$

con  $W - W_1$  funzione nota e  $A_1$  costante pure nota.

Osserviamo che la funzione  $W - W_1$  non può essere identicamente nulla nel campo  $\tau$ ; perchè altrimenti (cfr. mia cit. Nota, pag. 105) si dovrebbe avere:

$$\Delta^2 \xi^2 = 0,$$

che è un'uguaglianza assurda <sup>(1)</sup>. Dalla (1)''' si avrà quindi, in virtù dei risultati del § 1, che l'espressione più generale di  $\Delta^2 \varrho$  è data dalla formola:

$$\Delta^2 \varrho = \pi + \frac{W - W_1}{\int_{\tau} (W - W_1)^2 \, d\tau} \left\{ A_1 - \int_{\tau} (W - W_1) \pi \, d\tau \right\}$$

con  $\pi$  funzione arbitraria atta all'integrazione nel campo  $\tau$ .

Sostituendo questa espressione di  $\Delta^2 \varrho$  nella formola (10), avremo la espressione più generale della densità  $\varrho(x, y, z)$  corrispondente alla data azione esterna e al dato moto rigido del pianeta.

OSSERVAZIONE. — L'espressione, che così si ottiene, di  $\varrho(x, y, z)$  contiene la funzione arbitraria  $\pi$ ; della quale bisognerà valersi per determinare nuovi contributi, corrispondenti a nuovi eventuali dati.

S'intende che in certi casi può essere più conveniente scegliere una via diversa. Così ad es., se si suppone che, oltre all'azione esterna e al moto rigido attorno al baricentro, sia nota nei punti della superficie  $S$  del pianeta, la densità e la sua derivata normale sarà più semplice valersi delle formole contenute nei §§ 7, 8 e 9 della mia citata Nota, ed operare sul  $\Delta^6 \varrho$ , come si è operato sul  $\Delta^2 \varrho$  nei nn. 8 e 9 della presenta Nota.

**Meccanica.** — *Sulla risoluzione delle equazioni integro-differenziali dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti in superficie.* Nota del Corrisp. G. LAURICELLA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

<sup>(1)</sup> Di qui risulta nuovamente che l'ulteriore conoscenza del moto rigido del pianeta attorno al suo baricentro deve dare un nuovo contributo sulla determinazione della densità.

**Cristallografia.** — *La legge di Haüy nei cristalli solidi, fluenti e liquidi.* Nota del Corrisp. C. VIOLA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Meccanica.** — *Sulla teoria della gravitazione.* Nota di MAX ABRAHAM, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Alle dieci componenti del tensore gravitazionale assegniamo i valori seguenti:

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_x = \frac{1}{4\pi\gamma} \left\{ - \left( \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right)^2 + \psi \right\}, \quad Y_y = \frac{1}{4\pi\gamma} \left\{ - \left( \frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)^2 + \psi \right\}, \\ Z_z = \frac{1}{4\pi\gamma} \left\{ - \left( \frac{\partial\Phi}{\partial z} \right)^2 + \psi \right\}, \\ X_y = Y_x = - \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial\Phi}{\partial x} \frac{\partial\Phi}{\partial y}, \quad Y_z = Z_y = - \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial\Phi}{\partial y} \frac{\partial\Phi}{\partial z}, \\ Z_x = X_z = - \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial\Phi}{\partial z} \frac{\partial\Phi}{\partial x}; \end{array} \right.$$

$$(10a) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_u = U_x = - \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial\Phi}{\partial u} \frac{\partial\Phi}{\partial x}, \quad Y_u = U_y = - \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial\Phi}{\partial u} \frac{\partial\Phi}{\partial y}, \\ Z_u = U_z = - \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial\Phi}{\partial u} \frac{\partial\Phi}{\partial z}; \end{array} \right.$$

$$(10b) \quad U_u = \frac{1}{4\pi\gamma} \left\{ - \left( \frac{\partial\Phi}{\partial u} \right)^2 + \psi \right\}.$$

Essendo  $\Phi$  e

$$(10c) \quad \psi = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Phi}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Phi}{\partial u} \right)^2 \right\}$$

scalari quattrodimensionali, le dieci componenti (10), (10a), (10b) si trasformano come i quadrati e prodotti delle coordinate  $x, y, z, u$ , cioè come

componenti di un tensore quattordimensionale. Da esse derivano le componenti della *forza motrice* relativa all'unità di volume:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu F_x = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} + \frac{\partial X_u}{\partial u}, \\ \nu F_y = \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} + \frac{\partial Y_u}{\partial u}, \\ \nu F_z = \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} + \frac{\partial Z_u}{\partial u}, \\ \nu F_u = \frac{\partial U_x}{\partial x} + \frac{\partial U_y}{\partial y} + \frac{\partial U_z}{\partial z} + \frac{\partial U_u}{\partial u}. \end{array} \right.$$

Introducendo le espressioni delle dieci componenti del tensore gravitazionale, e tenendo conto della (1), si giunge all'espressione della forza motrice:

$$(12) \quad \nu F = - \nu \text{Grad } \Phi$$

identica alla (2).

Interpretiamo le espressioni assegnate alle componenti del tensore gravitazionale. Le sei prime componenti (10) del tensore danno le « *tensioni fittizie* »; nel campo di gravità stazionario; le *tensioni normali* sono:

$$(12a) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_x = \frac{1}{8\pi\gamma} \left\{ - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)^2 \right\}, \\ Y_y = \frac{1}{8\pi\gamma} \left\{ \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)^2 \right\}, \\ Z_z = \frac{1}{8\pi\gamma} \left\{ \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)^2 - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)^2 \right\}, \end{array} \right.$$

e le *tensioni tangenziali*

$$(12a) \quad X_y = Y_x = - \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad Y_z = Z_y = - \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial \Phi}{\partial y} \frac{\partial \Phi}{\partial z}, \\ Z_x = X_z = - \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \frac{\partial \Phi}{\partial x}.$$

Esse corrispondono ad una *pressione lungo le linee di forza*, ed a *trazioni normali a queste linee*, entrambe *proporzionali al quadrato della forza motrice F*, e, per un campo stazionario, *eguali alla densità dell'energia* (v. 13). Per un campo variabile col tempo bisogna sottrarre dalle tensioni normali (12a) la pressione idrostatica:

$$(12c) \quad p = \frac{1}{8\pi\gamma} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)^2.$$

La densità dell'energia è data da:

$$(13) \quad \epsilon = U_u = \frac{1}{8\pi\gamma} \left\{ \left( \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Phi}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial\Phi}{\partial t} \right)^2 \right\}.$$

Essa risulta essenzialmente positiva e, per campi stazionari, proporzionale al quadrato della forza motrice  $F$ .

La corrente di energia ha le componenti <sup>(1)</sup>:

$$S_x = ic U_x \quad , \quad S_y = ic U_y \quad , \quad S_z = ic U_z \quad ,$$

di modo che si ottiene dalle (10a)

$$(14) \quad S = - \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial\Phi}{\partial t} \text{Grad } \Phi = \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{\partial\Phi}{\partial t} F,$$

vale a dire: *La corrente dell'energia ha la direzione della forza motrice del campo; il suo valore è proporzionale, tanto al valore della forza, quanto all'incremento, che il potenziale subisce col tempo.*

Moltiplicando l'ultima delle (11) per  $-ic$ , essa si scrive <sup>(1)</sup>

$$(14a) \quad -icv F_u = -\text{div } S - \frac{\partial\epsilon}{\partial t}.$$

Quindi

$$(14b) \quad -icv F_u = icv \frac{\partial\Phi}{\partial u} = v \frac{\partial\Phi}{\partial t}$$

sarà l'energia, la quale, nell'unità di spazio e tempo, viene trasmessa dal campo alla materia.

Siccome poi, come risulta dalle tre prime delle (11),

$$\frac{i}{c} X_u \quad , \quad \frac{i}{c} Y_u \quad , \quad \frac{i}{c} Z_u$$

sono le componenti dell'impulso unitario (I) del campo gravitazionale, dalla (10a) segue <sup>(1)</sup>:

$$(15) \quad I = \frac{1}{c^2} S = \frac{1}{4\pi\gamma c^2} \frac{\partial\Phi}{\partial t} F.$$

La simmetria del tensore quattrodimensionale importa questa relazione generale tra la corrente dell'energia e l'impulso unitario <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Qui la velocità della luce è considerata come costante, trascurando l'influenza suindicata del potenziale.

<sup>(2)</sup> Il postulato, che non soltanto l'impulso elettromagnetico, ma anche l'impulso meccanico unitario di un campo sia sempre eguale al flusso corrispondente dell'energia, diviso per il quadrato di  $c$ , fu enunciata dal Planck, *Physikalische Zeitschrift*, 9 (1908), pag. 828.

Matematica. — *Sulle condizioni sufficienti per il minimo nel calcolo delle variazioni. (Gli integrali sotto forma parametrica).*

Nota IV di EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

4. Per dimostrare il teorema enunciato al num. 1 della Nota III (1) cominciamo col calcolare la variazione totale di I quando si passa da  $\mathfrak{C}$  a  $\mathfrak{C}'$ .

Indichiamo con  $\overset{\circ}{F}, \overset{\circ}{F}_1 \dots$  i valori di  $F, F_1 \dots$  quando per  $x, y, x', y'$  si ponga  $\overset{\circ}{x}, \overset{\circ}{y}, \overset{\circ}{x}', \overset{\circ}{y}'$ : saranno queste funzioni di  $s$ . Avremo:

$$\begin{aligned}
 \Delta I &= \int_0^\tau F(xy; x'y') dt - \int_0^\sigma \overset{\circ}{F} ds = \\
 &= \int_0^\tau [F(xy; x'y') - \overset{\circ}{F}s'] dt = \text{(*)} \\
 (21) \quad &= \int_0^\tau \mathcal{E}(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}'; x'y') dt + \int_0^\tau [F(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}') - \overset{\circ}{F}] s' dt + \\
 &\quad + \int_0^\tau [(x' - \overset{\circ}{x}'s') F'_{x'}(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}') + (y' - \overset{\circ}{y}'s') F'_{y'}(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}')] dt
 \end{aligned}$$

poichè per le note proprietà di omogeneità di  $F$  è

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}'; x'y') &= x' [F'_{x'}(xy; x'y') - F'_{x'}(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}')] + \\
 &\quad + y' [F'_{y'}(xy; x'y') - F'_{y'}(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}')] = \\
 &= F(xy; x'y') - F(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}') s' - (x' - \overset{\circ}{x}'s') F'_{x'}(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}') - \\
 &\quad - (y' - \overset{\circ}{y}'s') F'_{y'}(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}').
 \end{aligned}$$

Sviluppriamo mediante la formula di Taylor la differenza contenuta nel secondo integrale dell'ultimo membro di (21): da (5) si avrà

$$\begin{aligned}
 (22) \quad &\int_0^\tau [F(xy; \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}') - \overset{\circ}{F}] s' dt = \int_0^\tau \omega (\overset{\circ}{F}'_x \overset{\circ}{y}' - \overset{\circ}{F}'_y \overset{\circ}{x}') s' dt + \\
 &+ \frac{1}{2!} \int_0^\tau \omega^2 [\overset{\circ}{F}''_{x^2} \overset{\circ}{y}'^2 - 2 \overset{\circ}{F}''_{xy} \overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}' + \overset{\circ}{F}''_{y^2} \overset{\circ}{x}'^2] s' dt + \frac{1}{3!} \int_0^\tau \omega^3 \mathcal{L}' s' dt
 \end{aligned}$$

dove  $\mathcal{L}'$  è un polinomio in  $\overset{\circ}{x}'\overset{\circ}{y}'$ , i cui coefficienti sono valori delle derivate

(1) Questi Rendiconti, pag. 541. In questa Nota per maggiore comodità la numerazione dei n. e delle formule continua quella della Nota precedente.

(2) In questo e negli integrali che seguono quando la variabile di integrazione è  $t$  si sottintende che nelle funzioni di  $s$  si pone per  $s$  la  $s(t)$  definita nel n. 2. Si noti ancora che generalmente la formula del cambiamento delle variabili negli integrali si enuncia nell'ipotesi che il cambiamento di variabile sia invertibile: però almeno per scrivere l'uguaglianza che qui ci bisogna  $\int_0^{\tau_0} \overset{\circ}{F}(s) ds = \int_0^{\tau_0} \overset{\circ}{F}(s(t)) s' dt$ , tale ipotesi non è necessaria; cfr. ad es. Baire, *Leçons sur les théories générales de l'analyse*, vol. I, pag. 82.

terze di  $F$  calcolati per i valori  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{x}', \bar{y}'$ , dove  $\bar{x}, \bar{y}$  rappresentano convenienti valori intermedi tra  $\hat{x}, \hat{y}$  e  $x, y$ : sarà dunque  $|\lambda'| < 8M$ . Ma  $\hat{C}$  è un estremales: quindi  $\hat{F}'_x s' = \frac{d}{dt} \hat{F}'_{x'}$ ;  $\hat{F}'_y s' = \frac{d}{dt} \hat{F}'_{y'}$ : onde

$$\begin{aligned} \int_0^\tau \omega [\hat{F}'_x \hat{y}' - \hat{F}'_y \hat{x}'] s' dt &= \int_0^\tau \omega \left[ \frac{d\hat{F}'_{x'}}{dt} \hat{y}' - \frac{d\hat{F}'_{y'}}{dt} \hat{x}' \right] dt = \\ &= - \int_0^\tau \{ \hat{F}'_{x'} (\omega \hat{y}' + \omega \hat{y}'' s') - \hat{F}'_{y'} (\omega \hat{x}' + \omega \hat{x}'' s') \} dt. \end{aligned}$$

Per (6) questo integrale coincide coll'ultimo integrale di (21), colla sola differenza che in  $F'_{x'}, F'_{y'}$  a  $xy$  sono sostituiti  $\hat{x}\hat{y}$ . Segue che

$$\begin{aligned} \int_0^\tau \omega [\hat{F}'_x \hat{y}' - \hat{F}'_y \hat{x}'] s' dt + \\ + \int_0^\tau \{ (x' - \hat{x}' s') F'_{x'}(xy; \hat{x}' \hat{y}') + (y' - \hat{y}' s') F'_{y'}(xy; \hat{x}' \hat{y}') \} dt = \\ = \int_0^\tau \{ (\omega \hat{y}' + \omega \hat{y}'' s') (F'_{x'}(xy; \hat{x}' \hat{y}') - \hat{F}'_{x'}) - \\ - (\omega \hat{x}' + \omega \hat{x}'' s') (F'_{y'}(xy; \hat{x}' \hat{y}') - \hat{F}'_{y'}) \} dt = \\ = \int_0^\tau \omega \omega' [\hat{F}''_{x'x} \hat{y}'^2 - (\hat{F}''_{x'y} + \hat{F}''_{y'x}) \hat{x}' \hat{y}' + \hat{F}''_{y'y} \hat{x}'^2] dt + \\ + \int_0^\tau \omega^2 [\hat{F}''_{x'x} \hat{y}' \hat{y}'' - \hat{F}''_{x'y} \hat{x}' \hat{y}'' - \hat{F}''_{xy} \hat{x}'' \hat{y}' + \hat{F}''_{y'y} \hat{x}' \hat{x}''] s' dt + \\ + \frac{1}{2!} \int_0^\tau [\omega' \omega^2 \lambda'' + \omega^3 k s' \lambda'''] dt, \end{aligned}$$

dove  $\lambda''$  e  $\lambda'''$  sono espressioni analoghe a  $\lambda'$ , e cioè polinomi di 3° grado in  $\hat{x}' \hat{y}'$ , per cui si verifica ancora che  $|\lambda'| < 8M, |\lambda''| < 8M$ . Integriamo per parti il primo integrale dell'ultimo membro di questa relazione e ricordiamo (22), avremo subito:

$$\begin{aligned} \int_0^\tau (F(xy; \hat{x}' \hat{y}') - \hat{F}) s' dt + \\ + \int_0^\tau \{ (x' - \hat{x}' s') F'_{x'}(xy; \hat{x}' \hat{y}') + (y' - \hat{y}' s') F'_{y'}(xy; \hat{x}' \hat{y}') \} dt = \\ = \frac{1}{2} \int_0^\tau \omega^2 \left\{ \left( \hat{F}''_{x^2} - \frac{d\hat{F}''_{x'x}}{ds} \right) \hat{y}'^2 - \left( 2\hat{F}''_{xy} - \frac{d(\hat{F}''_{x'y} + \hat{F}''_{y'x})}{ds} \right) \hat{x}' \hat{y}' + \right. \\ \left. + \left( \hat{F}''_{y^2} - \frac{d\hat{F}''_{y'x}}{ds} \right) \hat{x}'^2 - \left( \hat{F}''_{x'y} - \hat{F}''_{y'x} \right) k \right\} s' dt + \\ + \frac{1}{3!} \int_0^\tau \omega^2 [3\omega' \lambda'' + s' \omega (\lambda' + 3\lambda''' k)] dt. \end{aligned}$$

Rammentiamo il valore di  $F_2$  <sup>(1)</sup> e le limitazioni sopra ottenute per  $\lambda'$ ,  $\lambda''$ ,  $\lambda'''$ : otterremo subito, sostituendo in (21)

$$\Delta I = \int_0^\tau \mathcal{E}(xy; \overset{\circ}{x}'y'; x'y') dt + \frac{1}{2} \int_0^\tau \omega^2 \overset{\circ}{F}_2 s' dt + \frac{1}{3!} \int_0^\tau \omega^2 (\lambda_1 \omega + \lambda_2 \omega') dt,$$

dove  $\lambda_1 = s'(\lambda' + 3\lambda'''k)$ ,  $\lambda_2 = 3\lambda''$  sono funzioni di  $t$  tali che

$$(23) \quad |\lambda_1| < 16M(1 + 3x), \quad |\lambda_2| < 24M.$$

Sostituendo nella formula precedente la (19), si ha

$$\Delta I = \int_0^\tau \left\{ \frac{1}{2} (\overset{\circ}{F}_1 \omega'^2 + \overset{\circ}{F}_2 \omega^2 s') + (\lambda_5 \omega + \lambda_3 \omega') \omega'^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{3!} (\lambda_1 \omega + \lambda_2 \omega') \omega^2 + \lambda_4 (1 - (1 + k\omega) s') \right\} dt.$$

Essendo  $\lambda_3$  e  $\lambda_4$  discontinue gli integrali si intenderanno qui nel senso di Lebesgue. Inoltre essendo  $\lambda_4 = 0$  in  $\chi$ , l'integrale relativo all'ultimo termine potrebbe estendersi a  $\chi_1$  soltanto.

5. Ciò posto si introduca l'ipotesi 3<sup>a</sup>: e sia  $u(s)$  una soluzione di

$$(24) \quad \frac{d}{ds} (\overset{\circ}{F}_1 u') - \overset{\circ}{F}_2 u = 0$$

finita, di classe  $C''$  e  $\neq 0$  in  $(0, \sigma)$ . Supponiamo precisamente

$$(25) \quad 0 < m_1 \leq u \leq m_2 \quad |u'| \leq m_3.$$

Poniamo

$$(26) \quad \omega(t) = p(t) u(s(t));$$

$p(t)$  si annullerà per  $t = 0$  e  $t = \tau$ . Sarà inoltre per (8), (8)<sup>bis</sup> e (25), e ricordando che si suppone  $|\omega| < r$  con  $r < 1$ ,

$$(27) \quad |p| < \frac{r}{m_1}, \quad |p'| = \left| \frac{\omega' - pu's'}{u} \right| < \frac{m_1 + 2m_3}{m_1^2}.$$

Inoltre ricordando che in  $\chi$  è  $s' > 0$ , sarà per (11)

$$\int_0^\tau p'^2 u^2 dt \geq \int_\chi p'^2 u^2 dt = \int_\chi (\omega'^2 - p^2 u'^2 s'^2 - 2pp'uu's') dt = \\ = \int_\chi [(1 + (1 + k\omega)s')(1 - (1 + k\omega)s') - (p^2 u^2 s' + 2pp'uu's')] dt \geq \\ (28) \quad \geq \int_\chi [1 - s'(1 + k\omega + p^2 u'^2 s' + 2pp'uu')] dt \geq \\ \geq \int_\chi [1 - s'(1 + Hr)] dt = \chi - (1 + Hr) \int_\chi s' dt$$

(<sup>1</sup>) Cfr. ad es. Kneser Lehrbuch der Variationsrechnung, pag. 92.



dove per (8)<sup>bis</sup> e (26) si pone

$$H = \kappa + 2 \frac{m_3^2}{m_1^2} + 2 \frac{m_1 + 2m_2}{m_1^2} m_3;$$

il numero H dipende quindi da  $\kappa, m_1, m_2, m_3$  soltanto.

Trasformiamo ancora d'altra parte l'espressione  $\Delta I$  mediante la posizione (26): per essa e per (24) avremo

$$\int_0^\tau \overset{\circ}{F}_2 \omega^2 s' dt = \int_0^\tau p^2 u \frac{d}{dt} (\overset{\circ}{F}_1 u') dt = - \int_0^\tau \overset{\circ}{F}_1 u' \frac{d}{dt} (p^2 u) dt$$

onde

$$(29) \quad \int_0^\tau (\overset{\circ}{F}_1 \omega'^2 + \overset{\circ}{F}_2 \omega^2 s') dt = \int_0^\tau \overset{\circ}{F}_1 p'^2 u^2 dt + \\ + \int_0^\tau \overset{\circ}{F}_1 p u' (p u' s' + 2 p' u) (s' - 1) dt.$$

Osserviamo ancora che si può scrivere

$$(30) \quad \overset{\circ}{F}_1 (1 - s') = \lambda_6 \omega' + \lambda_7 \omega + \lambda_8 (1 - (1 + k\omega) s')$$

dove

$$(31) \quad |\lambda_6| < M, \quad |\lambda_7| < 2M\kappa, \\ \lambda_8 = 0 \quad \text{in } \chi, \quad |\lambda_8| < M \quad \text{in } \chi_1.$$

Basta porre infatti

$$\lambda_6 = \overset{\circ}{F}_1 \frac{1 - (1 + k\omega) s'}{\omega'} = \overset{\circ}{F}_1 \frac{\omega'}{1 + (1 + k\omega) s'}, \quad \lambda_7 = \overset{\circ}{F}_1 k s', \quad \lambda_8 = 0 \quad \text{in } \chi$$

$$\lambda_6 = 0, \quad \lambda_7 = \overset{\circ}{F}_1 k s', \quad \lambda_8 = \overset{\circ}{F}_1 \quad \text{in } \chi_1.$$

Sostituendo (29) e (30) nell'espressione trovata di  $\Delta I$ , avremo

$$(32) \quad \Delta I = \int_0^\tau \left[ \frac{1}{2} \overset{\circ}{F}_1 + \lambda_5 \omega + \lambda_3 \omega' \right] p'^2 u^2 dt + \\ + \int_0^\tau \left\{ \frac{1}{3!} (\lambda_1 \omega + \lambda_2 \omega') \omega^2 + \left[ (\lambda_5 s' - \frac{1}{2} \lambda_7) \omega + \right. \right. \\ \left. \left. + (\lambda_3 s' - \frac{1}{2} \lambda_6) \omega' \right] p u' [p u' s' + 2 p' u] \right\} dt + \\ + \int_{\chi_1} \left[ \lambda_4 - \frac{1}{2} \lambda_3 p u' (p u' s' + 2 p' u) \right] (1 - (1 + k\omega) s') dt = \\ = J_1 + J_2 + J_3.$$

Valutiamo questi 3 integrali. Per (20) si ha

$$J_1 \geq \frac{\mu_1}{2} \int_0^\tau p'^2 u^2 dt,$$

onde per (25) e (28) sarà in particolare

$$(33)_1 \quad J_1 \geq \frac{\mu_1}{2} H_1 \int_0^\tau p'^2 dt$$

$$(33)_2 \quad J_1 \geq \frac{\mu_1}{2} \chi - \frac{\mu_1}{2} (1 + Hr) \int_\chi s' dt \geq \frac{\mu_1}{2} \chi - \frac{\mu_1}{2} \int_\chi s' dt - H_2 r \chi,$$

$H_1 = m_1^2$ ,  $H_2 = 2H$  essendo costanti positive indipendenti da  $r$  e  $\tau$  e dipendenti solo da  $M, \mu_1, \kappa, m_1, m_2, m_3$ . L'integrale  $J_2$  è la somma di tanti integrali, i cui integrandi contengono un fattore limitato, in virtù delle disuguaglianze (15), (18), (23), (31), in funzione di  $M, \mu_1, \kappa, m_1, m_2, m_3$  soltanto ed un fattore di uno dei tipi  $p^2, p^2 p', pp'^2$ . Ma  $p$  annullandosi in 0 e  $\tau$  è

$$\int_0^\tau p^2 dt \leq \frac{\tau^2}{\pi^2} \int_0^\tau p'^2 d\tau \quad \int_0^\tau |pp'| d\tau \leq \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\tau^2}{\pi^2}\right) \int_0^\tau p'^2 dt;$$

onde per  $J_2$  sarà

$$(34)_1 \quad |J_2| \leq (H_3 \tau^2 + H_4) r \int_0^\tau p'^2 d\tau;$$

$H_3, H_4$  essendo costanti del solito tipo. Del resto per (27) si vede direttamente che si ha pure

$$(34)_2 \quad |J_2| < H_5 r \tau,$$

$H_5$  essendo del solito tipo. Infine osservando che valgono ancora le (16), (31) sarà

$$J_3 \geq \left(\frac{\mu_1}{2} - H_6 r\right) \int_{\chi_1} [1 - (1 + k\omega) s'] dt;$$

onde se  $r < \frac{\mu_1}{2H_6}$ , sarà

$$(35)_1 \quad J_3 > 0,$$

e più precisamente in  $\chi_1$  avendosi  $-2 \leq s' < 0$ , sarà

$$(35)_2 \quad J_3 \geq \left(\frac{\mu_1}{2} - H_6 r\right) \left[ \chi_1 - (1 + \kappa r) \int_{\chi_1} s' dt \right] \geq \geq \frac{\mu_1}{2} \left( \chi_1 - \int_{\chi_1} s' dt \right) - H_7 r \chi_1;$$

$H_6, H_7$ , essendo costanti del solito tipo.

Ciò posto, distinguiamo due casi secondo che  $\tau \leq 2\sigma$  o  $\tau > 2\sigma$ .

1° Caso:  $\tau \leq 2\sigma$ . Per (33)<sub>1</sub>, (34)<sub>1</sub>, (35)<sub>1</sub> si avrà:

$$(36)_1 \quad \Delta I > \left[ \frac{H_1 \mu_1}{2} - (4\sigma^2 H_3 + H_4) r \right] \int_0^\tau p'^2 d\tau$$

onde basta imporre ancora ad  $r$  di essere  $< \frac{H_1 \mu_1}{2(4\sigma^2 H_3 + H_4)}$  perchè sia  $\Delta I > 0$ .

2° Caso:  $\tau > 2\sigma$ . Si applichino le (33)<sub>2</sub>, (34)<sub>2</sub>, (35)<sub>2</sub> e si osservi che  $\int_{\chi} s' dt + \int_{\chi_1} s' dt = \int_0^\tau s' dt = \sigma$ , e che  $\chi + \chi_1 = \tau$ : si avrà

$$(36)_2 \quad \Delta I \geq \frac{\mu_1}{2} (\tau - \sigma) - (H_2 \chi + H_7 \chi_1 + H_5 \tau) r \geq \\ \geq \left[ \frac{\mu_1}{4} - (H_2 + H_7 + H_5) r \right] \tau,$$

onde basta prendere  $r < \frac{\mu_1}{4(H_2 + H_7 + H_5)}$  perchè sia  $\Delta I > 0$ .

Riassumendo, basterà quindi supporre che  $r$  sia minore del più piccolo dei numeri  $1, \frac{1}{2\alpha} H_1, \frac{\mu_1}{2H_6}, \frac{\mu_1}{2(4\sigma^2 H_3 + H_4)}, \frac{\mu_1}{4(H_2 + H_7 + H_5)}$ , perchè  $\zeta$  dia il minimo rispetto a tutte le curve passanti per  $P_1$  e  $P_2$  per cui  $|\omega| < r$ .  
c. d. d.

OSSERVAZIONE. — È chiaro anche qui come nella Nota seconda che le formule (36)<sub>1</sub>, (36)<sub>2</sub> contengono non solo il teorema da noi enunciato, ma anche il teorema di Osgood.

ERRATA CORRIGE alla Nota I:

pag. 427 riga terza dal basso —  $\eta' f'_y(x \overset{\circ}{y} \overset{\circ}{y}')$  leggi —  $\eta' f'_y(x \overset{\circ}{y} \overset{\circ}{y}')$   
pag. 431 ultima riga della Nota  $\Delta I \leq 0$  "  $\Delta I \geq 0$ .

**Meccanica.** — *Sul teorema di Whittaker.* Nota di A. SIGNORINI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

In un lavoro attualmente in corso di stampa, dal titolo: *Esistenza di un'estremale chiusa dentro un contorno di Whittaker* <sup>(1)</sup>, ho dimostrato un teorema del calcolo delle variazioni <sup>(2)</sup> in base al quale resta perfettamente giustificato il ben noto criterio di Whittaker <sup>(3)</sup> per la ricerca di orbite periodiche. Sulla validità di tale criterio si poteva avere qualche dubbio, nel ragionamento addotto dal Whittaker per giustificarlo essendo ammessa *a priori* l'esistenza di un minimo assoluto per una funzione continua d'infinite variabili.

In questa Nota espongo la dimostrazione del teorema di Whittaker che è implicitamente contenuta nel lavoro sopra ricordato, tralasciando tutti quei particolari della dicitura e del ragionamento che servono soltanto a renderla perfettamente rigorosa. Resterà così posto bene in evidenza il metodo cui è informata tale dimostrazione, e questo può avere qualche interesse, il metodo stesso prestandosi bene anche ad altre applicazioni.

Consideriamo in un piano  $(x, y)$  il movimento di un punto sotto l'azione di una forza conservativa derivante da un potenziale  $V(x, y)$ . Le traiettorie di un tale sistema dinamico per le quali sia  $h$  il valore della costante dell'energia, coincideranno colle estremali dell'integrale che misura « l'azione delle forze impresse »

$$\alpha = \int \{ h - V(x, y) \}^{\frac{1}{2}} \{ (dx)^2 + (dy)^2 \}^{\frac{1}{2}},$$

di modo che una curva ordinaria del piano  $(x, y)$  chiusa e senza punti angolosi ci fornirà un'orbita periodica di tale sistema dinamico per la quale

<sup>(1)</sup> Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, Tomo XXXIII.

<sup>(2)</sup> Il mio lavoro era completamente redatto quando nei « Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo » (Tomo XXXII, fasc. 3°) è comparsa una Memoria del prof. L. Tonelli, nella quale l'A. perviene a risultati sostanzialmente identici a quelli a cui sono arrivato io nel lavoro in questione. Nondimeno non credo del tutto priva d'interesse la pubblicazione di tale lavoro e della presente Nota, perchè il metodo di cui mi sono servito è del tutto differente dal metodo delle « successioni minimizzanti » di cui si è servito il prof. Tonelli, e non è, come quello, perfettamente comprensibile altro che a chi abbia familiari molte delle più delicate questioni di analisi.

<sup>(3)</sup> Monthly Notices R. A. S., LXII, pag. 186.

sia  $h$  il valore della costante dell'energia, allora e allora soltanto che sia un'estremale chiusa dell'integrale  $\mathcal{A}$ .

Dati due punti  $P, Q$  del piano  $(x, y)$ , tutte le volte che essi siano stati scelti sufficientemente vicini in base a ben noti teoremi relativi ai problemi di calcolo delle variazioni definiti, potrà affermarsi che esiste un'estremale di  $\mathcal{A}$  che congiunge i punti  $P, Q$ , differisce poco dal segmento  $\overline{PQ}$ , e fornisce per l'integrale  $\mathcal{A}$  un valore minore di quello che per l'integrale stesso è fornito da una qualunque altra curva ordinaria del piano  $(xy)$  congiungenti i punti  $P, Q$ .

Nel seguito chiameremo tale estremale il *segmento estremale* che unisce i punti  $P, Q$ ; diremo poi che un'area  $A$  del piano  $(x, y)$  è limitata da un *contorno di Whittaker* relativo all'integrale  $\mathcal{A}$ , quando accada che il segmento estremale che unisce due punti molto vicini del contorno di  $A$  appartenga sempre interamente ad  $A$ .

Colle denominazioni introdotte, all'enunciato del teorema di Whittaker si può dare, senza diminuirne affatto la generalità, la forma seguente:

*Se un'area  $A$  del piano  $(x, y)$ , limitata da un contorno di Whittaker relativo all'integrale*

$$\mathcal{A} = \int \{h - V(x, y)\}^{\frac{1}{2}} \{(dx)^2 + (dy)^2\}^{\frac{1}{2}},$$

*è moltiplicamente connessa (e quindi contiene circuiti non riducibili per deformazione continua ad un punto), esiste sempre tra questi circuiti un'orbita periodica del sistema dinamico considerato per la quale il valore della costante dell'energia è  $h$ , cioè un'estremale chiusa di  $\mathcal{A}$ .*

Prima di passare alla dimostrazione di questo teorema, osserveremo che la condizione che l'area  $A$  sia circondata da un contorno di Whittaker porta di conseguenza che il segmento estremale determinato da due punti molto prossimi appartenenti ad  $A$  appartiene interamente ad  $A$  anche se i due punti in questione non giacciono ambedue sul contorno di  $A$ . Infatti — potendosi dimostrare che una parte qualunque di un segmento estremale è ancora un segmento estremale — l'ipotesi contraria costringerebbe ad ammettere che è possibile trovare sul contorno di  $A$  due punti vicinissimi, congiungibili mediante un segmento estremale non appartenente interamente ad  $A$ .

Immaginiamo l'area  $A$  decomposta, mediante un doppio sistema  $R$  di archi di curve aventi i loro estremi sul contorno di  $A$  e appartenenti interamente ad  $A$ , in un numero finito  $N$  di areole (semplicemente connesse)  $a_1, a_2, \dots, a_N$  così piccole che, scelto arbitrariamente un punto  $P$  sul contorno di una di esse  $a$ , esso possa esser congiunto mediante un segmento estremale ad un punto qualunque  $Q$  del contorno di  $a$  o di un'areola adiacente

(cioè tale che il suo contorno abbia almeno un punto in comune col contorno di  $a$ ).

Chiameremo *spezzata estremale chiusa di  $p$  lati* ogni curva ordinaria chiusa (appartenente interamente ad  $A$ ) che si possa immaginare ottenuta:

1° scegliendo sopra  $R$  una successione di  $p$  punti — che diremo *vertici* della spezzata estremale — tali che due qualunque successivi (e l'ultimo e il primo) appartengano al contorno di una stessa areola  $a$ ;

2° congiungendo ognuno di tali punti col successivo (e l'ultimo col primo) mediante il segmento estremale determinato dai punti stessi — che diremo *lato* della spezzata estremale — .

Potrà darsi il caso che più lati successivi di una spezzata estremale chiusa si raccordino nei vertici comuni e costituiscano un unico segmento estremale avente i suoi estremi sopra  $R$  ma non sul contorno di una stessa areola  $a$ : viceversa una curva chiusa costituita dall'insieme di più segmenti estremali aventi tutti i loro estremi sopra  $R$ , sarà sempre una spezzata estremale chiusa.

Indicheremo con  $n$  il massimo numero di lati che può fornire ad una spezzata estremale chiusa un segmento estremale avente i suoi estremi sopra  $R$ : numero che sarà certamente finito, un segmento estremale non potendo avere in comune con  $R$  altro che un numero finito di punti. Per la nostra dimostrazione è essenziale prendere in esame la varietà di curve  $\Sigma$  costituita dalle spezzate estremali chiuse che:

1° avvolgono uno almeno dei contorni interni di  $A$ ;

2° non hanno più di  $N + n - 2$  lati.

Tale varietà dipende da un numero *finito* di parametri, quindi l'insieme dei valori assunti da  $\mathcal{A}$  sulle spezzate appartenenti a  $\Sigma$  ammetterà un minimo assoluto a cui corrisponderanno una o più spezzate della varietà stessa che diremo *minimizzanti*.

Evidentemente il nostro teorema resterà dimostrato se faremo vedere che ciascuna delle spezzate minimizzanti non ha punti angolosi: perchè ciò porta di conseguenza che ciascuna di tali spezzate è un'estremale chiusa dell'integrale  $\mathcal{A}$ .

Cominciamo dal dimostrare che una spezzata minimizzante  $S_m$  non può avere più di  $N$  lati.

Se  $S_m$  ha più di  $N$  lati, due almeno di essi dovranno avere ambedue gli estremi sul contorno di una stessa areola  $a$ . Siano allora  $P, Q$  due vertici di  $S_m$  appartenenti ai due lati in questione, ma non consecutivi sulla  $S_m$ . I due punti  $P, Q$  giacendo sul contorno di una stessa areola  $a$ , esisterà un segmento estremale avente per estremi i punti stessi: segmento estremale che non farà parte della  $S_m$  — perchè i suoi estremi appartengono al contorno di una stessa areola  $a$  e non sono vertici consecutivi di  $S_m$  — e co-

stituirà insieme a ciascuna delle due successioni di segmenti estremali in cui la  $S_m$  resta decomposta dai punti  $P, Q$ , due spezzate estremali chiuse  $S_m^{(1)}, S_m^{(2)}$ . Per la proprietà di minimo dei segmenti estremali, è evidente che su ciascuna di queste due spezzate il valore di  $\mathcal{A}$  è minore che sulla  $S_m$ . D'altra parte, appartenendo  $S_m$  alla varietà  $\Sigma$ , uno almeno dei contorni interni di  $A$  dovrà essere incluso in  $S_m$ , e quindi anche in  $S_m^{(1)}$  o  $S_m^{(2)}$ , essendo queste due curve totalmente interne ad  $A$ . Vediamo dunque che l'ipotesi che  $S_m$  abbia più di  $N$  lati porta di conseguenza che esiste un elemento di  $\Sigma$  pel quale il valore di  $\mathcal{A}$  è minore che su  $S_m$ , e questo è assurdo.

Dimostrato che  $S_m$  non può avere più di  $N$  lati, potremo far vedere facilmente che  $S_m$  non ha punti angolosi.

Supposto infatti che  $S_m$  abbia un punto angoloso, sopprimiamo in  $S_m$  i due lati ad esso adiacenti, e congiungiamo gli estremi  $P, Q$  della curva aperta così ottenuta (cioè punti appartenenti al contorno di una stessa areola  $\alpha$  o di due areole  $\alpha$  adiacenti) mediante il segmento estremo da essi individuato. Per provare il nostro asserto, basterà dimostrare che la curva chiusa  $S_m^*$  cui così perveniamo è una spezzata estremoale chiusa della varietà  $\Sigma$ , perchè per la proprietà di minimo dei segmenti estremali possiamo esser sicuri che il valore dell'integrale  $\mathcal{A}$  sopra  $S_m^*$  è minore che sopra  $S_m$ .

Intanto  $S_m^*$  è certamente una spezzata estremoale chiusa, essendo costituita dall'insieme di più segmenti estremali aventi i loro estremi sopra  $R$ . Inoltre il numero dei suoi lati non può superare  $N + n - 2$ , perchè il segmento estremoale avente i suoi estremi in  $P$  e  $Q$  può fornire alla  $S_m^*$  al più  $n$  lati, e d'altra parte il numero dei lati di  $S_m$ , per quanto abbiamo precedentemente dimostrato, non può superare  $N$ . Infine è facile vedere che in  $S_m^*$  è incluso uno almeno dei contorni interni di  $A$ : basta per questo aver presente che uno almeno di tali contorni è incluso in  $S_m$ .

La  $S_m^*$  è dunque una spezzata estremoale chiusa della varietà  $\Sigma$ , e ciò è sufficiente, come abbiamo già detto, per dimostrare il nostro asserto.

Osserveremo infine che ogni spezzata minimizzante rende minimo  $\mathcal{A}$  non solo in  $\Sigma$  ma anche nella varietà  $(\Sigma)$  costituita da tutte quante le curve ordinarie chiuse interne ad  $A$ , che avvolgono uno almeno dei contorni di  $A$ . Infatti se  $C$  è una tale curva, esisterà sempre una spezzata  $S$  di  $\Sigma$  avente i suoi vertici sopra  $C$ . Il valore di  $\mathcal{A}$  sopra  $C$  sarà certamente superiore al valore di  $\mathcal{A}$  sopra  $S$ , e questo prova quanto volevamo.

L'esistenza di un minimo assoluto per l'insieme dei valori assunti da  $\mathcal{A}$  sulla varietà  $(\Sigma)$ , è appunto ciò che è ammesso *a priori* nel ragionamento addotto dal Whittaker per giustificare il suo criterio per la ricerca di orbite periodiche.

Fisica. — *Masse luminose del Righi in scariche ottenute con differenza di potenziale alternativa.* Nota di LAVORO AMADUZZI, presentata dal Socio A. RIGHI.

1. Lo studio delle scariche elettriche si è fatto in condizioni varie per ciò che riguarda il materiale da esse attraversato e per ciò che riguarda il carattere della differenza di potenziale eccitatrice. Vi è però un caso che merita attenzione e che, per quanto mi consta non è stato preso in esame attento e sistematico da alcuno: è quello in cui si faccia uso di una conveniente differenza di potenziale alternativa. Non entra manifestamente in questa categoria di differenze di potenziale quella che provoca la scarica oscillatoria, giacchè nella migliore delle circostanze si è sempre di fronte ad un processo di smorzamento che nuoce alla produzione di uno stato di regime per qualche tempo costante.

E (sia permesso dire qui per incidenza ciò che qualche esperienza sembra bene dimostrare) in materia di scariche in generale, forse è corretto parlare oltre che di *periodo preparatorio* privo di effetti luminosi, di un *periodo variabile* che precede il *periodo permanente* o di *regime*, accompagnato come questo da effetti luminosi.

Una differenza di potenziale alternativa più o meno rigorosamente sinusoidale reca con sè, nel modo più semplice e regolare, una periodicità che può consentire lo stabilirsi di una condizione di regime nell'oscillare della polarità agli elettrodi. E questa mi sembra una condizione di studio degna di considerazione; ragione per cui ho su questa via intraprese alcune ricerche.

2. Di alcuni risultati di queste ricerche intendo brevemente riferire in questa Nota. Si tratta di un particolare e bello aspetto che assume la scarica in un gas con differenza di potenziale alternativo in corrispondenza di certi valori della pressione che oscillano fra i 10 ed i 15 mm. di mercurio.

Quando si è raggiunta tale pressione, la scarica è costituita da chiazze luminose (rosso-violacee nell'aria e di altro colore in altri gas) di una certa estensione, separate da intervalli pressochè oscuri e disposte in linea fra un elettrodo e l'altro. A questa successione di chiazze ovoidali molto allungate è posto limite ai due lati da pennacchi dello stesso loro colore che partono dagli elettrodi. Questi poi sono coinvolti alla superficie laterale da una aureola di color violaceo.

Indico qui in succinto i principali elementi raccolti da un esame del fatto, riserbando ad una Memoria più estesa la descrizione del dispositivo



sperimentale, le particolarità del fatto medesimo e quelle congetture sulla sua natura che qui sotto mi limito ad accennare.

a) Il fenomeno netto si produce entro un intervallo ristretto di pressione, al disotto del quale muta di aspetto.

b) Tale intervallo apparisce dipendere da vari elementi, quali la forma degli elettrodi, la distanza di questi, la natura del gas.

c) Entro i limiti fissati da tale intervallo, a parità di tutti gli altri elementi, il numero delle masse diminuisce colla pressione aumentando di lunghezza.

d) Fissa la pressione, il numero delle masse, che hanno per quella pressione una certa lunghezza, diminuisce col diminuire della distanza degli elettrodi, sino a ridursi a zero quando la distanza fra gli elettrodi sia all'incirca inferiore all'estensione occupata dai due pennacchi agli elettrodi e da una massa mediana.

e) L'aumento di autoinduzione nel circuito al quale appartiene il primario del trasformatore usato per ottenere la necessaria differenza di potenziale alternativa, fa diminuire il numero delle masse luminose aumentando la lunghezza.

f) Un effetto molto marcato della variazione di autoinduzione nel circuito al quale appartiene il primario si ha sull'aspetto della scarica anche in quei casi nei quali la troppo piccola distanza fra gli elettrodi non dà che i due pennacchi agli elettrodi.

3. Osservazioni della scarica descritta allo specchio girante e sotto la influenza di un opportuno campo magnetico, mostrano in modo abbastanza chiaro che essa è una particolare manifestazione del noto fenomeno delle masse luminose in moto <sup>(1)</sup> del Righi. E consentono di riattaccare a questo medesimo fenomeno certi risultati da me altra volta ottenuti <sup>(2)</sup>, producendo in gas rarefatti la scarica di un rocchetto di Ruhmkorff usato con interruttore elettrolitico.

Chimica-fisica. — *Idrolisi di sali dei metalli bi- e trivalenti.*

2<sup>a</sup> Nota preliminare di F. AGENO e di E. VALLA, presentata dal Socio R. NASINI.

Chimica-fisica. — *Sulla ripartizione della soda fra acido borico e acido carbonico.* Nota di F. AGENO, presentata dal Socio R. NASINI.

Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

<sup>(1)</sup> Memorie Accad. Bologna, 1891 e 1895; Questi Rendiconti, 19 aprile 1891.

<sup>(2)</sup> Nuovo Cimento, serie V, tomo X, 1905.

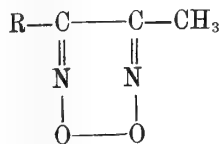
Chimica. — *Sulla costituzione del diisoeugenolo* (1). Nota del dott. E. PUXEDDU, presentata dal corrisp. A. PERATONER.

Sulla costituzione del diisoeugenolo le nostre conoscenze sono assai limitate. Si ammette dai più che in esso sia presente un gruppo tetrametileno, come aveva indicato Tiemann; a finora se il procedimento sintetico e le proprietà del composto rendono verosimile questo modo di vedere, non si è ancora riusciti a darne una prova sperimentale. A questo scopo io ho intrapreso una serie di esperienze.

In una Nota precedente (2) e in una di imminente pubblicazione ho dimostrato che esistono due eteri dietilici del diisoeugenolo che si devono ritenere molto probabilmente isomeri di struttura. Questo fatto è in accordo con la formula ciclometilecina. L'azione del bromo sul diisoeugenolo (3) conduce a un dibromuro, derivato di sostituzione, e l'azione del bromo sul dimetil- e dietildiisoeugenolo conduce a derivati monosostituiti. Per cui, tanto nel diisoeugenolo quanto nei suoi eteri la presenza dei doppi legami è da escludersi senz'altro.

La via più sicura per dimostrare la costituzione del diisoeugenolo e dei composti analoghi è lo studio dei prodotti di ossidazione: al riguardo debbo dire che io ho in corso delle esperienze, che finora non mi hanno dato risultati decisivi, e che pubblicherò prossimamente quando saranno completate.

In questa Nota espongo le sintesi fatte, per azione della luce, sull'isoeugenolo e sui suoi eteri metilico, etilico e propilico, come anche i risultati negativi ottenuti nello studio comparativo sull'eugenolo e derivati. Ho studiato anche l'azione dell'acido nitroso sull'etilisoeugenolo e sul dietildiisoeugenolo. Il primo, comportandosi come il metilisoeugenolo studiato da Malagnini (4), dà luogo a un perossido al quale si attribuisce la seguente costituzione:



in cui il radicale R rappresenta  $\text{C}_6\text{H}_3\left(\begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}\right)$ . Il dietildiisoeugenolo invece

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

(2) Gazz. Chim. It., 39, I, 131.

(3) Gazz. Chim. It., 39, I, 202.

(4) Gazz. Chim. It., 24, II, 7.

non reagisce affatto. Questo comportamento differenziale è, ai fini della costituzione del diisoeugenolo, di notevole rilievo. Infatti l'isafrolo, l'isapiolo, composti etilenici con catena laterale non satura dello stesso tipo dell'isoeugenolo, danno, quando reagiscono con l'acido nitroso, dei perossidi analoghi a quello indicato più sopra. Se nel diisoeugenolo ci fossero delle catene non sature, queste dovrebbero reagire con l'acido nitroso nel senso ora ricordato: la prova fatta con il dietildiisoeugenolo esclude tale ipotesi.

#### *Azione della luce sull'isoeugenolo.*

L'isoeugenolo fornitomi da Kahlbaum, fu impiegato, senza ulteriore purificazione, in quasi tutte le esperienze: ma furono anche fatte preparazioni di diisoeugenolo col prodotto purificato per distillazione. Gr. 100 di isoeugenolo puro si sciolgono in 200 c. c. di alcool ordinario e vi si aggiungono 25 c. c. di acido cloridrico fumante. La miscela si espone alla luce in una canna di vetro chiusa alla lampada. Dopo pochi minuti la soluzione alcoolica si colora in giallo un po' bruno e incomincia la polimerizzazione. I cristalli si depongono dopo una mezz'ora circa, e la formazione del diisoeugenolo procede rapidamente tanto che in poche ore si può raccogliere oltre il 50 % dell'isoeugenolo impiegato, sotto forma di polimero solido cristallizzato.

Raccogliendo invece il precipitato dopo due giorni, il rendimento è del 60 %. La polimerizzazione è in seguito lentissima; ma continua sempre, dando origine a un prodotto meno puro ma che è sempre il diisoeugenolo. Filtrando dopo due giorni il diisoeugenolo formatosi ed esponendo nuovamente alla luce il liquido limpido filtrato, dopo due giorni si raccolgono altri 7 gr. di polimero; filtrando ancora ed esponendo il filtrato all'azione della luce, si ottiene una grossa quantità di diisoeugenolo, e così si può continuare per parecchie volte fino ad ottenere una resa totale che non è mai inferiore al 75 %. Si può anzi dire che la polimerizzazione tende verso un limite che viene raggiunto dopo molto tempo. Le acque madri presentano una magnifica fluorescenza azzurra.

Il liquido alcoolico restante dopo la separazione del diisoeugenolo, formatosi in più riprese, è stato evaporato a bagno maria ed ha lasciato un residuo oleoso bruno. Quest'ultimo, lavato con acqua, si rapprende pian piano fino a diventare una polvere bruna amorfa, friabile, mischiata con sostanza resinosa. Sciolta in alcool ed abbandonata a sè, non lascia deporre che piccolissima quantità di diisoeugenolo impuro. La maggior parte riprecipita sotto forma di olio denso bruno.

Impiegai 100 gr. di diisoeugenolo grezzo che cristallizzai dall'alcool raccogliendolo successivamente in sei distinte porzioni. Ciascuna di queste fu poi ricristallizzata a parte parecchie volte fino a punto di fusione costante. Tutte queste porzioni hanno la stessa forma cristallina e fondono alla stessa

temperatura (180°). Non è il caso quindi di supporre che nella polimerizzazione dell'isoeugenolo per azione della luce prendano origine degli isomeri.

La quantità di acido cloridrico da impiegare per provocare la polimerizzazione può variare: si può dire in generale che bastano pochi c. c. di acido per dare origine a notevole quantità di diisoeugenolo. All'acido cloridrico ho sostituito l'acido solforico in diverse prove. In una, gr. 10 di isoeugenolo furono sciolti in c. c. 50 di alcool con aggiunta di gr. 10 di  $H_2SO_4$  e gr. 30 di acqua. Furono tenuti esposti alla luce per tre mesi, senza che si separasse il diisoeugenolo; ma raffreddando la soluzione, una piccola quantità di polimero si deposita e la polimerizzazione continua con estrema lentezza. Altre esperienze furono eseguite con cloruro di calcio e cloruro di zinco al posto dell'acido cloridrico, ma, dopo cinque mesi d'insolazione, non si è separato del diisoeugenolo nemmeno in tracce. All'acido cloridrico spetta pertanto la massima attività polimerizzante così in questa come nelle altre reazioni descritte in seguito; ed il meccanismo della reazione è probabilmente da ricercarsi nella decomposizione di questo prodotto d'addizione con conseguente sintesi del polimero.

#### Dimetildiisoeugenolo.

Partii dal metiliseoeugenolo preparato per azione del solfato dimetilico sull'isoeugenolo. Gr. 10 di metiliseoeugenolo puro, distillato a 162°-163° e a pressione normale, si sciolgono in 30 c. c. di alcool ordinario con aggiunta di 5 c. c. di acido cloridrico fumante. La miscela si mette in un tubo di vetro chiuso alla lampada. Dopo alcune ore di esposizione alla luce solare diretta, la soluzione ingiallisce: e sebbene il polimero non si depositi subito, pure è da ritenersi che esso prenda origine assai presto. Dopo tre giorni d'insolazione, evaporando un po' di alcool e lasciando raffreddare, si depositano abbondantemente i cristalli del dimetildiisoeugenolo in piccoli ammassi. Il prodotto purificato si mostra identico col dimetildiisoeugenolo già conosciuto, col suo punto di fusione di 106°. È stato attribuito a questo etere un punto di fusione più largo: e veramente, quando lo si purifichi per semplice cristallizzazione dall'alcool, non si giunge mai a un punto di fusione superiore a 96°. Per arrivare a 106° si deve cristallizzarlo o dall'etere di petrolio o da un miscuglio di etere solforico ed etere di petrolio.

#### Dietildiisoeugenolo.

L'etiliseoeugenolo, preparato per azione del solfato etilico sull'isoeugenolo, si presenta in scaglie brillanti, quasi incolore, fondenti a 64°. Di esso ho sciolto 10 gr. in alcool ordinario in presenza di piccole quantità di acido

cloridrico. Dopo poche ore di esposizione alla luce solare diretta, la soluzione alcoolica si colora in giallo-rosso: abbandona dopo due giorni una massa cristallina abbondante, costituita da aghi prismatici. Il prodotto purificato concorda nelle sue proprietà col dietildiisoeugenolo da me ottenuto in vari modi.

### Dipropildiisoeugenolo

Il propiliseoeugenolo necessario per la reazione l'ho preparato nel seguente modo: Gr. 10 di isoeugenolo si sciogliono in 60 c. c. di alcool propilico puro. A questa soluzione se ne aggiunge un'altra di gr. 2 di sodio nello stesso alcool con aggiunta di un eccesso di ioduro di propile. La miscela si riscalda a bagno maria per 15 ore. Il prodotto della reazione si lascia evaporare sino a piccolo volume; poi si riprende con acqua. Col riposo, si depongono dei bellissimi cristalli incolori e un olio rosso bruno che odora di isoeugenolo. La parte cristallizzata, lavata accuratamente con potassa e acqua e poi cristallizzata dall'alcool ordinario, dà il propiliseoeugenolo puro. Anche l'olio rosso-bruno, agitato con potassa, abbandona una parte densa che si solidifica dando nuova quantità di propiliseoeugenolo.

gr. 0,2788 di sostanza : gr. 0,7735 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,2308 di H<sub>2</sub>O

	Trovato %	Calcolato per C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
C	75,6	75,7
H	8,8	8,7

Il propiliseoeugenolo si presenta in aghi prismatici lunghi, riuniti in fascetti o in croce: fonde a 54°, senza decomorsi, in un liquido trasparente. È solubile in alcool, etere e benzolo. Per preparare il polimero di questo etere, se ne impiegarono 10 gr. sciolti in alcool con aggiunta di 5 gr. di acido cloridrico concentrato. Dopo due giorni la soluzione depone una massa cristallina che è stata purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool.

gr. 0,2020 di sostanza : CO<sub>2</sub> gr. 0,5583 ; H<sub>2</sub>O gr. 0,1694

	Trovato %	Calcolato per (C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
C	75,3	75,7
H	9,3	8,7

Il dipropildiisoeugenolo cristallizza in aghi prismatici. È insolubile negli idrati alcalini. Si scioglie nei solventi organici, come etere, benzolo. Il suo punto di fusione è a 94°.

*Azione della luce sull'eugenolo e sui suoi eteri.*

Parallelamente alle reazioni dinanzi descritte, fu studiata l'azione della luce sull'eugenolo e sugli eteri metilico ed etilico. L'eugenolo in soluzione alcoolica con aggiunta di acido cloridrico, dopo una lunga insolazione, si è colorato in giallo bruno, ma non ha dato nessuna sostanza nuova, almeno in quantità apprezzabile. In varie prove fatte usando altri reagenti al posto dell'acido cloridrico non ho potuto ottenere risultati migliori. Anche il metil- e l'etileugenolo non mostrano nessuna tendenza a trasformarsi o a polimerizzarsi per azione della luce. In diversi saggi fatti con questi due eteri purissimi, essi sono restati affatto inalterati, senza neanche cambiar di colore.

*Azione dell'acido nitroso sull'etilisoegenolo e sul dietildiisoeugenolo.*

(Perossido del diisonitrosoisoeugenolo).

Gr. 13,6 di etilisoegenolo puro si sciolgono in gr. 50 di acido acetico anidro: a questa soluzione raffreddata esteriormente, si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione concentratissima di nitrato potassico (14 gr.) in acqua. Quando si è aggiunto tutto il nitrito, il liquido rosso-bruno si lascia in riposo per 20 ore. Si depone una sostanza cristallina gialla, che, separata per filtrazione e cristallizzata dall'alcool fonde, a 85°.

Sostanza gr. 0,3138 : CO<sup>2</sup> gr. 0,6605 : H<sub>2</sub>O gr. 0,1672.

” ” 0,1780 : N c. c. 17,8 alla temp. di 21,5 e alla pr. di 753.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
C	57,4	57,6
H	5,9	5,6
N	11,2	11,2

Il perossido è cristallizzato in prismi tabulari, poco solubili in acqua, assai solubili in alcool. Per azione della potassa alcoolica fornisce un isomero.

L'azione dell'acido nitroso sul dietildiisoeugenolo fu fatta comparativamente. Gr. 10 dell'etere, sciolti in piccole quantità di acido acetico, furono trattati con nitrito potassico nel modo descritto più avanti. Dopo una giornata di riposo, il prodotto della reazione, che non aveva lasciato deporre nessuna sostanza cristallizzata, fu ripreso con acqua ma non si poté separare altro che dietildiisoeugenolo inalterato.

Chimica. — *Sui chetoni derivati dall'isomiristicina* <sup>(1)</sup>. Nota di EVERARDO SCANDOLA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto che i derivati bibromurati degli eteri fenolici a catena laterale propenilica, trattati con metilato od etilato sodico, danno, per distillazione in corrente di vapore del prodotto della reazione, i corrispondenti chetoni saturi col carbonile in posizione  $\alpha$  rispetto al nucleo aromatico.

È pure dimostrato <sup>(2)</sup> che tale formazione è dovuta alla saponificazione di un etere ossido non saturo  $R.C(OR)C=CH.CH_3$  ed alla conseguente trasposizione molecolare che subisce l'alcool terziario che ne deriva.

Tale reazione fu applicata a numerosi composti di questo tipo: così Wallach e Pond prepararono l' $\alpha$ -chetone dell'anelolo, dell'isotileugenolo, dell'isosafrolo <sup>(3)</sup>, Hell e Holleberg quello del monobromoeugenolo <sup>(4)</sup>, più recentemente I. Pond, O. P. Maxwell e G. M. Norman ottennero l' $\alpha$ -chetoisopiolo <sup>(5)</sup>; Paolini infine preparò il chetoasarone.

Ho voluto applicare tale reazione ad una sostanza che da non molto tempo è entrata nel novero dei derivati propenilici <sup>(6)</sup>, all'isomiristicina.

A tale scopo ho preparato il bibromuro di isomiristicina secondo le prescrizioni di Thoms <sup>(7)</sup>. Gr. 16 di tale composto sciolti nella minima quantità di alcool metilico assoluto vennero versati in una soluzione di gr. 4,4 di sodio in 64 cc. di alcool metilico assoluto. La reazione non avviene subito ma, per riscaldamento a b. m., comincia a separarsi bromuro di sodio; è bene prolungare il riscaldamento per alcune ore. Si elimina poi l'alcool metilico per distillazione ed il residuo si riprende con acqua e si sottopone alla distillazione in corrente di vapore. Passa lentamente un olio leggermente giallognolo che, estratto con etere e seccato (dopo distillazione dell'etere) nel vuoto su acido solforico e paraffina, costituisce l' $\alpha$ -chetone greggio.

Il rendimento considerato in chetone greggio è pressochè teorico.

Il chetone, sotto forma di un olio giallo bruno, piuttosto denso, fu sottoposto alla distillazione frazionata nel vuoto.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università di Pavia.

<sup>(2)</sup> Vedi Hell e Portmann, Ber. 29, I (1896), pag. 680.

<sup>(3)</sup> Ber. 28. 2715 e seguenti.

<sup>(4)</sup> Ber. 29, 676.

<sup>(5)</sup> C. B. 1899 (2), 1117.

<sup>(6)</sup> Rimini, Gazz. XXXIV (II), pag. 281; Gazz. XXXV (I), pag. 406; Rimini e Olivari, Rendic. dell'Acc. dei Lincei, 1907, pag. 663.

<sup>(7)</sup> Ber. 36, 3446.

Alla pressione di 20 mm. passò tutto da 204° a 225°, la frazione da 210° a 225°, lasciata a sè, cristallizzò dopo qualche giorno in aghetti che asciugati tra carta bibula, e cristallizzati ripetutamente dall'alcool diluito, si fusero a 90°-91°.

Gr. 0,1412 di sostanza diedero gr. 0,3306 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0794 di H<sub>2</sub>O

Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>		Trovato
C %	63,5	63,8
H %	5,8	6,3

Il modo migliore per ottenere il chetone puro consiste nel preparare dall'olio greggio il semicarbazone o l'ossima, purificarli per cristallizzazione, e scomporli poi con acido solforico diluito. Si ottiene così, dopo una sola cristallizzazione dall'alcool diluito, il chetone già quasi puro e pronto per l'analisi.

Cristallizza in piccoli aghi setacei p. f. 93° solubili negli ordinari solventi e nell'alcool diluito, insolubili in acqua.

La soluzione alcoolica dà, per agitazione con bisolfito sodico un derivato bisolfitico cristallino che non fonde neppure a 230°.

Gr. 0,2203 di sostanza diedero gr. 0,5106 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1139 di H<sub>2</sub>O

Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>		Trovato
C %	63,50	63,21
H %	5,80	5,78

*Preparazione dell'ossima:* gr. 5 di chetone greggio sciolti in alcool a 95° vennero addizionati di 3 gr. di cloridrato di idrossilammina, di 14 cc. di una soluzione acquosa concentrata di potassa e posti a ricadere a b. m. per un'ora circa. Versando in acqua precipita abbondantemente un olio che non tarda a solidificare in piccolissimi prismi che, filtrati alla pompa e cristallizzati dall'etere, fondono a 124°.

L'ossima è solubile in acqua a caldo, solubile in alcool, benzolo, etere, poco solubile in etere di petrolio e ligroina.

Gr. 0,1875 di sostanza diedero gr. 0,4074 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0990 di H<sub>2</sub>O

Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N		Trovato
C %	59,19	59,26
H %	5,82	5,91

*Preparazione del semicarbazone:* gr. 5 di olio greggio con gr. 7,35 di acetato sodico fuso sciolto in poca acqua e gr. 4,02 di cloridrato di semicarbazide, furono posti a ricadere a b. m. per 4 ore: per diluizione con acqua si separò un olio che cristallizzò ben presto in piccoli aghi solubili in acqua bollente, alcool e cloroformio, poco solubili in etere, benzolo, solfuro di carbonio. Si purifica filtrando alla pompa il prodotto greggio, lavando con etere e cristallizzando da alcool diluito. P. f. 180°.

Gr. 0,2060 di sostanza diedero cc. 18,8 di N idrazinico <sup>(1)</sup> a 16° e 757 mm. di pressione.

Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>		Trovato
Azoto idrazinico %	10,56	10,73

(1) Rimini, Gazz. 34 (1904), pag. 224.





Gr. 0,2535 di sostanza diedero (Carius) gr. 0,0962 di Ag ridotto dal bromuro.

Calcolato per $C_{11}H_{13}O_4Br$		Trovato
Br %	27,7	28,1

Gr. 40 di  $\alpha$ -ossi- $\beta$ -bromodiidroisomiristicina vennero sciolti in 50 cc. di alcool e versati in una soluzione di 12 gr. di potassa in 100 cc. di alcool; si produsse subito un precipitato bianco di KBr; tuttavia la reazione venne continuata riscaldando a b. m. per 4 ore. Si versò poi il prodotto della reazione in acqua e si separò così un olio giallo bruno che si estrasse con etere dopo aver neutralizzato con acido acetico. Scacciato l'etere rimasero 31 gr. di un olio denso, giallo rossastro, che non conteneva traccia di bromo. Questo olio sottoposto alla distillazione nel vuoto a 30 mm., comincia a distillare a 190°, e passa quasi tutto da 230° a 240°; la frazione bollente fra questi limiti di temperatura, lasciata a sè, cristallizza in mammelloni che, spremuti fra carta da filtro, fondono a 44°-45°. Ricristallizzati dall'etere petrolico fondono a 54°-55°, e conservano tale punto di fusione cristallizzati ancora una volta dall'acqua bollente. La sostanza, cristallizzata dall'acqua, si presenta in lunghi aghi setacei, solubili in alcool ed etere. All'analisi si ebbero numeri corrispondenti alla formola di ossido o di chetone.

Gr. 0,1422 di sostanza diedero gr. 0,3290 di  $CO_2$  e gr. 0,0712 di  $H_2O$

Calcolato per $C_{11}H_{12}O_4$		Trovato
C %	63,5	63,1
H %	5,8	5,9

Ma, poichè il prodotto combinavasi assai facilmente con bisolfito sodico per dare un derivato cristallino, reagiva pure coll'idrossilammina e la semicarbazide, si trattava senza alcun dubbio del chetone formatosi dall'ossido liquido durante la distillazione a pressione ridotta. Infatti, il prodotto greggio della reazione fra potassa alcoolica e  $\alpha$ -ossi- $\beta$ -bromodiidroisomiristicina, non si combinò col bisolfito nè accennò mai a cristallizzare. Non era dunque possibile purificare l'ossido per cristallizzazione o distillazione frazionata, tuttavia all'analisi ottenni numeri che corrisposero abbastanza bene alla formola attribuita; le differenze riscontrate nelle percentuali si possono facilmente spiegare colla presenza di una certa quantità di glicole  $C_6H_2(OCH_2)_2(O_2CH_2)CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$  e colle impurità inevitabilmente contenute nel prodotto greggio.

Gr. 0,2146 di sostanza diedero gr. 0,4798 di  $CO_2$  e gr. 0,1306 di  $H_2O$

Calcolato per $C_{11}H_{12}O_4$ (ossido)	C %	63,5	H %	5,8
" " $C_{11}H_{14}O_5$ (glicole)	C %	58,4	H %	6,2
Trovato	C %	61	H %	6,8

Il riscaldamento diretto dell'ossido a pressione ordinaria lo isomerizza solo in piccola parte, mentre il rimanente vien trasformato in prodotti catramosi. Anche l'ebullizione con acido solforico diluito si mostrò poco adatta a compiere la isomerizzazione perchè si forma in tal modo gran quantità di resina. Il metodo più conveniente per ottenere con rendimento buono il chetone è quello di riscaldare l'ossido grezzo, sciolto in acido acetico glaciale, con qualche goccia di acido solforico concentrato, versare il prodotto in acqua, estrarre con etere e dibattere l'olio bruno, che resta come residuo dopo la distillazione dell'etere, con bisolfito sodico: si ottiene così un derivato bisolfitico cristallino che peraltro trattiene molta resina dalla quale si libera con ripetuti lavaggi con etere.

Per scomposizione del composto bisolfitico si ha un olio che non tarda a rapprendersi in massa cristallina che si purifica ulteriormente per cristallizzazione dall'acqua previo trattamento con nero animale. Si ottengono così gli aghi sericei; p. f. 55°.

Gr. 0,1713 di sostanza diedero gr. 0,3974 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0850 di H<sub>2</sub>O

Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>		Trovato
C %	63,5	63,3
H %	5,8	5,6

*Semicarbazone*: gr. 2 del chetone sciolti in alcool vennero posti a ricadere con 2 gr. di cloridrato di semicarbazide e 4 gr. di acetato sodico fuso sciolto in poca acqua. Dopo 4 ore di riscaldamento versando in acqua il prodotto della reazione si separò un olio che si rapprese ben presto in cristalli che, lavati con poco etere e cristallizzati dal benzolo, fusero a 143°-144°. Solubili in acqua calda, alcool, benzolo, poco solubili in ligroina, insolubili in etere petrolico.

Analisi: gr. 0,1026 diedero cc. 9,4 di N idrazinico a 749 mm. e 16°.

Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>		Trovato
Azoto idrazinico %	10,56	10,66

Il chetone ripristinato dal semicarbazone aveva un punto di fusione 54°-55°.

*Ossima*: gr. 3,5 di chetone vennero sciolti in alcool ed addizionati con gr. 2,1 di cloridrato di idrossilammina e con 10 cc. di soluzione acquosa concentrata di KOH. Si lasciò ricadere a b. m. per 3 ore dopodichè si versò in acqua fredda; si formò un leggero intorbidamento che divenne precipitato abbondante neutralizzando con acido solforico diluito. Col riposo il precipitato diviene cristallino (prismi riuniti a ciuffi) e fonde a 100°-104°: cristallizzato dalla ligroina fonde a 111°-112°. Solubile in alcool, acqua bollente ed alcali, pochissimo solubile in etere di petrolio, discretamente solubile in ligroina bollente, solubile in benzolo.

Gr. 0,1445 di sostanza diedero cc. 8,1 di N a 20° e 755 mm.

Calcolato per C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N		Trovato
N %	6,3	6,5

Il metodo di preparazione seguito per questo composto e le notevoli differenze nelle proprietà fisiche che presenta in confronto all' $\alpha$ -chetone dell'isomiristicina non lasciano nessun dubbio trattarsi del  $\beta$ -chetone. Nonostante ho preparato questo chetone, per riduzione della  $\beta$ -nitroisomiristicina e successiva idrolisi dell'ossima (metodo Wallach <sup>(1)</sup>). La  $\beta$ -nitroisomiristicina fu preparata seguendo le indicazioni di Rimini <sup>(2)</sup>.

Gr. 0,75 di  $\beta$ -nitroisomiristicina vennero sospesi in 30 cc. di acido acetico glaciale e 6 cc. di acqua e addizionati, operando a freddo, con gr. 1 di zinco in polvere. La miscela si lasciò reagire a temperatura ordinaria fino a scomparsa del colorito giallo, poi versata in acqua e acidificata nettamente con acido solforico diluito, portata all'ebullizione ed estratta con etere. L'etere per evaporazione lasciò un residuo che, dopo cristallizzazione dall'acqua, fuse a 55°. Si trattava dunque del chetone già prima ottenuto rimanendo così completamente dimostrata la posizione del carbonile.

Accennerò ora ad alcuni tentativi fatti per preparare il dimero dell'isomiristicina.

Come è noto la massima parte dei composti propenilici si polimerizzano facilmente per azione degli acidi e del calore.

Così Orndoff, Terraye e Morton <sup>(3)</sup> ottengono un dimero dell'acetolo scaldando questo composto a 250°-275° sotto pressione; Tiemann ottiene quello dell'isoeugenolo per azione di cloruro di acetile sull'eugenolo e successiva saponificazione del derivato acetilico <sup>(4)</sup>. Heiden brevettò <sup>(5)</sup> un metodo per preparare i polimeri dell'isoeugenolo basato sul riscaldamento con piccole quantità di mezzi condensanti.

Angeli e Mola <sup>(6)</sup> prepararono il diisosafrolo riscaldando in tubi chiusi a 160° per 5 ore volumi eguali di isosafrolo e di alcool saturo di HCl; mentre Tibor Szeki <sup>(7)</sup> preparò i dimeri dell'isoapiolo, del metiliseugenolo e dell'asarone saturando con HCl gassoso una soluzione eterea della sostanza e scaldando poi, in qualche caso, il residuo della distillazione in tubo chiuso.

A questi diversi metodi vanno aggiunti quelli recentemente pubblicati <sup>(8)</sup> da Francesconi e Puxeddu che consistono nel sottoporre all'azione della luce o del calore moderato (100°) soluzioni alcooliche di sostanza addizionate con piccola quantità dell'ordinaria soluzione acquosa di HCl.

<sup>(1)</sup> Wallach Lieb. Ann. 1903-1904.

<sup>(2)</sup> Gazz. XXXV, I, pag. 400.

<sup>(3)</sup> C. B. 1898, I, 208.

<sup>(4)</sup> Ber. 24, 2874.

<sup>(5)</sup> Patente, 70, 274.

<sup>(6)</sup> Gazz. 24, II, pag. 127.

<sup>(7)</sup> Ber. 39 (2422).

<sup>(8)</sup> Gazz., 39, II, pag. 202.

Tutti questi metodi peraltro non permisero di polimerizzare l'isomiristicina perchè, se in qualche caso (come nel metodo dell'azione chimica della luce) si ottiene la sostanza inalterata, in altri casi si hanno resine.

Riassumerò i tentativi fatti:

a) Riscaldamento in tubo chiuso per 5 ore a 160° (metodo di Angeli e Mola). Il contenuto del tubo è bruno e versato in acqua lascia separare una resina violacea, solubile negli ordinari solventi, ma non cristallizzabile.

b) Azione dell' HCl su una soluzione di isomiristicina in etere anidro e successivo riscaldamento a 200° in tubo chiuso (metodo di Tibor Szeki); si ottiene una massa solida bruna incristallizzabile. Miglior riuscita non ebbe l'esperienza ripetuta senza il riscaldamento in tubo chiuso.

c) Esposizione alla luce solare per 4 ore di una soluzione di isomiristicina in alcool assoluto addizionata di un po' di HCl densità 1,19 (metodo di Francesconi e Puxeddu): la sostanza rimane inalterata.

d) Riscaldamento per 2 ore a 100° della stessa soluzione. La sostanza non rimane inalterata ma dà, versata in acqua, un olio incolore dal quale non si arriva a separare nulla di definito nè per distillazione nel vuoto, nè per azione del Br a freddo.

Il tentativo ripetuto riscaldando a 150° per 6 ore non diede miglior risultato poichè si ottennero resine brune.

Analogamente ho invano tentato il riscaldamento della isomiristicina con altri mezzi condensanti, quali l'acido solforico, il cloruro d'acetile, l'anidride acetica. Riscaldando per qualche tempo l'isomiristicina sciolta in acido acetico con qualche goccia d'acido solforico, si ottiene con piccolissimo rendimento una sostanza che mostra i caratteri di un polimero della isomiristicina.

30 gr. di isomiristicina si sciolgono in 50 cc. di acido acetico glaciale, si aggiungono con sei gocce di acido solforico concentrato e si riscaldano a ricadere per 5-10 minuti. Durante il riscaldamento la soluzione dapprima incolora si colora in giallo, poi in bruno violaceo con bellissima fluorescenza azzurra; col raffreddamento e col riposo si depositano dei cristallini che lavati su filtro con acido acetico fondono a 215°-222°. Sono poco solubili in quasi tutti i solventi, si sciolgono discretamente nel benzolo bollente dal quale cristallizzano in piccoli prismi p. f. 232°-233°. La sostanza fusa mostra una magnifica fluorescenza verde-azzurra. Il rendimento è minimo e non raggiunge il 2 %.

Le determinazioni del peso molecolare diedero risultati poco soddisfacenti per la poca solubilità della sostanza; così non fu possibile una determinazione crioscopica in benzolo, nitrobenzolo, uretano perchè la solubilità a freddo è notevolmente inferiore al 0,5 %.

Una determinazione ebullioscopica in benzolo, per quanto risponda sufficientemente al peso molecolare di un dimero, non può ritenersi sicura per il piccolo innalzamento ottenuto:

Solvente	Sost.	Conc.	Inn	M
12,25	0,1149	0,94	0,070	398

Calcolato per  $(C_{11}H_{12}O_3)_2 = 384$ .

Non è improbabile che il prodotto ottenuto per azione dell'acido solforico concentrato sull'isomiristicina sciolta in acido acetico glaciale corrisponda al dimero di quest'ultima, e però mi riservo di continuarne lo studio.

Porgo vivissimi ringraziamenti al prof. Enrico Rimini che mi ha indirizzato in queste ricerche, ed al laureando sig. Muzio Fedele che mi ha coadiuvato in alcune delle su riferite esperienze.

**Mineralogia.** — *Anfiboli di Monte Plebi presso Terranova Pausania (Sardegna).* Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRUEVER.

**Geologia.** — *Contributo allo studio del Cambriano della Sardegna.* Nota dell'ing. dott. M. TARICCO, presentata dal Socio C. F. PARONA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Fisiologia vegetale.** — *Su la formazione del glicogeno nella cellula di lievito.* Nota di DIANA BRUSCHI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

L'unico argomento per sostenere che la formazione del glicogeno nella cellula di lievito sia dovuta ad un enzima sintetico, si ha in una esperienza di Cremer (Ber. chem. Ges., 32, 1899, pag. 2002), il quale, avendo mescolato succo di lievito, spremuto col metodo di Buchner, ad una soluzione di fruttosio, vide formarsi in dodici ore una sostanza che si colorava in bruno con jodio.

Per chiarire la natura enzimatica del processo di formazione del glicogeno, ho fatto alcune esperienze, movendo dal seguente principio:

1. Se la formazione del glicogeno è dovuta ad un enzima, *narcotizzando* il lievito nel momento in cui sta per cominciare, essa dovrebbe aver luogo ugualmente come nel medesimo lievito non narcotizzato, visto che le

condizioni del liquido esterno non cambiano. A queste prove servì una razza pura isolata da un vino di Milazzo, nota per la facilità con cui forma il glicogeno, allevandola in mosto d'uva defecato e filtrato, addizionato di 5 gr. di tartrato ammonico per litro, in ampolle eguali, contenenti ognuna 100 cc. di mosto a 25° C. *Così l'etere come il cloroformio non impediscono la formazione del glicogeno se si applicano gradatamente al lievito in dose tale da non arrestare la fermentazione; la impediscono totalmente quando arrestano la fermentazione.* Questo risultato è ambiguo e si potrebbe spiegare ammettendo che la *glicogensintesi* sia della stessa natura della zimasi, o che la formazione del glicogeno dipenda dal processo di fermentazione, anzichè rappresentare una condensazione indipendente dello zucchero assorbito.

2. Ricorsi anche ad *antisettici* in dosi tali che notoriamente bastano a sospendere l'attività vitale senza molto danno degli enzimi, per lo meno di taluni enzimi, e cioè al timolo, alla formalina, al bisolfito di potassio. Il *timolo* però in dose appena sufficiente per arrestare la fermentazione impedisce totalmente la formazione di glicogeno; in quantità minore non impedisce nè l'uno, nè l'altro processo. Egualmente si comporta la *formalina*. Il *bisolfito* invece, in dose crescente da 60-80 mgr. per litro eccita notevolmente la fermentazione e la formazione di glicogeno; in dose crescente da 10 a 30 mgr. per 100 cc., ha una minore azione attivante, ma sempre parallela su ambo i processi; in dose crescente da 20 a 40 mgr. (per 100 cc.) attiva la fermentazione e limita la formazione di glicogeno a poche e piccole goccioline per ogni cellula, che si ridisciolgono più presto che nel controllo; ha quindi un'azione attivante su la glicogenasi e contraria alla sintesi.

3. Ho provato infine un antisettico più blando, che, in dose limitata, agisce come narcotico anche sul lievito (cfr. Pantanelli, Ann. di Bot., II, 1905, pag. 345; IV, 1906, pag. 33): voglio dire l'*alcool etilico*. Aggiungendo un mol. di alcool (per 100 cc.) a lievito a piena fermentazione, ma ancora privo di glicogeno, questo si forma immediatamente in quantità tale da riempire totalmente la cellula, plasma e vacuoli; e se si aumenta gradatamente, per es. di 6 in 6 ore, la dose dell'alcool fino ad arrestare la fermentazione (quindi anche la moltiplicazione), le cellule restano cariche di glicogeno per 10-15 giorni, fino a che muoiono senza discioglierlo. Se invece si aggiunge in una volta una dose di alcool sufficiente per arrestare subito la fermentazione, ciò che porta anche una leggera contrazione delle cellule, il glicogeno compare egualmente più presto che nelle culture di controllo; ma in minutissimi granuli, poi aumenta gradatamente, ma non di più che nel controllo e si ridiscoglie con eguale rapidità.

È dunque escluso che anche in questo modo si riesca a separare l'attività glicogenetica dall'attività vitale: si tratta piuttosto di un'azione nutritiva o stimolante dell'alcool, ed anzi, giacchè l'esperimento lo dimostra, possiamo ritenere che anche in condizioni ordinarie di fermentazione, il gli-

cogeno compaia quando appunto si fa sentire su la cellula di lievito l'azione dell'alcool prodotto dalla fermentazione stessa. *Non è dunque la concentrazione dello zucchero presente ed assorbito, ma la produzione dell'alcool il fattore che determina la formazione del glicogeno nel lievito* (1).

4. Questa osservazione mi ha fatto pensare che la spinta alla condensazione dello zucchero in glicerina potrebbe essere data dall'azione disidratante dell'alcool ed ho allora provato, se ricorrendo, anzichè alla semplice narcosi, ad un'azione disidratante (plasmolitica) energica, combinata a narcosi si possa sospendere l'attività vitale del lievito e stabilire nello stesso tempo le condizioni di concentrazione del mestruo cellulare, che verisimilmente sono indispensabili alla condensazione dello zucchero in glicogeno, come per altri enzimi è stato dimostrato (cfr. Pantanelli, Rendic. Accad. Lincei (5), XVII, 1907, II sem., pag. 419; Ber. bot. ges., XXVI, 1908, pag. 494; Pantanelli e Faure, Rendic. Acc. Lincei (5), XIX, 1910, I sem., pag. 489). A questo scopo, a lievito in piena fermentazione in 100 cc. del solito mosto e ancora privo di glicogeno, ho aggiunto  $\frac{1}{10}$  di mol. di mannite, glicerina, saccarosio, cloruro di calcio, basandomi su misure di Pantanelli (Ann. di Bot., IV, 1906, pag. 1), secondo cui, il limite plasmolitico del lievito non arriva quasi mai a 10 is. (= 1 mol. (litro) di  $\text{KNO}_3$ ).

Ad una prima serie di culture furono fatte queste aggiunte, ad una seconda serie furono prima aggiunti 3 cc. di etere, e subito dopo le dette sostanze; ad una terza serie  $\frac{1}{10}$  di mol. di alcool e subito dopo le dette sostanze, lasciando per ogni serie i relativi controlli senza narcotico o senza disidratante. La mannite ed il cloruro di calcio da soli hanno plasmolizzato le cellule, senza impedire del tutto la formazione di glicogeno, che invece non si è formato affatto in presenza di queste sostanze e di etere o di alcool. La glicerina, com'era da prevedersi, data la sua permeabilità (Pantanelli, Rendic. Accad. Lincei (5), XV, 1905, I sem., pag. 719; Swellengrebel, Centr. f. Bakter. (2), XIV, 1905, pag. 374), non ha plasmolizzato alcuna cellula nè arrestato la fermentazione ed ha favorito grandemente la formazione di glicogeno; ma lo stesso è accaduto dopo l'aggiunta di etere o di alcool. Il saccarosio non ha prodotto plasmolisi nè arrestata la fermentazione: ha favorito la formazione di glicogeno e ne ha impedito il discioglimento, così che dopo qualche settimana le cellule ancora ne rigurgitavano, sebbene la fermentazione fosse cessata da un pezzo. In presenza di etere il

(1) Infatti, nel lievito di birra o di distilleria, coltivato in substrato liquido, si forma glicogeno secondo Cremer (Zeitschr. f. Biol., XXXI, 1894, pag. 183) e Henneberg (Zeitschr. f. Spiritusind., 1902, n. 35), solamente in presenza di zucchero fermentescibile, non di lattosio, arabinosio, sorbosio, glicerina, mannite, amido, destrina, asparagina, peptone. I dati di Laurent (Ann. Inst. Pasteur, II, 1888, pag. 113; Bull. Soc. Belge de Microsc., XIV, 1890, pag. 29), che avrebbe ottenuto formazione di glicogeno anche in presenza di mannite, glicerina, lattosio, asparagina, peptone, glutamina, albumina, sono stati contraddetti da Cremer ed Henneberg.



saccarosio ha favorito la produzione del glicogeno, però meno che nelle cellule non eterizzate, e ne ha egualmente impedito la digestione. Invece in presenza di alcool si è avuto dapprima plasmolisi ed arresto della fermentazione; poi, scomparsa lentamente la plasmolisi, le cellule hanno ripreso a gemmare, a fermentare e in seguito è ricomparso il glicogeno in gran quantità.

Ho ripetuto la prova con la glicerina raddoppiando la dose ( $\frac{2}{10}$  di mol. per 100 cc.) ed ho ottenuto una transitoria plasmolisi tanto senza come in presenza di etere e dopo aggiunta di alcool: scomparsa la plasmolisi, le cellule hanno ripreso a svilupparsi ed a fermentare e poco dopo è comparso il glicogeno.

Dunque, anche combinando l'azione di un narcotico o di una sostanza che favorisce la formazione di glicogeno, quale è l'alcool, con l'azione di sostanze disidratanti, le quali dovrebbero favorire i processi sintetici, di condensazione, non si riesce a separare la produzione del glicogeno dalla piena attività vitale. Basta per molte cellule lo stato plasmolitico, che non rappresenta certo la sospensione dell'attività vitale, per impedire la formazione del glicogeno; scomparsa la plasmolisi, la facoltà di formare il glicogeno ricompare.

5. Un altro mezzo per favorire le condensazioni enzimatiche consiste, secondo osservazioni di Pantanelli (Rendic. Acc. Lincei (5), XVI, 1906, pag. 419; XIX, 1910, pag. 489; Ann. di Bot., V, 1907, pag. 355; Ber. bot. Ges., XXVI, 1908, pag. 494), nel neutralizzare l'acidità, la quale si mostra invece favorevole alle idrolisi enzimatiche. Nel nostro caso questo mezzo presentava probabilità di riuscita, perchè Kayser e Boulanger (Chem. Centr., 1898, II, pag. 440) hanno trovato che il lievito forma tanto più glicogeno quanto minore è l'acidità dell'ambiente e che l'acido tartarico — il quale si trovava anche nel mosto d'uva da me adoperato — ha la massima azione inibente su la formazione del glicogeno. Anche Will (Centr. f. Bakter. (2), XVII, 1907, pag. 696) ha osservato più glicogeno in alcune razze di lievito coltivate in acqua di lievito *neutra* che in mosto d'orzo acido. Si sa poi che il glicogeno è digerito più presto nei liquidi molto acidi (Heinze, Centr. f. Bakter. (2), XII, 1904, pag. 360).

Quando il lievito era entrato in piena fermentazione e stava per formare il glicogeno, neutralizzavo con soda  $\frac{1}{5}$  norm., con o senza aggiunta di etere o di alcool nelle proporzioni su dette. Nelle culture non narcotizzate si osserva allora la formazione immediata di un'enorme quantità di glicogeno, che si ridiscioglie dopo 3-4 giorni. Nelle culture narcotizzate con etere si forma più glicogeno che nei controlli rimasti acidi, purchè la narcosi non sia spinta fino all'arresto della fermentazione, nel qual caso il glicogeno non si forma affatto; inoltre la quantità di glicogeno è minore che nelle culture neutralizzate, ma non eterizzate. Aggiungendo gradatamente alcool alle culture

neutralizzate, non si forma glicogeno, quando neppure è arrestata completamente la fermentazione. Quindi, *anche in ambiente neutro, non si riesce a provocare la formazione di glicogeno in cellule di lievito narcotizzate* (quando la fermentazione è avanzata).

6. Ho tentato allora di procedere per un'altra via: culture in piena fermentazione furono neutralizzate e addizionate di tanto alcool da rallentare fortemente la fermentazione; non si formò glicogeno e quando la fermentazione fu cessata (dopo circa 12-13 giorni) fu sostituito il liquido con mosto fresco, addizionato di 2 cc. di etere (per 100 cc.). *La fermentazione non riprese, le cellule non si moltiplicarono, rimasero però vive e dopo tre giorni comparvero granuli di glicogeno in varie cellule.* Avevo dunque finalmente realizzato una condizione sperimentale, in cui, dopo aver sospeso con la narcosi l'attività fermentativa e moltiplicativa delle cellule di lievito, si poteva determinare la formazione del glicogeno. Probabilmente nel primo periodo avevo, con l'aggiunta di alcool, impedito l'attivazione dello zimogeno (*prosintesi*), già formato nelle cellule, processo che si svolse poi lentamente (tre giorni) quando ebbi sostituito il mosto fresco acido. È noto, da ricerche di Pantanelli e mie (Ann. di Bot., VIII, 1910, pag. 133), che la trasformazione degli zimogeni in enzimi attivi è possibile al di fuori dell'attività vitale, mentre la formazione degli zimogeni è opera del protoplasma vivo (*proinvertasi*, *proamilasi*).

7. Anche un'altra via fu battuta con leggero successo: ad una cultura in mosto normale, in cui il glicogeno si sia formato e ridisciolto, così da far ritenere che le cellule non contengano più *prosintesi*, tolgo il liquido e lo sostituisco col liquido di un'altra cultura, in cui, con l'aggiunta di molto saccarosio ( $\frac{1}{10}$  mol = 34,2 %) e di alcool ( $\frac{1}{10}$  mol = 4,6 %), non solo ho provocato un'abbondante formazione di glicogeno, ma ne ho impedito il discioglimento; questo liquido dovrebbe quindi avere una composizione tale da favorire la produzione del glicogeno. Subito dopo la sostituzione, aggiungo 1 cc. di etere. *Dopo circa 24 ore compare il glicogeno in varie cellule ed aumenta nei giorni successivi, sebbene la fermentazione e la moltiplicazione non riprendano e le cellule si mostrino piuttosto sofferenti.* In questo caso, pare che anche la *prosintesi* si formi in cellule narcotizzate. È un risultato che va d'accordo con l'esperienza di Cremer, in cui il fruttosio, aggiunto al succo spremuto dal lievito e già privo di glicogeno, determinò nuovamente la formazione di questa sostanza.

8. I risultati positivi di questa e della precedente serie di esperienze mi hanno fatto pensare che, per realizzare la formazione di glicogeno in cellule narcotizzate o versanti in necrobiosi per azione di un antisettico blando, abbia molta importanza la scelta del momento in cui si sottopone il lievito al trattamento, sopra tutto in rapporto con lo *stadio di fermentazione*. Per dilucidare questo punto, ho tolto il liquido fermentato ad un certo numero

di culture già prive di glicogeno e l'ho sostituito con mosto fresco, esattamente *neutralizzato*, poi ogni due ore ho narcotizzato con *etere* una di esse, in dose tale da arrestare via via l'ulteriore gemmazione e la fermentazione. Accade allora che nelle cellule già esistenti si forma glicogeno, finchè la fermentazione non è ancora visibile, mentre non si forma ancora nelle cellule non eterizzate e neppure nelle nuove cellule eterizzate. Quando invece la fermentazione è appena cominciata, allora, in presenza di etere, si forma glicogeno in tutte le cellule vecchie e nuove, sebbene in piccola quantità, mentre nei controlli non è ancora comparso. Infine, quando la fermentazione è in pieno vigore, la narcosi impedisce la produzione di glicogeno parallelamente all'arresto della fermentazione. Risultati analoghi ho avuto adoperando un antisettico, il bisolfito di potassio (200 mgr. per litro) al posto del narcotico.

Questi fatti mostrano che la spinta alla condensazione del glicogeno, cioè *la formazione del proenzima sintetico si ha nel plasma subito dopo l'assorbimento dello zucchero*, ma soltanto in plasma che abbia già passato una fermentazione o abbia appena cominciato a fermentare la *sintesi effettua* la condensazione del glicogeno anche in cellule narcotizzate. Invece, *in cellule già in piena fermentazione, la narcosi impedisce anche l'azione della sintesi*. Questa apparente contraddizione dimostra che il glicogeno si forma per condensazione di qualche *prodotto intermedio della fermentazione*, probabilmente da un prodotto delle prime fasi del processo, ossia *la formazione del glicogeno rappresenta una reversione parziale di un processo singolo nella catena dei processi di digestione dello zucchero*, che noi percepiamo nell'insieme con fermentazione alcolica. Si potrebbe cioè paragonare la sintesi del glicogeno alla formazione dell'asparagina dagli aminoacidi e da ammoniaca durante la digestione delle albumine nelle piante verdi: un processo laterale regressivo di sintesi, che si innesta sopra *una* delle fasi principali del processo principale di digestione.

Ciò spiega perchè solo in un dato momento della fermentazione sia possibile separare questa sintesi enzimatica dalla piena attività vitale, e perchè l'aggiunta di alcool (che per l'azione di massa ostacola le ultime fasi del processo fermentativo) e la plasmolisi con sostanze inerti (mannite, cloruro di calcio) favoriscono o provocano la formazione di glicogeno <sup>(1)</sup>. Data la sua natura di processo laterale, si comprende perchè

1) la formazione del glicogeno non sia di alcuna utilità per il lievito in condizioni di normale fermentazione, come hanno riconosciuto Will (Allgem. Brauer u. Hopfenztg., 1892, pag. 1088) Lindner (Mikrosk. Betriebskontr., 1898, pag. 254), Meissner (Centr. f. Bakter. (2), IV, 1900, pag. 517; Wortmann (Landw. Jahrb., XXII, 1892, pag. 557); Henneberg (Zeitschr.

<sup>(1)</sup> La neutralizzazione del liquido ambiente può invece agire favorevolmente perchè inibisce il lavoro della glicogenasi (enzima idrolitico).

f. Spiritusind., 25, 1902, n. 35), Heinze (Centr. f. Bakter. (2); XII 1904-1905, pag. 60), mentre il glicogeno può, tutt'al più, rappresentare una sostanza di riserva per lievito che venga artificialmente messo a digiunare;

2) perchè il glicogeno scompare dal lievito quando lo zucchero non è ancora tutto fermentato (Jodlbauer, Zeitschr. f. Rübenzuckerind., 1888; Gontscharuk, Centr. f. Bakter. (2), VI, 1900, pag. 546; Meissner; Wortmann, Ber. 20. Weinbaukongress, Mainz, 1902, pag. 31; Henneberg, Zeitschr. f. Spiritusind., 33, 1910, pag. 242; Heinze);

3) perchè il glicogeno si formi in maggior quantità nel lievito molto aereato (Henneberg), dove i prodotti di digestione dello zucchero sono utilizzati meglio per la costruzione di materiali cellulari diversi;

4) infine, perchè il glicogeno si forma, a preferenza in presenza di zuccheri fermentiscibili, mentre non è del tutto impossibile la sua origine anche da materiali non fermentiscibili, ma che possono comparire durante la digestione degli zuccheri, come la glicerina, l'acido lattico, l'acido succinico (Laurent).

Applicando anzi i nostri procedimenti di narcosi, plasmolisi ecc., si potrebbe passare in rassegna una gran quantità di composti organici e vedere quali di essi cadano sotto l'azione della glicogensintesi: si arriverebbe così a stabilire, da una parte, quale sia il prodotto intermedio della fermentazione, da cui il glicogeno si suole formare nel lievito; dall'altra parte, si porrebbe appunto la mano su almeno uno di quei prodotti intermedi della fermentazione alcoolica, la cui identificazione affatica da tanto tempo i ricercatori.

Agronomia. — *Siderazione o Biocoltura?* Nota del professore C. LUMIA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

## RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Segretario MILLOSEVICH, a nome dei Soci CIAMICIAN. relatore, e NASINI, legge una Relazione, colla quale si propone la inserzione negli Atti accademici della Memoria del prof. G. BRUNI, avente per titolo: *Ricerche teoriche e sperimentali sulle soluzioni solide.*

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, messe ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

## PERSONALE ACCADEMICO

Il Corrispondente VIOLA legge la seguente Commemorazione del Socio nazionale prof. GIORGIO SPEZIA.

Quando, pochi mesi fa, io vidi l'uomo, di cui oggi l'Accademia commemora la perdita, egli mi sembrava così forte, florido e giovane di ispirito, che mi figuravo di vederlo ancora molti anni donato ai suoi studi e ai suoi apparecchi; rimasi scosso e attonito davanti a questa incognita della sorte, quando il giorno 10 novembre 1911 mi fu telegrafato la sua morte improvvisa, perchè la leggera indisposizione, da cui egli fu colto due giorni prima, non lasciava presagire la catastrofe imminente. Ed io credo che tutti, conoscitori dello Spezia, amici, colleghi, discepoli, siano stati dolorosamente impressionati di questa subitanea sparizione, mentre un mese prima apparivano ancora i risultati della sua attività scientifica, si seguiva l'andamento dei suoi lavori sperimentali, e si era in aspettazione per la fine di una sua esperienza. Perchè lo Spezia fu un grande sperimentatore, a differenza di molti eminenti mineralogisti, sempre fedele al principio, che egli spesso ripeteva con Leonardo da Vinci, e che dava l'impronta del suo carattere, essere superfluo una discussione o una teoria, quando una sola esperienza può risolvere un dubbio.

Giorgio Spezia nacque l'8 giugno 1842 in Piedimulera in provincia di Novara da genitori e progenitori dediti alla coltivazione delle miniere aurifere di Pestarena in Vall'Anzasca, ed ebbe così coi natali l'amore per gli studi mineralogici, in cui lavorò, si perfezionò sempre e divenne grande.

Studiò e finì gli studi universitari in Pavia, e distintosi nella battaglia del Volturmo, ove si arruolò con la spedizione Cosenz, continuò e finì gli studi di ingegneria al Valentino con una tesi di laurea, che ha per titolo: *Sulla ventilazione delle miniere*, uscita nel 1867.

Ebbe per maestri quelli che tenevano allora alto in Piemonte la scienza mineralogica, il Gastaldi, il Sella, lo Strüver, e si perfezionò ancora in Germania nelle Università di Gottinga e di Berlino, ma soprattutto con la guida del Wöhler.

Ritornato in patria, fu dapprima assistente di mineralogia del Gastaldi, e indi, pochi anni dopo, compiuto il trasporto del museo mineralogico nella attuale sede, dove dimostrò coltura, costanza e amore per le collezioni, succedette ai mineralogisti piemontesi nella cattedra di quella Università, dapprima come incaricato, e definitivamente nel 1878, assumendo inoltre la direzione del museo.

La scelta dello Spezia a direttore del museo mineralogico, che oggi è fra i più belli d'Europa, fu effettivamente felice; fu uno di quei pochi casi, in cui un giovane modesto, intelligente, di animo forte e di carattere aperto e leale, prometteva più di quanto dimostrassero le sue semplici pubblicazioni; esempio che ancora oggi dovrebbe tenere in seria considerazione in vari concorsi ed in varie offerte di cattedre universitarie; ed in effetto la carriera scientifica dello Spezia fu una delle più brillanti, come il Sella aveva presentato, tutta dovuta alla sua costante operosità ed al suo ingegno.

La sua attività scientifica formata di esperienze proprie e di propri concetti, si iniziò nel 1871 con lo studio sugli avvallamenti di sponde avvenuti lungo le rive del Lago Maggiore, e si chiuse, singolare coincidenza, con lo studio intorno all'avvallamento delle sponde dei laghi, basato su scandagli nei luoghi franati. Egli pubblicò circa quaranta Memorie scientifiche, in generale esili di mole, ma frutto di lunghe esperienze; talune di più anni di indagini, e tutte recanti un'impronta personale.

Per sollevarsi fino al giusto valore dello scienziato, per impadronirsi, direi, dell'ideale che sempre lo guidava nella sua vita di lavoratore, è mestieri aggruppare i suoi lavori in due distinte categorie, benchè anch'esse abbiano qualcosa di singolarmente comune, nell'una delle quali si devono comprendere lavori di osservazioni mineralogiche, petrografiche e di geologia dinamica, nell'altra lavori propriamente sperimentali, che riguardano non solo la mineralogenesi, ma assicurano eziandio le basi di una parte importante della geologia chimica. Egli fu infatti non solamente mineralogista, ma anche geologo e petrografo nel vero senso; perchè per lui la geologia dovrebbe progredire con l'esperienza, come insegnarono il Bischof, il Bunsen, il Daubrée e pochi altri.

Le sue prime esperienze furono istituite nell'intento di indagare le cause del colore dello zirconio, lavoro pubblicato nel 1876; quindi si estesero alla melanoflogite della Sicilia, alla plasticità dell'itacolumite, alla formazione dell'anidrite, alla fusibilità dei minerali, all'origine dello zolfo nei giacimenti siciliani. Ma le esperienze che più lo distinsero, e resero noto presso

ogni nazione il nome di Spezia, hanno per oggetto l'influenza della temperatura nella solubilità e nella genesi dei minerali, esperienze che egli iniziò intorno al 1886 e proseguì senza interruzione fino alla sua morte.

È noto che i geologi e i petrografi, per la maggior parte, attribuirono come attribuiscono ancora molta importanza al fattore pressione nella genesi e nella rigenerazione dei minerali costituenti le rocce.

In appoggio di questo modo di vedere sorse il grande mineralogista Sartorius von Waltershausen, il quale asseriva essere la cristallizzazione dell'apofillite sciolta a 180° C. di temperatura in un tubo chiuso, un fenomeno dovuto unicamente all'azione, che può produrre la pressione di 12 atmosfere; e nonostante le esperienze di Bunsen e di Daubrée quelle idee continuarono a conservarsi se non a rafforzarsi in riguardo di altri fenomeni dinamometamorfici non controllati dall'esperienza, e non ostante le esperienze dello Spring sulle reazioni chimiche sotto forti pressioni, le quali in ultima analisi sono avverse alle dette idee.

Da questo postulato geologico, che ha dominato per molto tempo nella vecchia geologia e si è infiltrato nella nuova, ha origine la campagna indefessa e condotta con tenacità di propositi dallo Spezia, il solo che rimase in campo contro una falange di teorici, e che vinse, avendo netta la immagine di quanto l'esperienza avanza sulla teoria.

Egli comprese che nuove esperienze a nulla varrebbero o a poca utilità condurrebbero, ove innanzi tutto non si eliminassero i dubbî, che lasciarono dietro di loro i risultati sperimentali di precedenti osservatori, e che radicarono nei geologi una serie di equivoci, divenuti principî fondamentali. Onde iniziò le sue esperienze, ripetendo quelle di altri nelle stesse condizioni e in condizioni diverse.

Nel 1886 intraprese l'esperienza sulla formazione dell'anidrite, dimostrando che essa non è possibile nemmeno alla pressione di 500 atmosfere equivalente ad un'altezza idrostatica di circa 5000 metri, confutando così l'asserzione del Bischof. Con esperienze analoghe lo Spezia dimostrò che nella decomposizione del vetro nell'acqua riscaldata ad alta pressione, il fattore causale che entra in vigore, non è la pressione, ma l'elevata temperatura che ne è la conseguenza.

I conoscitori profondi degli studi e delle esperienze dello Spezia, che seguirono passo passo il cammino da lui percorso nel campo scientifico, possono facilmente sintetizzare il valore del nostro caro estinto con brevi parole, poichè un grande naturalista e sperimentatore, quale fu lo Spezia, non ha bisogno che si rilevi questo o quel pregio in questo o quel lavoro eminente.

Ma chi si assume il compito di imprimere nella mente altrui tutta la bellezza dell'edificio da lui costruito in quasi 40 anni di operosità, è obbligato a trattare più diffusamente, non dico per enumerarne i vari lavori e per tesserne gli elogi, chè mi sembrerebbe codesto ufficio, semplice sî, ma anche

poco gradito e poco degno, e non rispondente al tributo che lo Spezia ha portato in un campo nuovo; conviene soffermarvisi alquanto, specialmente poi in riguardo di tutti coloro, che non poterono seguire la corrente scientifica da lui vivificata, eppure oggi sentono il vuoto che la sua morte ha lasciato. La personalità spiccata dell'estinto esige anzi che si parli di alcune esperienze con minuti particolari, perchè è propriamente nei particolari, nell'esattezza e nella intima connessione fra il fine e i mezzi, che rifulge il carattere del nostro compianto mineralogista.

È noto che lo Spring ottenne il solfuro di rame sottoponendo ad alta pressione una miscela di solfo e rame; e così ancora il bijoduro di mercurio da una miscela di ioduro potassico e bicloruro di mercurio; ma è altresì noto che questi risultati dello Spring non poterono confortare i sostenitori della teoria che la pressione statica funge come fattore importante nelle reazioni chimiche; ma è in ogni modo merito dello Spezia, avere dimostrato non essere possibili le dette reazioni alla temperatura di  $-13^{\circ}$  C, qualunque pressione d'altronde vi si impieghi, purchè la pressione non provochi sorgenti di calore, come una pressione dinamica.

In seguito l'intento dello Spezia era di dimostrare che la pressione ha effetto insignificante nei processi chimici in confronto di quanto invece ha la temperatura; e fece perciò reagire una soluzione di silicato sodico sullo zolfo, a due distinte pressioni, dapprima a 100 atmosfere, indi a 1600, quella alla temperatura di  $300^{\circ}$  C., questa alla temperatura ordinaria. Nella prima esperienza lo Spezia ottenne cristalli di quarzo e solfuro sodico dopo sole 43 ore, nella seconda egli non ottenne alcuna reazione nemmeno dopo 6 mesi.

A misura che lo Spezia ideava nuovi apparecchi e le esperienze gli insegnavano nuove modificazioni da apportarsi agli elementi determinanti lo stato di un corpo, i risultati divenivano più precisi ed inconfutabili; e perciò vediamo nei lavori dello Spezia ripetersi numerose e difficili esperienze sulla cristallizzazione del quarzo, che lo tennero occupato in questi ultimi anni.

La modificazione della silice amorfa in silice cristallizzata avviene a temperatura elevata e in varie forme. Una soluzione di silicato sodico reagisce sull'opale alla temperatura di circa  $300^{\circ}$  e alla pressione di 100 atmosfere producendo quarzo; la stessa modificazione non si è verificata alla temperatura ordinaria e a qualsiasi pressione nemmeno a 6000 atmosfere, comechè il contatto sia durato 8 anni.

Allo Spezia premeva ancora di eliminare una falsa interpretazione data alle esperienze di Pfaff, il quale ammetteva d'aver dimostrato che una parte di quarzo si scioglie in 4700 parti di acqua nel termine di 4 giorni, quando la pressione fosse di 290 atmosfere. Ebbene lo Spezia, rilevando alcuni errori incorsi nelle precedenti misure, dimostrò che il quarzo non si scioglie nell'acqua a temperatura ordinaria nemmeno sotto la pressione di 1750 atmosfere, ma invece vi è solubile a  $100^{\circ}$  e alla pressione ordinaria.



E proseguì inoltre le esperienze sulla solubilità del quarzo, variando opportunamente temperatura e pressione, fino a riuscire nell'intento, dimostrando che un accrescimento della pressione, anche notevole, non modifica affatto il grado di solubilità del quarzo nell'acqua. Con analoghe esperienze egli dimostrò che l'accrescimento del quarzo è massimo nella direzione del suo asse ternario, e minimo nella direzione normale ad esso.

Le esperienze sulla solubilità e cristallizzazione del quarzo continuarono senza posa; e chi oggi ancora visita il Museo di Torino, ha agio di vedere colà gli apparecchi ideati dallo Spezia, ove sono rinchiusi frammenti di quarzo in via di accrescimento, i quali dovevano essere levati soltanto fra mesi e mesi. Tutti ricordano i bellissimoi cristalli di quarzo, limpidissimi, che lo Spezia portò seco a Roma nell'epoca del congresso internazionale di chimica applicata; quei prodotti artificiali assomiglianti ai quarzi del Del-finato con intreccio di fili d'oro per dimostrarne la provenienza artificiale, riscossero gli applausi e l'ammirazione di tutti gli intervenuti.

Non si deve immaginare che i cristalli di quarzo ottenuti dallo Spezia nel corso delle sue esperienze, siano un prodotto accidentale, presentatosi durante le indagini aventi per primo fine la legge che governa la solubilità del quarzo. La sua genesi, la formazione di bei cristalli, come si presentano in natura, dà propriamente la prova di detta legge, ricercata con assidua cura.

Infatti il problema che tormentava lo Spezia in questi ultimi anni, era quello di seguire la traccia di questa prova, che la pressione non altera la solubilità del quarzo e di altri minerali, ma che solo il grado di temperatura è fattore indispensabile in tale processo.

A quest'intento egli costruì un apparecchio, il quale doveva dimostrare insieme l'una e l'altra parte del problema; e con esso ottenne in un regime la soluzione, nell'altro l'accrescimento di cristalli di quarzo in soluzione di silicato sodico, come egli aveva preveduto all'inizio dell'esperienza.

Le due fasi, solida e liquida, venivano sottoposte alla stessa pressione, ma a due diverse temperature; superiormente a temperatura più elevata, dove i frammenti si scioglievano, inferiormente a temperatura più bassa, dove la soluzione più densa poteva raccogliersi e dar luogo all'accrescimento dei cristalli di quarzo, i quali rappresentavano così il risultato finale di un processo continuo.

Oggi la chimica-fisica ha fatto sparire molti equivoci, avendo fissato bene i punti cardinali circa i luoghi di trasformazione, che separano le regioni stabili dei composti e degli stati di questi composti, e circa il concetto di soluzione; sicchè vi sono soluzioni liquide, come vi sono soluzioni solide a diverse pressioni e temperature, e le leggi che governano le une, valgono anche per le altre. Lo Spezia, con i risultati inconfutabili sopra oggetti poco solubili, offre un ricco contingente in vari campi attigui della

scienza; egli fissa dati importanti nella genesi dei minerali, consolida un punto di appoggio nella geologia chimica eliminando vecchi e falsi principi, e porta aiuto alla chimica fisica, aiuto che ingrandisce pensando ai sacrifici costati al nostro caro.

Con commozione si seguì l'attività tenace dello Spezia nel campo geologico e petrografico, ovunque sorgevano modi di vedere contrari a quelli che potevano essere provati da misure dirette. Così possiamo ricordare la formazione della Wollastonite, che secondo alcuni dovrebbe essere possibile con l'intervento di una forte pressione fra calcare e silice in intimo contatto fra di loro, perchè il volume molecolare della Wollastonite è minore della somma dei volumi molecolari dei suoi componenti. Ma lo Spezia dimostrò in due modi che questa reazione non è possibile, e che non è il caso di invocare la teoria dei volumi molecolari, quando altre condizioni, per l'effettuarsi della reazione, non sono soddisfatte. Egli impiegò 6000 atmosfere per comprimere quarzo contro calcare senza ottenere la Wollastonite; e dimostrò che nelle rocce delle gallerie del Frejus e del Sempione, ove la pressione può valutarsi a 1000 atmosfere, la Wollastonite non esiste nel contatto fra calcari e quarziti, benchè altri l'abbiano osservata in analoghe contingenze. Lo Spezia avrà così la riconoscenza dei geologi, tutti, che si occupano di giaciture minerarie, per avere chiaramente indicato essere la diminuzione della temperatura, non della pressione, la causa del riempimento di litoclasti quarzifere; e dei petrografi ancora, che parlando di metamorfosi dinamica dei minerali costituenti le rocce, ricorderanno sempre i lavori sperimentali dello Spezia, e si troveranno nella necessità di ripetere, seguendo la scuola di lui, una esperienza innanzi che una qualsiasi teoria o discussione sorga sopra un fatto osservato.

I lavori ricordati dello Spezia servono a ridarci il carattere dell'insigne mineralogista, a consacrare il nome di lui; ma giammai a far supporre che lo Spezia si limitasse esclusivamente alla scienza da lui professata, perchè parecchie altre pubblicazioni dimostrano il suo ingegno versatile, la sua vasta coltura.

Come critico fu sempre ascoltato, sia che la sua autorevole voce si elevasse a favore dell'insegnamento superiore, sia che egli scrivesse in difesa della dignità nazionale, come quando esortava gli italiani a non sottoscrivere in favore di un osservatorio vulcanologico internazionale da istituirsi in Napoli.

L'Accademia dei Lincei, che lo ebbe Corrispondente fino al 1901, e quindi Socio nazionale, ha voluto tributargli due volte onore e riconoscenza in merito ai suoi lavori pazienti e importantissimi. Ed essa, così facendo, non premiava le sue modeste pubblicazioni, ma il frutto del suo lavoro di lunghi anni.

La prima volta l'Accademia proponeva lo Spezia al premio reale per la mineralogia in vista di un suo pregiato lavoro sull'origine dello zolfo nei

giacimenti siciliani, che veniva pubblicato in un'epoca, in cui sembrava definitivamente risolto il problema geologico con l'ipotesi della riduzione dei gessi. Lo Spezia rimise in vigore l'antica ipotesi basata sul vulcanismo, già avanzata dal Humboldt nel 1824 per altri giacimenti solfiferi, ipotesi che questa volta è sostenuta dalla paragenesi dei minerali, specialmente solfo, celestina e silice, e controllata da esperienze di laboratorio.

La seconda volta lo Spezia ebbe il premio reale in merito dei suoi lavori, non del tutto ultimati, ma esposti chiaramente in brevissime Note, sulla solubilità e genesi dei minerali, nell'intento di dimostrare che la curva di essa sale con la temperatura. L'Accademia ha dovuto riconoscere la costanza dello scienziato nel raggiungere il fine prefissosi, malgrado polemiche o tacciate o esposte, che si sollevarono contro di lui. L'anno dopo lo elesse Socio nazionale.

Giunto al fine del mio dire, col vivo desiderio di mettere in vera luce l'uomo di scienza, sdegnoso di ogni vanità che passa, e solo appassionato per le conquiste scientifiche che rimangono, un'angoscia mi assale, se le mie poche e disadorne parole possano raffigurare la grandezza dell'uomo, che molto taceva, moltissimo operava e con commozione esponeva, ma sempre freddamente, i risultati delle sue esperienze. L'invito a me fatto dal nostro illustre Presidente, mi ha molto spronato a vincere questa angoscia, e nel ringraziarlo della sua benevolenza verso di me, mi conforta il pensiero, che se le mie parole non aggiungono gloria all'amato estinto, possano almeno giovare ai più, che ricorderanno sempre i nostri maggiori, i quali si sono resi utili alla scienza nonchè alla patria.

Ed io sento in questa occasione il bisogno di ricordare ancora che gli uomini di scienza resisi illustri con lavoro faticoso e indefesso, amarono la patria e la famiglia e furono sempre pronti ad ogni evento per l'utilità altrui, come se il dovere per le ricerche scientifiche, con lavori austeri nel conseguire il vero, richiamasse con forza un dovere più elevato quale è quello di figlio, sposo, padre e cittadino, ed ambidue si sorreggessero per il conseguimento del bene comune.

Lo Spezia fu di carattere franco e leale, padre affettuoso, insegnante e maestro scrupoloso, cittadino pronto in più incontri per la cosa pubblica, dove si adoperò spesso con saggezza e utilmente.

E quanto lo Spezia fu illustre nella scienza, altrettanto spiegò un amore tenerissimo per l'alpinismo. e fu come il Sella uno dei più gagliardi soci del Club alpino italiano, che così altamente contribuisce all'educazione morale e fisica della gioventù. Per lui l'Ossola non aveva confronti per bellezze e ricchezze alpine, ed era conoscitore profondo non delle Alpi soltanto. Chi parlerà con più competenza di me, delle lotte alpine vinte dallo Spezia, ricorderà con soddisfazione che il famoso alpinista del Monte Rosa fu illustre nella mineralogia, dove vinse altrettante lotte, forse non meno difficili.

Il PRESIDENTE dà il triste annunzio della perdita fatta dall'Accademia nella persona del Socio straniero prof. G. DALTON HOOKER, Direttore dell'Orto botanico di Kew, mancato ai vivi il 10 dicembre 1911, nell'età di 92 anni. Apparteneva all'Accademia, per la Botanica, sino dal 2 luglio 1875, ed era il più anziano dei Soci stranieri. A 23 anni prese parte alla spedizione di F. C. Ross al polo antartico, e ne riportò la descrizione di 3 mila specie di piante. Esplorò, per studiarne la flora, il Tibet, l'Imalaia, l'India, il Marocco, l'Atlante, il Colorado, la California.

Il Presidente BLASERNA comunica che, conosciuta la nomina del Corrispondente CAGNI a Contrammiraglio, si affrettò ad inviargli, anche a nome dell'Accademia, felicitazioni ed auguri, e che ne ebbe la seguente risposta:

Illustre professore,

La ringrazio per le sue gentili felicitazioni e la prego di aggradire col sincero augurio di un felicissimo nuovo anno i miei più deferenti saluti.

UMBERTO CAGNI.

## CONCORSI A PREMI

Il Segretario MILLOSEVICH dà comunicazione degli elenchi dei concorrenti ai premi scaduti col 31 dicembre 1911.

Elenco dei lavori presentati per concorrere al premio

di S. M. il Re per la *Chimica*.

(Premio L. 10,000. — Scadenza 31 dicembre 1911).

BARBIERI NICOLA ALBERTO. 1) « Composizione chimica della Retina » (ms.). — 2) « Riassunto sulla composizione chimica della Bile » (ms.). — 3) « Sulla composizione chimica del rosso d'ovo o sulla non esistenza delle lecitine libere o combinate » (ms.).

1. BRUNI GIUSEPPE. 1) « Sul riconoscimento dei composti racemici » (st.). — 2) « Soluzioni solide e miscele isomorfe fra composti a catena aperta, saturi e non saturi. Note 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> (con F. GORNI) » (st.). — 3) « Sui fenomeni di equilibrio fisico nelle miscele di sostanze isomorfe. Nota 2<sup>a</sup> (con F. GORNI) » (st.). — 4) « Soluzioni solide e miscele isomorfe » (st.). — 5) « Sulle soluzioni solide nelle miscele di tre sostanze. Nota 1<sup>a</sup> » (st.). — 6) « Sulle soluzioni solide nelle miscele di tre sostanze. Nota 2<sup>a</sup> (con F. GORNI) » (st.). — 7) « Sulle soluzioni solide » (st.). — 8) « Sugli equilibri eterogenei fra cristalli misti di idrati salini isomorfi (con W. MEYERBOFFER) »

(st.). — 9) « Sulla formazione dei cristalli misti per sublimazione (con M. PADOA) » (st.). — 10) « Sulla distinzione fra polimorfismo ed isomeria chimica » (st.). — 11) « Ricerche sulle soluzioni solide e sull'isomorfismo (con M. PADOA) » (st.). — 12) « Ricerche sulle soluzioni solide e sull'isomorfismo (con L. MASCARELLI) » (st.). — 13) « Sulle relazioni fra le proprietà dei vari corpi come solventi crioscopici e le loro costanti di cristallizzazione (con M. PADOA) » (st.). — 14) « Ricerche sulle soluzioni solide e sull'isomorfismo (con M. PADOA) » (st.). — 15) « Ricerche sulle soluzioni solide e sull'isomorfismo » (st.). — 16) « Sul comportamento delle soluzioni insolventi dimorfi (con A. CALLEGARI) » (st.). — 17) « Soluzioni solide fra nitro e nitroso-derivati (con A. CALLEGARI) » (st.). — 18) « Sulla configurazione degli stereoisomeri mateici e fumarici e dei corrispondenti composti acetilenici » (st.). — 19) « Ricerche sulle soluzioni solide e sull'isomorfismo (con A. TROVANELLI) » (st.). — 20) « Studii sulla racemia (con F. FINZI) » (st.). — 21) « Soluzioni solide e isomorfismo » (st.). — 22) « Formazione e scomposizione di cristalli misti fra nitrati e nitriti alcalini (con D. MENEGHINI) » (st.). — 23) « Sul peso molecolare dell'acqua sciolta in vari solventi (con M. AMADORI) » (st.). — 24) « Isomeria chimica e polimorfismo » (st.). — 25) « Soluzioni solide e colloidali » (st.). — 26) « Sulle soluzioni dello jodio in alcuni idrocarburi ciclici (con M. AMADORI) » (st.). — 27) « Formazione di soluzioni solide metalliche per diffusione allo stato solido. Nota 1<sup>a</sup> (con D. MENEGHINI) » (st.). — 28) « Formazione di soluzioni solide metalliche per diffusione allo stato solido. Nota 2<sup>a</sup> (con D. MENEGHINI) » (st.). — 29) « Sulla formazione di soluzioni solide fra sali alcalini per diffusione allo stato cristallino (con D. MENEGHINI) » (st.). — 30) « Sul calore di formazione delle soluzioni solide (con M. AMADORI) » (st.).

2. PALLADINO PIETRO. — « I composti chimici nello spazio » (ms.).

3. PERATONER ALBERTO — 1) « Sulla costituzione degli acidi meconico, comenico e piromeconico » (st.). — 2) « Sopra un prodotto di condensazione dell'alcol acetolico » (st.). — 3) « Sulla tautomeria dell'acido piromeconico » (st.). — 4) « Sulla trasformazione di derivati dell'acido meconico in ossipiridine (e LEONARDI) » (st.). — 5) « Sopra una pretesa ossima dell'acido meconico » (e TAMBURELLO) » (st.). — 6) « Identità dell'acido laricico di Stenhouse col maltolo » (st.). — 7) « Ricerche sull'ossipirone ed alcuni suoi derivati I » (st.). — 8) « Sulla costituzione dell'acido comenico (e PALAZZO) » (st.). — 9) « Sopra alcuni eteri alchilici dell'acido piromeconico (e SPALLINO) » (st.). — 10) « Sulla costituzione dell'acido omicomenico (e CASTELLANA) » (st.). — 11) « Sulla costituzione del maltolo (e TAMBURELLO) » (st.). — 12) « Sopra alcuni pirideni dell'acido piromeconico e del maltolo » (st.). — 13) « Eterificazione del piridone con diazoidrocarburi grassi (e AZZARELLO) » (st.). — 14) « Ricerche sull'ossipirone e sopra alcuni suoi derivati » (st.). — 15) « Sull'acido isonitroso-dipiromeconico di Ost » (st.). —

16) « Sull'acido piromecazonico di Ost (e TAMBURELIO) » (st.). — 17) « Sull'acido ossi-piromecazonico di Ost » (st.). — 18) « Sintesi di N-ossi-piridoni (e TAMBURELIO) » (st.). — 19) « Idrazione dell'acido piromeconico e suoi derivati (e CARAPELLO) » (st.). — 20) « Sulla struttura dell'acido bi-bromocomenico e sulla tautomeria dell'acido comenico (e D'ANGELO) » (st.). — 21) « Sintesi dell'acido piromeconico » (st.).

4. PIUTTI ARNALDO — 1) « Sul potere assorbente per l'aria di alcune varietà di carboni vegetali (e MAGLI) » (st.). — 2) « L'Elio nell'aria di Napoli e nel Vesuvio » (st.). — 3) « L'Elio nei minerali recenti » (st.). — 4) « Sull'assorbimento dell'Elio nei sali e nei minerali » (st.). — 5) « La ricerca dell'Elio nell'atmosfera » (st.). — 6) « Ricerche sull'Elio » (st.). — 7) « Sulla radioattività dei prodotti della recente eruzione dell'Etna (e MAGLI) » (st.). — 8) « Sopra i derivati di amminofenoli con anidridi ed acidi bibasici » (st.). — 9) « Sopra alcuni ammidati di acidi ftalici (e ABATI) » (st.). — 10) « Sopra modificazioni diversamente colorate di alcuni composti chimici » (st.). — 11) « Sopra alcuni derivati dell'acido 1. 5. amminosalicilico » (st.). — 12) « Azione degli idrati ed alcoolati alcalini sopra immidi non sature » (st.). — 13) « La velocità di addizione del bromo agli acidi itaconico citraconico e meraconico (e CALCAGNI) » (st.). — 14) « Velocità di addizione del bromo alle immidi di alcuni acidi maleinammici sostituiti » (st.). — 15) « Derivati maleinici e fumarici di P. amminofenoli » (st.). — 16) « Comunicazioni dell'Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologia della R. Università di Napoli diretto dal prof. Piutti » (st.). — 17) « Azione di acidi dicarbonici non saturi sui P.-ammiufenoli » (st.). — 18) « Sulle cronoisomerie (e DE' CONNO) » (st.). « Sulla densità delle asparigine » (st.). — 19) « Influenza della temperatura e della concentrazione sul potere rotatorio delle soluzioni acquose ed alcuni asportati monoalcolici » (st.). — 20) « Sull'aria liquida » (st.). — 21) Sull'impiego dell'aria liquida nelle analisi tossicologiche » (st.). — 22) « Sopra gli acidi delle *Bigonia Catalpa* (e COMANDUCCI) » (st.). — 23) « Sulla presenza del bismuto nelle piriti di Agordo (e HOFFANI) » (st.). — 24) Sull'impiego del tetracloruro di carbonio nella ricerca delle materie coloranti proibite dalla Legge Sanitaria nelle paste alimentari (e BENTIVOGLIO) » (st.). — 25) « Sul formaggio *Molitorio* (e DE' CONNO) » (st.). — 26) « Analisi chimica dell'acqua termominerale *Grego* (e COMANDUCCI) » (st.). — 27) « Analisi dell'acqua minerale *Apollo* (e D'EMILIO) » (st.). — 28) « Analisi chimica dell'acqua minerale da tavola *Rio d'Oliveto* (e COMANDUCCI) » (st.).

Elenco dei lavori presentati al concorso alla Fondazione *Santoro* (1911).

1. CANOVETTI COSIMO — 1) « Resoconto delle esperienze sulla resistenza dell'aria a Maggio Valsamina » (ms.). — 2) « Propulsori aerei e stato attuale dell'aviazione. Resoconto » (st.).

2. GORINI COSTANTINO — 1) « Studi sulla fabbricazione nazionale dei formaggi grana, ecc. » (st.). — 2) « I fermenti selezionati e il trattamento igienico del latte nelle bacinelle contro lo smagrimento e l'inverdimento del Grana » (st.). — 3) « Ricerche batteriologiche sui foraggi conservati nei silos » (st.). — 4) « Le polpe di barbiabietola fresche, conservate e secche in rapporto colla microflora e colla sanità del latte » (st.). — 5) « Ricerche sulla virulenza dei fermenti lattici contenuti nelle dejezioni delle vacchine » (st.). — 6) « Un saggio di penetrazione scientifica nel caseificio alpino » (st.). — 7) « Ricerche sui cocchi acido-presamigeni del formaggio (*micrococcus casei acido-proteolyticus* I e II) » (st.). — 8) « Il comportamento dei batteri acidopresamigeni (acidoproteolitici) del formaggio di fronte alle temperature basse in rapporto col loro intervento nella maturazione dei formaggi » (st.). — 9) « L'istituzione agraria Ponti e i silos con fermenti selezionati » (st.). — 10) « Per l'applicazione dei fermenti selezionati ai formaggi reggiani e svizzeri » (st.).

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci: PINCHERLE, TARAMELLI; dei Corrispondenti: BERLESE, LUSTIG, PASCAL, SILVESTRI; e dei signori: DE TONI, ROSÈN. Fa poi particolare menzione della pubblicazione della R. Accademia delle scienze di Torino: *Onoranze centenarie internazionali ad Amedeo Avogadro*; dell'*Atlante della Finlandia*, dono della Società geografica finlandese; e del grande *Atlante di spettri tipici* edito per cura della R. Accademia delle scienze di Vienna.

Il Presidente BLASERNA fa omaggio, a nome dell'autore, di un interessante trattato del prof. KORN, trattato che riguarda la storia delle esperienze relative alla trasmissione delle immagini a distanza, e le recenti e pratiche applicazioni fatte dallo stesso Korn. Il Presidente presenta inoltre un volume, dandone notizia, degli *Annales* dell'Osservatorio d'astronomia fisica di Parigi, nel quale il Socio straniero H. DESLANDRES espone le ricerche da lui compiute sull'atmosfera solare.

Il Socio PIROTTA offre due Memorie a stampa del prof. LONGO: *Su le nespole senza noccioli* e *Sul Ficus Carica*, e ne rileva l'importanza.

E. M.

---





CONCORSI A PREMI

*Millosevich* (Segretario). Comunica gli elenchi dei lavori presentati per concorrere al premio Reale per la *Chimica* e alla Fondazione *Santoro* del 1911 . . . . . Pag. 68

PRESENTAZIONI DI LIBRI

*Millosevich* (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci: *Pincherle*, *Taramelli*, *Berlese*, *Lustig*, *Pascal*, *Silvestri*, dai sigg. *Dè Toni*, e *Rosèn*, dalla Società geografica finlandese e dalla R. Accademia di scienze di Vienna " 71

*Blaserna* (Presidente). Fa omaggio di un'opera del prof. *Korn* sulla trasmissione telegrafica dei disegni, e ne discorre. . . . . " "

*Pirotta*. Offre due pubblicazioni del prof. *Longo* e ne parla . . . . . " "

I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 7 gennaio 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

<i>Levi-Civita.</i> Sulle onde di canale . . . . .	Pag. 3
<i>Borzi e Catalano.</i> Ricerche sulla morfologia e sull'accrescimento dello stipite delle Palme (*) " . . . . .	14
<i>Enriques.</i> Sulle superficie algebriche con un fascio di curve ellittiche . . . . .	" "
<i>Lauricella.</i> Sulla distribuzione della massa nell'interno dei pianeti . . . . .	18
<i>Id.</i> Sulla risoluzione delle equazioni integro-differenziali dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti in superficie (*) . . . . .	26
<i>Viola.</i> La legge di Hauy nei cristalli solidi, fluenti e liquidi (*) . . . . .	27
<i>Abraham.</i> Sulla teoria della gravitazione (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> ) . . . . .	" "
<i>Levi.</i> Sulle condizioni sufficienti per il minimo nel calcolo delle variazioni (Gli integrali sotto forma parametrica) (pres. dal Socio <i>Bianchi</i> ). . . . .	30
<i>Signorini.</i> Sul teorema di Whittaker . . . . .	36
<i>Amaduzzi.</i> Masse luminose dei Riggi in scariche ottenute con differenza di potenziale alternativa (pres. dal Socio <i>Righi</i> ) . . . . .	40
<i>Agno e Valla.</i> Idrolisi di sali dei metalli bi- e trivalenti (pres. dal Socio <i>Nasini</i> ) (*) . . . . .	41
<i>Id.</i> Sulla ripartizione della soda fra acido borico e acido carbonico (pres. <i>Id.</i> ) (*) . . . . .	" "
<i>Puxeddu.</i> Sulla costituzione del diisoeugenolo (pres. dal corrisp. <i>Peratoner</i> ). . . . .	42
<i>Scandola.</i> Sui chetoni derivati dall'isomiristicina (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) . . . . .	47
<i>Lovisato.</i> Anfiboli di Monte Pl. bi presso Terranova Pausania (Sardegna) (pres. dal Socio <i>Struever</i> ) (*) . . . . .	54
<i>Tarico.</i> Contributo allo studio del Cambriano della Sardegna (pres. dal Socio <i>Parona</i> ) (*) " . . . . .	" "
<i>Bruschi.</i> Su la formazione del glicogeno nella cellula di lievito (pres. dal Socio <i>Pirotta</i> ) " . . . . .	" "
<i>Launna.</i> Siderazione o Biocultura? (pres. <i>Id.</i> ) (*) . . . . .	60

RELAZIONI DI COMMISSIONI

<i>Ciamician</i> (relatore) e <i>Nasini.</i> Relazione sulla Memoria del prof. <i>G. Bruni</i> , intitolata: Ricerche teoriche e sperimentali sulle soluzioni solide . . . . .	" 61
--	------

PERSONALE ACCADEMICO

<i>Viola.</i> Commemorazione del Socio nazionale prof. <i>G. Spezia</i> . . . . .	" "
<i>Blaserna</i> (Presidente). Da annuncio della morte del Socio straniero prof. <i>Dalton Hooker</i> e commemora brevemente l'estato . . . . .	" 68
<i>Id.</i> Comunica i ringraziamenti del corrisp. <i>Cagni</i> , per le congratulazioni inviategli a nome dell'Accademia, in seguito alla sua nomina a Contrammiraglio . . . . .	" "

Segue in terza pagina.

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile.

Roma 21 gennaio 1912.

N. 2.

# ATTI

DELLA

## REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO MCCIX.

1912

SERIE QUINTA

### RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 21 gennaio 1912.*

Volume XXI. — Fascicolo 2°

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. N. SALVIUCCI

1912

## 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 6 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 a 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 21 gennaio 1912.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Botanica. — *Ricerche sulla morfologia e sull'accrescimento dello stipite delle Palme.* Nota preventiva del Socio A. BORZÌ e del dott. G. CATALANO.

Che lo stipite delle Palme sia suscettivo di crescere in spessore è stato accertato fin dalla prima metà del secolo scorso dal Mohl mediante misure dirette; ma egli non ci dà alcuna notizia certa sul modo come l'ispessimento si verifichi.

Al De Bary per il primo si deve la spiegazione dell'aumento diametrale degli stipiti delle Palme, ammettendo un semplice aumento di volume dei singoli costituenti istologici primari e degli spazi intercellulari; spiegazione giunta fino a noi pressochè immutata e confermata nei lavori dell'Eichler, dello Strassburger, del Petersen, del Potonié, del Möller, del Kraus, del Barsikow.

Recentemente lo Zodda ha messo in rilievo la parte che ha in certe Palme nel processo d'ispessimento diametrale la segmentazione in massa del parenchima fondamentale; e lo Strassburger quella della formazione delle radici avventizie nelle specie di *Washingtonia* con la presenza dei relativi focolari neofornativi; ed infine anche il Baccarini ha lumeggiato molto la questione, meglio accelerando e particolareggiando i fatti.

Una grave lacuna rimane tuttavia aperta, mancando, allo stato attuale delle nostre conoscenze, una prova diretta, epperò sicura, circa il comporta-

mento degli stipiti nelle loro varie fasi di sviluppo, relativamente alle loro dimensioni diametrali; ed un'altra lacuna esiste inoltre nel fatto che tutt'ora manca una analisi lucida del meccanismo onde agiscono le vere cause dell'accrescimento.

Già uno di noi (Borzi) aveva fin dal 1894 pensato di colmare tali lacune, istituendo a tal uopo una serie di misure della circonferenza di due esemplari di *Washingtonia filifera*, crescenti nel Giardino botanico di Palermo, a differenti altezze, anno per anno, alla stessa epoca.

Cosicchè oggidì, dopo circa 19 anni, siamo in possesso di una serie preziosa di dati, che saranno riferiti nel lavoro *in extenso*, ma che ci permettono di comunicarne fin d'ora i risultati di non lieve importanza, perchè, oltre a risolvere in modo definitivo l'antica questione dell'accrescimento diametrale del fusto delle Palme, sono ricchi di conseguenze sulla morfologia generale del corpo di queste piante.

Le presenti ricerche sono state rivolte su due tipi di stipiti, dei quali l'uno, di cui ci porge esempio appunto la *Washingtonia filifera*, comprende gli ordinarii stipiti eretti e cilindrici che abbiamo chiamato, avuto riguardo al loro modo di accrescimento eguale in tutte le direzioni rispetto all'asse longitudinale, col nome di *stipiti ad accrescimento eguale simmetrico*. Accanto ad essi però vi è un altro tipo che comprende i pochi singolari casi di stipiti in forma di rizomi, ma crescenti fuori del suolo in direzione più o meno obliqua e dotati di un accrescimento unilaterale, i quali perciò abbiamo designato coll'espressione di *stipiti ad accrescimento unilaterale, asimmetrico*.

### I. Stipiti ad accrescimento eguale simmetrico.

In una sezione trasversale dello stipite di una Palma adulta, ad es. di *Washingtonia filifera*, troviamo un numero di elementi istologici (cellule del parenchima fondamentale ed elementi vascolari) di gran lunga superiore a quello che si trova in una sezione corrispondente dello stipite giovane. Questo fatto basta da solo a dimostrare come sia per lo meno insufficiente la causa dell'aumento di volume dei singoli elementi istologici e degli spazii intercellulari invocata da quasi tutti gli autori a spiegare il fenomeno dell'incremento diametrale. Infatti, se questa causa valesse da sola, dovremmo trovare nella sezione trasversale di uno stipite adulto delle cellule gigantesche, in proporzione alla dimensione diametrale della corrispondente sezione di uno stipite giovane, cosa che qualunque elementare osservazione destituisce di ogni realtà. E poichè le Palme non hanno meristemi capaci di attività neofornativa alla maniera del cambio delle Dicotiledoni, resta a spiegarsi da dove provengano e come si aggiungano ai preesistenti i nuovi costituenti istologici.

Come ha osservato il Baccarini, l'intero meccanismo dell'accrescimento diametrico degli stipiti dipende anzitutto dalla particolare « orientazione » che vengono a prendere i tessuti generati dal cono di vegetazione rispetto all'asse longitudinale e da un successivo processo di spostamento verso il basso dei tessuti già formati.

Per i tratti inferiori degli stipiti ha pure qualche importanza nell'accrescimento la formazione delle radici avventizie, come vuole lo Strassburger.

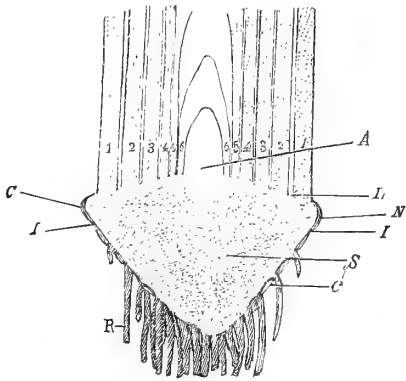


FIG. 1. — Spaccato longitudinale semischematico di una *Washingtonia filifera* di 4-5 anni d'età. (Tipo ad accrescimento eguale simmetrico). — *S*, stipite precedentemente formato; *N*, nuove porzioni di stipite derivanti dalle basi fogliari (corteccia degli Autori); la linea di separazione tra le antiche formazioni e le nuove corrisponde al periciclo dello Strassburger o « zona limite » dello Zodda. *I*, internodii; *C*, cicatrici fogliari vecchie; *R*, radici; *A*, cono di vegetazione; 1, 2, 3, 4, ... foglie attive.

Volendo ora analizzare in particolare la maniera onde agiscono le suddette cause, converrà rivolgere la nostra attenzione ai gruppi di tessuti che vengono mano mano prodotti dal cono di vegetazione, poichè a quest'ultimo risale sempre l'origine prima di ogni fattore dell'accrescimento.

Esaminiamo perciò lo stipite di una giovane Palma, ad es. di una *Washingtonia filifera*, di 5 o 6 anni di età. Liberatolo da tutte le foglie fin nella loro inserzione, esso presenta la forma grossolana di due coni uniti per la base, la quale corrisponde al diametro massimo dello stipite; quello inferiore, in posizione capovolta, si approfonda nel suolo ed è coperto dalle radici, tanto più giovani quanto più vicine all'orlo della base massima; mentre quello superiore, in posizione normale, sporge fuori del suolo, portando le foglie sulla sua superficie (ved. fig. 1).

Però, mentre il cono inferiore è regolarmente sviluppato nel senso dell'altezza, quello superiore è invece assai schiacciato, non avendo che una altezza limitatissima in confronto al diametro della base comune col primo.

Codesto rapidissimo sviluppo del diametro trasversale a qualche millimetro sotto il breve cono di vegetazione, dipende dalla già accennata particolare orientazione dei tessuti generati dall'apice, orientazione, cioè, lungo una direzione assai obliqua rispetto all'asse verticale, che è quella appunto delle generatrici del cono superiore.

Come è noto, i tessuti originati all'apice consistono negli abbozzi fogliari, i quali trovano la loro inserzione in una superficie, che, piccola dapprima, si estende in seguito in una vasta area circolare che giunge ad abbracciare l'intero contorno del corpo.

Col successivo prodursi di nuove foglie, le preesistenti vengono spinte gradatamente lungo le generatrici del cono a partire dal centro comune che è l'apice di vegetazione; di guisa che le più vecchie cicatrici fogliari oltrepassano l'orlo della base massima e scendono in giù lungo i fianchi del cono inferiore, dove si ritrovano già vecchie, ricoperte dalle più giovani radici.

Ma perchè ciò avvenga, bisogna necessariamente ammettere che i tessuti sottostanti alla inserzione della guaina fogliare e la guaina fogliare stessa, fino a un certo punto, siano in grado di assumere successivamente una posizione via via più lontana dal centro, dove furono originariamente prodotti, il che non può avverarsi se non in seguito ad una attività dei tessuti delle basi fogliari stesse, persistente oltre il cono di vegetazione e il cui risultato sia la costruzione di materiali, cioè di plessi di tessuti, necessari a tenere occupata una zona circolare più vasta.

È facile quindi capire come avvenga l'accrescimento diametrico dello stipite. Arrivando successivamente sempre nuovi tessuti appartenenti alle basi fogliari via via più recenti all'orlo periferico della base massima dei due coni sovrapposti, si ha una progressiva aggiunta di plessi istologici, che poichè si verifica omogeneamente in ogni direzione laterale, ha per risultato la dilatazione dello stipite nella direzione concentrica.

Evidentemente dunque dipende dal numero e dalla grandezza delle foglie attive presenti in un dato momento della vita della pianta il valore assoluto del diametro in quello stesso momento; tal numero e tal grandezza essendo, come è noto, limitati, nella prima età della pianta si ha, in questa stessa età, un valore assoluto del diametro corrispondentemente piccolo. Aumentando mano mano con l'età il numero e le dimensioni delle foglie attive, aumenta pure in proporzione il valore del diametro.

Ma questo aumento non è indefinito. È noto a tutti che il numero delle foglie che costituiscono il ciuffo terminale di una Palma adulta in condizioni normali di vegetazione si mantiene pressochè costante fino alla fine della sua vita. Seguendo il principio su esposto, questo fatto dimostrerebbe che il diametro del fusto della Palma, a partire da una certa età, si debba mantenere costante, e lo stipite cioè debba avere una forma cilindrica.



Ora uno dei risultati più notevoli dei dati raccolti sul diametro delle specie di *Washingtonia*, cui abbiamo accennato nella introduzione, è senza dubbio quello che ci permette di confermare con la prova diretta il suddetto principio e di stabilire ciò che può chiamarsi la *dimensione diametrale specifica*, ossia la dimensione diametrale definitiva dello stipite, il cui valore oscilla, secondo le condizioni di paese e di cultura, intorno ad una media costante.

Infatti, le misure istituite sui nostri due esemplari, di *Washingtonia filifera*, hanno dato dal 1906 per l'uno, e dal 1907 per l'altro fino ad oggi (1), valori costanti del diametro, dall'altezza di m. 2,50 dal suolo in su; il che significa che da sei anni circa, gli stipiti si sono arrestati nel loro sviluppo diametrale, presentando una forma esattamente cilindrica da quell'altezza in su e conica solamente verso la base per effetto della formazione delle radici avventizie. Il valore del diametro della porzione cilindrica è di m. 0,76 nell'uno, e di m. 0,77 nell'altro; cifre che forse rappresentano dei massimi di valore specifico, date le eccellenti condizioni di sviluppo e di cultura di cui godono i nostri esemplari in questo Giardino botanico. Lo esame di altri esemplari della medesima specie e della stessa età coltivati in vari giardini di Palermo, conferma la esattezza di tale cifra.

L'osservazione di tanti anni poi, intorno alle vicende della crescita dello stipite di parecchi esemplari di altre specie di Palme, coltivati all'aperto sotto il clima di Palermo, ci permette di stabilire la *dimensione diametrale* delle dette specie nelle seguenti cifre, che rappresentano le medie di numerose accurate misure :

<i>Archontophoenix Cunningamii</i> Wendl. . . . .	Diametro cm.	20
<i>Chamaedorea elatior</i> Mart. . . . .	" "	2
<i>Chamaerops humilis</i> L. . . . .	" "	19
<i>Cocos flexuosa</i> Mart. . . . .	" "	32
" <i>Romanzoffiana</i> Cham. . . . .	" "	25
<i>Livistona australis</i> Mart. . . . .	" "	35
<i>Phoenix dactylifera</i> L. [ . . . . .	" "	50
" <i>canariensis</i> Hort. . . . .	" "	71
" <i>reclinata</i> Jacq. . . . .	" "	20
<i>Sabal princeps</i> Hort. . . . .	" "	41
" <i>Blackburniana</i> Claz. . . . .	" "	30
" <i>Palmetto</i> Lood. . . . .	" "	33

(1) Si tratta di due esemplari quasi eguali e piantati alla stessa epoca (1876).

## II. Stipiti ed accrescimento unilaterale asimmetrico.

Come si è detto, dei due tipi nei quali, avuto riguardo al modo di accrescimento dello stipite, abbiamo diviso le Palme, il secondo comprende quelle poche specie nelle quali la massa caulinare prende l'apparenza di un rizoma sporgente dal suolo in direzione più o meno obliqua. Questa forma, descritta per la prima volta dal Martius per la *Sabal mexicana*, corrisponde ad una varietà di uno dei cinque tipi descritti dal Mohl, sotto il nome di « Palme acauli », nella quale varietà la sporgenza del rizoma viene vagamente attribuita alla spinta delle radici che da esso ne dipartono. Sfortunatamente, non avendo avuto l'Autore alcun esemplare delle Palme in questione non si hanno da lui ulteriori delucidazioni sulla morfologia di queste singolari piante.

Al Karsten si debbono veramente dei ragguagli di qualche importanza sull'argomento, giacchè egli in due lavori successivi descrive siffatte forme di stipiti nella *Klopstockia cerifera*, nella *Sabal minor* (*S. Adansonii*) e nei generi *Dyplotemium*, *Trithrinax* ed *Acroconium*, e rappresenta uno stadio giovanile dello stipite a forma eretta e cilindrica, il quale è suscettivo di persistere lungamente in modo che la medesima specie assume due differenti fisionomie e può ricevere due nomi diversi secondo che venga considerata nell'uno o nell'altro stadio. Lo stesso troviamo indicato nelle « Pflanzenfamilien » dell'Engler e Prantl, dove accanto alla forma adulta normale di un *Ceratoxylon* è rappresentata la forma giovanile a rizoma della stessa specie.

Limitandoci per ora al caso della *Sabal Adansonii* Gurn. che è certo uno degli esempî più tipici, vediamo come se ne costituisce lo stipite.

Il rizoma sporgente ha la forma di un semicono, leggermente incavato a doccia nella faccia interna. Tutta la superficie è coperta dalle aree d'inserzione delle antiche foglie, e poichè si tratta di foglie ampiamente guainanti, tali aree d'inserzione o cicatrici fogliari sono dei semianelli che si completano sul lato interno. Nel loro spessore si vedono decorrere i fasci, in direzione che va dall'alto, dove trovano innesto nei fasci radicali, verso il basso. Con questi anelli alternano tratti di rizomi nudi, dai quali partono, in numero di tre o più gli assi radicali quasi allo stesso livello. Cosicchè l'intero organo pare formato da tanti articoli via via più grandi procedendo verso il basso, data la forma conica dell'organo, e le relative superfici di inserzione fogliare appartengono alle foglie via via più recenti. L'estremità inferiore, ingrossata e arrotondata, cioè la base del semicono, è involta dalle guaine di queste ultime foglie, le quali, girandola, guadagnano le ultime superfici d'inserzione. Le più esterne sono però stracciate e disseccate.

L'intero rizoma fa, rispetto al resto della pianta che si solleva verticalmente da terra, un angolo che varia, secondo i soggetti, da un massimo di 45° ad un minimo di pochi gradi, giungendo perfino al quasi perfetto parallelismo con la parte aerea. (V. fig. 2).

È facile comprendere a questo punto che noi avremmo ricostituito la forma solita degli stipiti cilindrici ed eretti ove immaginassimo di piegare il rizoma facendolo girare attorno alla estremità ingrossata ed arrotondata che sta sotto terra fino a portarlo sul prolungamento inferiore dell'asse della

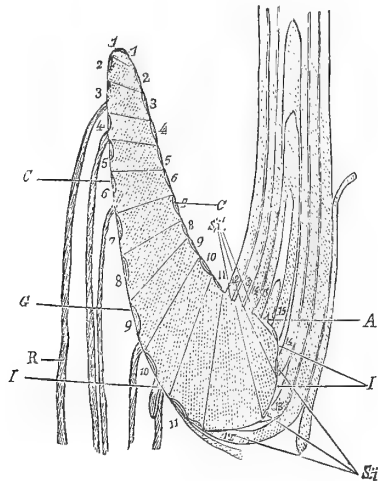


FIG. 2. — Spaccato longitudinale semischematico di una *Sabal Adansonii*, di 4-5 anni d'età. (Tipo ad accrescimento unilaterale, asimetrico). I numeri progressivi indicano le porzioni di stipite via via più recenti; i numeri 12, 13, 14, ... indicano le foglie attive. Lo sviluppo degli internodi (*I*) è stato, per ciascuna foglia, massimo sotto la superficie d'inserzione (*S. i.*) di destra, minimo sotto quella (*S'. i'*) di sinistra. Le altre lettere come nella fig. 1.

parte aerea. Infatti le radici verrebbero a trovarsi nella posizione normale ed i fasci decorrerebbero normalmente dal basso verso l'alto, e l'estremità ingrossata ed arrotondata corrisponderebbe alla massima dimensione diametricale (base dei due coni sovrapposti) che abbiamo descritta nel tipo della *Washingtonia filifera*.

Ma non è altrettanto facile stabilire le cause che hanno determinato siffatto piegamento dello stipite per un angolo di quasi 180°, fenomeno che sembrerebbe quasi un'anomalia se la sua generalità e relativa diffusione non stessero a provarci il contrario.

Le nostre ricerche in proposito hanno dato una spiegazione del fenomeno fondata sulla considerazione degli ordinari processi di accrescimento che già abbiamo esposto nella prima parte del presente lavoro.

Abbiamo stabilito infatti come la persistente attività dei tessuti sottostanti alla superficie d'inserzione delle bozze fogliari sia la causa ultima della produzione di porzioni di stipiti via via più estese; però procedendo codesta attività omogeneamente in ogni punto si aveva la costituzione di un corpo assile cilindrico, regolare, dalla cui superficie venivano ad emergere le foglie, disposte secondo l'ordine filotassico proprio della specie.

Ora nella *Sabal Adansonii* l'attività del tessuto sottostante alla superficie d'inserzione fogliare non interessa tutta quanta la zona d'inserzione stessa, ma è quasi nulla in metà di questa zona, cioè sotto una semicirconferenza, che ha costante orientazione rispetto all'asse verticale.

Ne deriva l'annullamento o quasi di una metà longitudinale di stipite o in altri termini la crescita unilaterale dell'organo.

Il cono di vegetazione, che nei tipi normali viene spinto sempre più in alto, qui rimane sempre nella sua posizione originaria; le più antiche inserzioni fogliari, invece di trovarsi sottostanti alle più recenti, si trovano sopra a queste; ciò perchè le aggiunte delle nuove porzioni di stipiti, pur verificandosi, come sempre, in direzione basifuga, subiscono, per effetto della mancata formazione dell'altra porzione, una vera rotazione di circa 180°, spingendo così in su le porzioni di stipiti preesistenti.

La metà di guaina fogliare, sotto la cui inserzione avviene appunto la produzione del plesso caulinare segue fin che può codesta rotazione della rispettiva superficie d'inserzione semicircolare; poi, girato l'angolo, si straccia e cade via sfogliandosi.

Senza spendere altre parole in descrizioni, rimandiamo il lettore alla ispezione della figura schematica, che meglio acclarerà i fatti.

Venendo ora alla sintesi del nostro lavoro, ci preme essenzialmente di far rilevare il fatto, già dimostrato, che la produzione dello stipite dipende dall'attività dei tessuti sottostanti alle basi fogliari, il che ci dà ragione di seguire il concetto Delpiniano, considerando tali tessuti come di natura *fillo-podiale*.

Ed infatti, da quanto si è detto sin qui e meglio ancora dall'esame delle nostre figure semischematiche, risulta che le nuove porzioni di stipiti, che, aggiungendosi alle preesistenti determinano l'accrescimento del fusto di queste piante, si identificano con i plessi di tessuti sottostanti alle basi fogliari, e che quindi nulla giustifica il comune concetto del fusto quale entità morfologica distinta, sia per la continuità istologica, che v'è tra foglie ed internodi e sia per quanto le osservazioni organogenetiche dimostrano, come sarà meglio esposto nel lavoro *in extenso*. Appena compiutamente abbozzata la lamina fogliare e il picciolo, l'attività di queste basi continua ancora per qualche tempo verso il basso per una durata ed estensione longitudinale e per una larghezza che variano secondo le specie. Da ciò dipende la svariata fisionomia esteriore che prende lo stipite delle Palme. Ad una attività limi-



L'esempio che fornisce la prova dell'affermazione precedente mi è porto dalla nota varietà  $V_6$  del 6° ordine di  $S_3$ , intersezione di due varietà degli ordini 2, 3.

Già il sig. Fano <sup>(1)</sup>, mediante un'analisi profonda, ha provato che questa varietà (immagine del complesso cubico di rette) è in generale *non razionale*. Io dimostro qui che essa può essere rappresentata sopra una involuzione dello spazio  $S_3$ .

2. Consideriamo la varietà  $V_6$ , a 3 dimensioni, dello spazio  $S_3$ , intersezione di una quadrica  $Q$  e di una varietà cubica. Ci sono sopra  $V_6$  due sistemi  $\infty^3$  di linee piane, cubiche,  $C$ , sezioni dei piani appartenenti a  $Q$ , i quali formano appunto due sistemi  $\Sigma, \Sigma'$ .

Consideriamo le  $C$  segate dei piani di  $\Sigma$ . Le  $C$  di questo sistema passanti per un punto  $A$  di  $V_6$  costituiscono una serie razionale, che viene razionalmente rappresentata sopra una retta, senza aggiunta di irrazionalità dipendenti dal punto  $A$ , come si vede mercè la rappresentazione kleiniana di  $V_6$  nello spazio rigato, dove ai piani di  $\Sigma$  corrispondono i punti di questo spazio.

Ora sopra ogni  $C$  per  $A$  si può determinare razionalmente *un* punto, cioè il tangenziale di  $A$ ; al variare di  $C$  questo punto descrive una curva razionale,  $K$ , passante per  $A$  con una certa molteplicità, che si trova facilmente essere 4. Ripetiamo la costruzione a partire da un punto  $A$  variabile su  $V$ , e avremo infinite curve razionali  $K$  generanti una superficie razionale  $F$ . Ripetiamo ancora la costruzione facendo variare  $A$  su  $F$ , ed otterremo  $\infty^2$  curve razionali  $K$  che invaderanno tutta la varietà  $V_6$ . Queste  $K$  si possono riferire birazionalmente alle rette di una stella data in  $S_3$ . Per tal modo ad ogni punto di  $S_3$  corrisponderà *un* punto di  $V_6$ , ma viceversa ad un punto di  $V_6$ , corrisponderanno *più* punti di  $S_3$ , e i gruppi di punti analoghi (al variare del punto corrispondente su  $V_6$ ) genereranno in  $S_3$  una involuzione.

Dunque la varietà  $V_6$  si può rappresentare sopra una involuzione di  $S_3$ , la quale risulta non razionale. c. d. d.

3. Come è stato notato dal sig. Noether (e successivamente da me) la *varietà cubica generale*  $V_3$  di  $S_4$  si può rappresentare sopra una involuzione di coppie di punti in  $S_3$ . Il teorema sopra stabilito rende assai probabile che la  $V_3$  *non sia razionale*. A questa convinzione io sono giunto da qualche anno per mezzo di un procedimento che aspetta ancora di essere rigorosamente dimostrato, e che si basa sulle considerazioni seguenti:

1) Se la  $V_3$  è razionale esiste una sua rappresentazione su  $S_3$  che non degenera quando la  $V_3$  acquista un punto doppio.

<sup>(1)</sup> *Sopra alcune varietà algebriche a tre dimensioni aventi tutti i generi nulli.*  
Atti Accad. di Torino, 1908.

2) In tale ipotesi il sistema delle superficie cubiche di  $S_3$  passanti per una sestica di genere 4, si può considerare come limite di un sistema lineare d'ordine  $n > 3$ , rappresentativo della  $V_3$  generale, e quindi esiste una superficie (riducibile o irriducibile) d'ordine  $n - 3$ , che sommata alle cubiche suddette, dà luogo a superficie (connesse) di genere 0. Il che è impossibile.

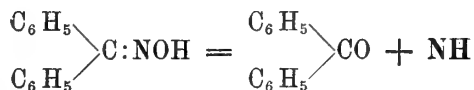
**Chimica.** — *Interessante decomposizione di alcune ossime.*

Nota del Socio A. ANGELI.

Recentemente, nell'eseguire una determinazione di azoto sopra l'ossima del benzofenone, già nota da lungo tempo e che preparammo allo scopo di identificare questo chetone, ho osservato che quando il calore si avvicina a quella parte del tubo dove l'ossido di rame è mescolato alla sostanza, questa d'un tratto si decompone con improvviso sviluppo gassoso. In sulle prime ho creduto che la determinazione fosse andata perduta, ma invece i numeri trovati corrisposero esattamente a quelli richiesti dalla teoria.

Ho voluto perciò esaminare come si comportasse la sostanza da sola, al riscaldamento, ed ho potuto accertare che anche in tubo da saggio, verso la temperatura di  $180^\circ$ , essa si decompone nello stesso modo.

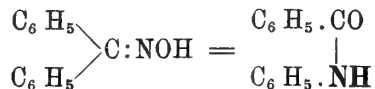
Il gas che si sviluppa è azoto; nello stesso tempo si forma ammoniaca e rimane indietro benzofenone puro. Senza dubbio la reazione si potrà rappresentare per mezzo dell'eguaglianza:



ed il residuo NH si scinderà successivamente in azoto ed ammoniaca:

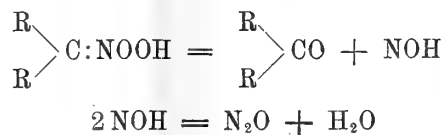


Si comprende subito che la trasposizione di Beckmann delle ossime è in stretto rapporto con la nuova trasformazione:



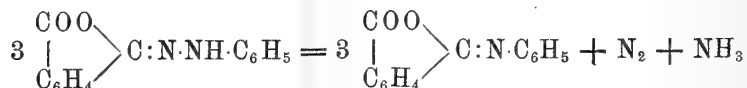
La sola differenza risiede nel fatto che il residuo NH invece di staccarsi dalla molecola, va a porsi fra il carbonile ed un residuo benzolico; in tutti e due però ricompare il carbonile primitivo.

È da notarsi che la nuova trasformazione presenta pure una certa analogia con la decomposizione che subiscono spontaneamente alcuni acidi nitronici e che venne scoperta da Nef:



e come si sa anche gli acidi nitronici possono, a loro volta, venire isomerizzati ad acidi idrossammici, senza dubbio in seguito ad una reazione perfettamente simile a quella che si compie nella trasposizione di Beckmann.

Accennerò infine che ultimamente F. D. Chattaway, Ch. L. Cumming e B. H. Wilsdon (1) hanno descritta una decomposizione della ftalilidrazide, che si compie del pari per mezzo del calore:



e che, senza dubbio, è da intendersi nello stesso modo di quella presentata dalla benzofenonossima.

Ciò stabilisce una nuova rassomiglianza di comportamento fra derivati dell'idrossilammina e dell'idrazina.

Sopra altre scissioni analoghe riferirò in altra Comunicazione.

**Cristallografia.** — *La legge di Haüy nei cristalli solidi, fluenti e liquidi.* Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Non è raro che la legge di Haüy dei cristalli è data sotto l'espressione di legge degli indici razionali, senza calcolare che una tale espressione non ha senso, se essa non è connessa col grado di probabilità delle faccie. Il Panebianco (2) ben a ragione rileva che la legge di Haüy ha assunto una trasformazione così fallace, persino in libri di cristallografia ottimi per varî aspetti; e come esempio egli riporta opportunamente il caso che le faccie di un dodecaedro pentagonale regolare possono assumere indici razionali, quando l'errore piccolissimo degli angoli cada nel limite degli errori di osservazione. Innumerevoli di simili esempî potrebbero essere riferiti.

(1) Chemiker Zeitung (1911). pag. 864 (dai Rendiconti della Chemical Society).

(2) R. Panebianco, *L'isogonismo*. Rivista di mineralogia e cristallografia italiana, vol. XI, 1, 2, 1911.



Recentemente la legge di Hauy ha assunto una precisa espressione nella legge delle complicazioni <sup>(1)</sup>, le quali sono tanto più probabili, quanto più esse sono semplici.

Del resto la legge dei numeri piccoli, in cui la legge di Hauy viene così tradotta, non è solo una legge cristallografica, ma è legge generale che si ripete in una grande serie di fenomeni naturali, come la legge dei numeri grandi di Poisson, tanto nella fisica quanto nella chimica. Questa legge di Poisson si osserva infatti nelle faccie vicinali dei cristalli, le quali hanno indici grandi ed appaiono con frequenza in tutti i cristalli con sviluppo notevole.

Benchè la legge di Hauy sia una legge sperimentale, tuttavia essa non può essere dimostrata direttamente con l'esperienza. Con la teoria della struttura omogenea Bravais, e già prima di lui Hauy, svilupparono le condizioni, a cui le faccie fondamentali devono soddisfare, e così ancora diedero il primo impulso alla legge delle complicazioni, che però ha preso recentemente una forma diversa.

Non pochi cristallografi si infatuarono nella teoria della struttura, come mezzo per rendersi ragione della figura dei cristalli, e credettero come credono ancora che con ciò sia tutto risolto <sup>(2)</sup>. Fra questi va annoverato anche il Becke <sup>(3)</sup>, il quale anzi trova che la teoria della struttura è lo spediente didattico eccellente per dimostrare ciò che con la teoria della struttura non è dimostrabile; senza nemmeno badare che con la teoria della struttura non si spiega altro che lo stato omogeneo e anisotropo della sostanza cristallizzata. Essi trascurano un fattore importantissimo, che si risolve nella tensione superficiale, come ben a ragione ha dimostrato O. Lehmann <sup>(4)</sup>, nei suoi numerosi scritti; questa tensione superficiale può avere un'azione energica sulla figura di alcuni cristalli, e senza che la legge di Hauy manchi del suo vigore.

Anzi i sostenitori della teoria della struttura omogenea cristallina trovano manchevoli le argomentazioni del Lehmann, che un cristallo possa avere forma sferica e possedere struttura regolare, quasi ciò manchi ai molti cri-

<sup>(1)</sup> V. Goldschmidt, *Ueber Entwicklung der Kristallformen*. Zeits. f. Krystall. 1897, I Theil., XXVIII Bd. 1; II Thl. XXVIII Bd. 414; E. v. Fedorow, *Beiträge zur Zonalen Krystallogr.* Zeitsch. f. Krystall., 1902, XXXV, 25; H. Baumhauer, *Ueber den Ursprung und die gegenseitigen Beziehungen der Krystallformen*, Freiburg, 1901; Id., *Geometrische Kristallographie*. Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie, 1, 1911.

<sup>(2)</sup> C. Viola, *Ueber das Grundgesetz der Kristalle*. Centralblatt für Miner. Geol. etc., Stuttgart, 1905, 225.

<sup>(3)</sup> Fr. Becke, *Tschermak's Min. u. petrogr. Mitt.*, Wien, 1904, 23, 462; Ar. Schwantke, Centralblatt für Min. geol. etc., Stuttgart, 1905, 559.

<sup>(4)</sup> Fra le numerose pubblicazioni di O. Lehmann vedi: *Die Gestaltungskraft fließender Kristalle*. Physikalische Zeitschr., annata 7<sup>a</sup>, n. 21. pp. 722 e 789.

stalli plastici, quali il gesso, il nitrato di ammonio, il ioduro d'argento, il talco, la calcite ecc., che ci appaiono spesso in bellissime figure con faccie ricurve e con omogeneità perfetta, che i fenomeni ottici rivelano.

Io entro così nel problema prefissomi, se e come la legge di Hauy è applicabile a tutti i cristalli indistintamente, solidi, fluenti e liquidi <sup>(1)</sup>.

Come per un liquido, si deve ammettere anche per un solido in contatto con un mezzo liquido, che le molecole vicine alla superficie di contatto, la cui sfera d'azione è tagliata da questa  $ll$ , fig. 1, in due parti  $C_1$  e  $C_2$ , sono sottoposte a una forza normale proveniente dall'attrazione delle molecole del solido, situate nella calotta  $C'_1$  della sfera, e da quella delle molecole del liquido, situate nella calotta eguale ed opposta  $C_1$ , della sfera di azione. La risultante di queste due attrazioni può essere rivolta, ora verso l'interno del solido, ora verso l'esterno, ora essere nulla; nel primo caso avvenendo crescita del solido, nel secondo decrescenza, e nel terzo caso equilibrio fra solido e liquido.

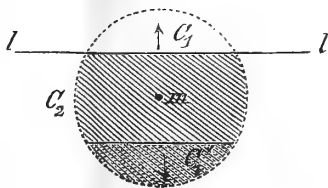


FIG. 1.

L'accrescimento del cristallo a spese del liquido in una direzione, la quale è normale alla superficie, sarà naturalmente funzione di detta risultante normale, e come prima approssimazione si può anzi supporre che l'incremento in una unità di tempo sia proporzionale alla forza <sup>(2)</sup>.

Ma oltre la forza normale che attira le molecole della superficie, e che può essere positiva, negativa e nulla, esiste una forza tangenziale, la tensione superficiale, la quale tende a tenere unita la superficie stessa. Questa ultima non è mai nulla, finchè esiste contatto discontinuo fra due fasi, solido e liquido, solido e gas, liquido e liquido, liquido e gas. La tensione superficiale, che si misura, come è noto, per unità lineare, cade nel piano tangente della superficie, e porta perciò su una superficie piana mai fenomeno di inflessione, ma sempre accorciamento o dilatazione.

(1) Fra solido e liquido Lehmann fa una stridente differenza. In quello vi è sempre una resistenza interna tangenziale, in questo essa è nulla. I cristalli fluenti sono molli, aventi una grande plasticità, e quindi una piccolissima resistenza interna tangenziale; essi appartengono dunque alla classe dei cristalli solidi.

(2) C. Viola, op. cit.

Se la superficie di contatto fra due stati eterogenei è curva o piegata, la tensione superficiale genera una pressione, che diremo *pressione esterna*, la quale può avere per effetto una deformazione della superficie stessa o vincere forze esterne o di massa, a cui il corpo è sottoposto.

Così p. e. quando i liquidi acquistano una superficie curva come conseguenza dell'adesione alle pareti di un vaso, in cui essi sono contenuti, la pressione esterna tiene equilibrio al peso di una colonna di liquido, come nei tubi capillari; e il liquido in tal caso si alza, quando la sua superficie è concava verso l'esterno, o si abbassa nel caso opposto.

Il fenomeno della deformazione per effetto della pressione esterna avviene nei solidi come nei liquidi, solamente che la pressione esterna non è sempre in grado di vincere la resistenza interna del solido.

Per vedere come la pressione esterna possa esercitare azione deformatrice nei cristalli, consideriamo i cristalli limitati da superficie perfettamente piane, immersi in un mezzo amorfo (liquido). A questo intento sarà necessario tenere conto di due forze, l'attrazione normale alla superficie, la quale è nulla nel caso che il cristallo non si sciolga nè si accresca, e la tensione superficiale, la quale in nessun caso può annullarsi.

Immaginiamo che rispetto alla prima il cristallo si trovi in perfetto equilibrio, come in una soluzione satura o in un liquido di fusione al limite della sua trasformazione, e incominciamo con la tensione superficiale, rispetto alla quale esaminiamo il possibile stato di equilibrio.

La tensione superficiale, che cade nei piani limitanti il cristallo ed è la stessa in tutti i punti per unità lineare, non può produrre, come si è detto, altro effetto che di dilatare o comprimere la superficie, quando questa vi si possa prestare; per lo più essa comprime la superficie. All'incontro la tensione superficiale applicata ai punti di spigoli o ai vertici del cristallo nella direzione delle faccie, deve dar luogo a una pressione esterna.

Per presentare la questione da un punto di vista molto semplice, e possibilmente chiaro, consideriamo una zona del cristallo con due sole coppie di faccie parallele. Immaginiamo che questa zona sia normale al piano del disegno, in guisa che le coppie di faccie ci appariscano quali coppie di rette  $a, \bar{a}, b, \bar{b}$ , fig 2, e gli spigoli relativi, quali punti  $o, o', o'', o'''$ . Parlando di queste rette e rispettivamente di questi punti intenderemo di estendere il ragionamento alle faccie e rispettivamente agli spigoli, che essi rappresentano.

Sopra  $a, \bar{a}, b, \bar{b}$  agiscono tensioni superficiali, la cui grandezza vogliamo indicare con  $T$ , fig. 2. Consideriamo a parte il punto  $o$ ; possiamo applicare in esso due tensioni del valore  $T$ , le cui direzioni cadono in  $a$  e  $b$ . La loro risultante di grandezza  $T_o$  è la pressione esterna, che tende a spingere lo spigolo  $o$  verso l'interno del cristallo. Altrettanto si avrà nei punti  $o', o''$  e  $o'''$ , che rappresentano spigoli normali al piano del disegno.

La pressione esterna  $T_0$  applicata in  $o$  troverà la sua opposta eguale interna nel caso di equilibrio e allora il cristallo, crescendo, rimarrà limitato dalle coppie  $a, \bar{a}, b, \bar{b}$  nella zona in esame. Ma se la resistenza interna sarà minore della pressione esterna  $T_0$ , questa produrrà una deformazione del cristallo, presumibilmente solo nelle vicinanze del punto  $o$ . Nel supposto che il cristallo rimanga una sostanza omogenea, la deformazione consisterà in uno scorrimento o scivolamento delle particelle cristalline lungo una faccia, che dovrà formarsi smussando lo spigolo  $o$ . In altre parole l'esistenza della pressione esterna  $T_0$  maggiore della resistenza interna del cristallo, farà sparire lo spigolo  $o$ , e in luogo delle sole faccie  $a, b$ , si avrà nella stessa zona ancora una faccia che chiameremo con la stessa lettera  $o$ , fig. 2 e 3,

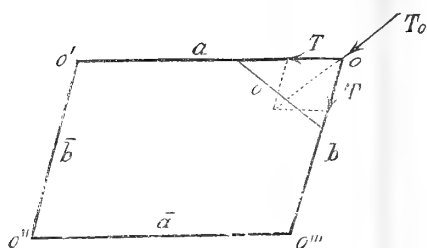


FIG. 2.

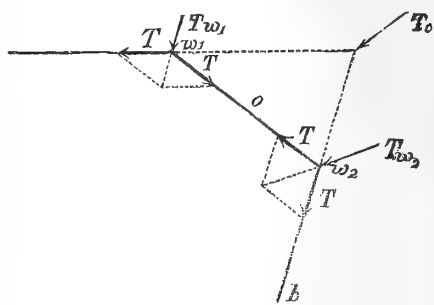


FIG. 3.

e che taglia  $a, b$  secondo due spigoli, i quali nella fig. 3 sono rappresentati dai punti  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Se la fase cristallo e la fase amorfa, da cui esso è circondato, si trovano in equilibrio, la deformazione del cristallo per effetto della pressione esterna  $T_0$ , non potendo alterare il volume del cristallo, consisterà naturalmente in uno scorrimento delle particelle da  $a$  verso  $b$  o viceversa, in guisa però che in luogo dello spigolo  $o$  subentri una faccia  $o$ , con la formazione della quale cessa la pressione esterna  $T_0$ .

Ora il ragionamento fatto per il punto  $o$  e per la pressione esterna  $T_0$  si può estendere ai punti  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Infatti in  $\omega_1$ , fig. 3, vi sono due tensioni superficiali  $T$  nelle direzioni di  $a$  e di  $o$ , le quali compongono la pressione esterna  $T_{\omega_1}$  applicata in  $\omega_1$ . Questa pressione esterna può essere minore, eguale o maggiore della resistenza interna alla plasticità; in questo ultimo caso non vi sarà equilibrio, il quale invece potrà essere raggiunto con una deformazione del cristallo in vicinanza di  $\omega_1$ , e con la formazione di una faccia che smussa lo spigolo in  $\omega_1$ . Questa nuova faccia, che possiamo indicare con la stessa lettera  $\omega_1$ , rappresenta una faccia di scorrimento <sup>(1)</sup>,

<sup>(1)</sup> Questa faccia di scorrimento non è naturalmente la stessa come quella che entra nella definizione di Reusch.

determinerà due nuovi spigoli  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , fig. 4, rispetto ai quali si può ripetere il ragionamento fin qui svolto. Nel punto  $\omega_2$ , fig. 3, vi sarà la pressione esterna  $T\omega_2$ , atta a produrre deformazione, e così via.

Da qui si può concludere che l'esistenza delle pressioni esterne derivanti dalla tensione superficiale, sono generatrici di faccie, quando esse siano capaci di vincere le resistenze interne. Esse sono le sole che nell'equilibrio di un cristallo in una fase amorfa possono essere prese in considerazione.

Mercè loro il cristallo assume poche faccie, quando è poco plastico, e ne assume molte quando è molto plastico, *ceteri paribus* relativamente alla tensione della fase amorfa. Nei cristalli fluenti, ove la plasticità assume un grado elevato e diversamente nelle diverse direzioni, la figura dovrà essere

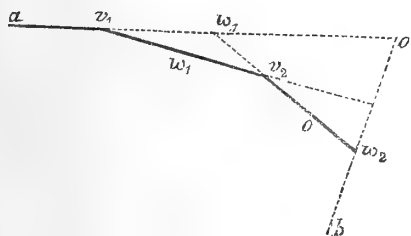


FIG. 4.

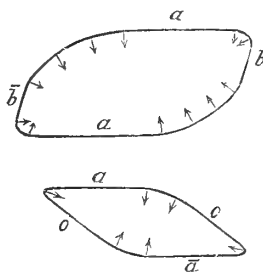


FIG. 5.

ricurva dove la plasticità è maggiore, perchè ogni piccola pressione esterna è sempre capace di vincere la resistenza interna, fig. 5. Nei cristalli liquidi, ogni pressione esterna sia pure piccola vince sempre la resistenza interna che è nulla. La figura dei cristalli liquidi deve perciò essere dovunque ricurva; e poichè in questo caso l'equilibrio di tali cristalli è solo ammissibile, quando le pressioni esterne sono le stesse in tutti i punti della superficie, ne viene che la forma dei cristalli liquidi è una sfera, purchè naturalmente l'influenza della gravità ne sia tolta.

Da questo sviluppo emerge che le pressioni esterne derivanti dalla tensione superficiale tengono equilibrio alle resistenze interne del cristallo, e trasforma questo in guisa che la superficie riesca la minima possibile e condizionata con la plasticità del cristallo senza alcun detrimento della struttura omogenea di questo, poichè le deformazioni avvengono secondo piani.

Esaurito il primo problema relativo alla tensione superficiale, possiamo ora passare al secondo, vale a dire considerare l'attrazione normale, nel caso naturalmente che il cristallo sia in via di accrescimento.

Supponiamo si tratti di una zona p. e. la zona  $[(010), (100)]$ , normale al piano del disegno, come poc'anzi, la quale per semplicità è stata rappresentata dalle rette  $a$  (010),  $\bar{a}$  (0 $\bar{1}$ 0),  $b$  (100) e  $\bar{b}$  ( $\bar{1}$ 00), fig. 6.

L'attrazione normale alla superficie è la sola che è in grado di accrescere o di diminuire il cristallo nel senso di detta forza, mentre la tensione superficiale non fa che distendere le particelle sulla superficie. La forza normale  $Ra$  accresce il cristallo normalmente ad  $a$  e la forza  $Rb$  accresce il cristallo normalmente a  $b$ , e così ogni qualvolta vi è una superficie, normalmente a questa vi è una attrazione, che fa crescere il cristallo proporzionalmente ad essa <sup>(1)</sup>. Di questa forza si può dire che essa varia con la direzione, non altrimenti potrebbesi ammettere lo stato omogeneo e anisotropo della sostanza cristallizzata. E concesso che essa varia, vi devono essere direzioni di forza attrattiva minima, come vi devono essere direzioni di forza massima. Vi sono dunque direzioni secondo le quali l'accrescimento del

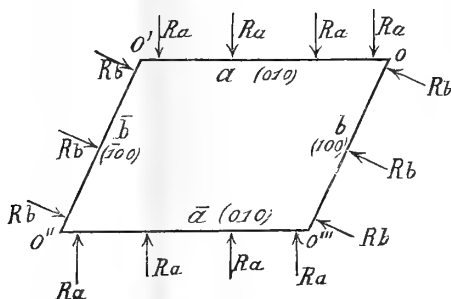


FIG. 6.

cristallo è minimo. Con  $Ra$  e  $Rb$ , fig. 6, abbiamo appunto indicato le direzioni di forza attrattiva minima.

È evidente che un cristallo di qualunque figura incipiente essa sia, per il solo effetto dell'accrescimento dovrà in ultimo essere limitato dalle sole facce  $a$ ,  $\bar{a}$ ,  $b$ ,  $\bar{b}$  che sono rispettivamente normali ad  $Ra$  e  $Rb$ , considerando solo la zona in esame.

Il punto  $o$ , che rappresenta un loro spigolo comune, è cimentato contemporaneamente dalle forze  $Ra$  e  $Rb$  e quindi dalla loro risultante  $Ro$ , fig. 7. La sola faccia che potrà sorgere nella zona in luogo dello spigolo  $o$ , sarà necessariamente normale ad  $Ro$ , sempre che in  $o$  vi si possa formare una faccia, vale a dire se la pressione esterna  $To$  possa in  $o$  vincere la plasticità del cristallo.

AmMESSO dunque che  $To$  provochi una deformazione, la faccia  $o$ , che verrà a formarsi, taglia su  $a$  e  $b$  parametri  $a_1$  e  $b_1$ , che stanno nel rapporto:

$$a_1 : b_1 = Ra : Rb .$$

<sup>(1)</sup> Vedi anche Grassmann, *Zur physischen Kristallonomie und geometrischen Kombinationslehre*, 1829.

Con la formazione della faccia  $o$  si ottiene la prima complicazione nella zona  $[001]$  in esame:

$$(010), (110), (100),$$

indicando con  $o$  la faccia unitaria nella detta zona.

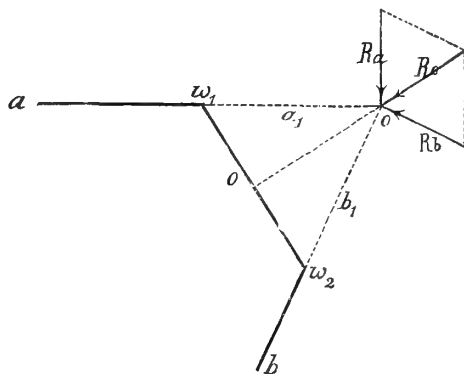


FIG. 7.

I nuovi spigoli, indicati con i punti  $\omega_1$  e  $\omega_2$  nella fig. 7, possono ora essere oggetto di nuovo esame, poichè quello che si è detto intorno al punto  $o$ ,

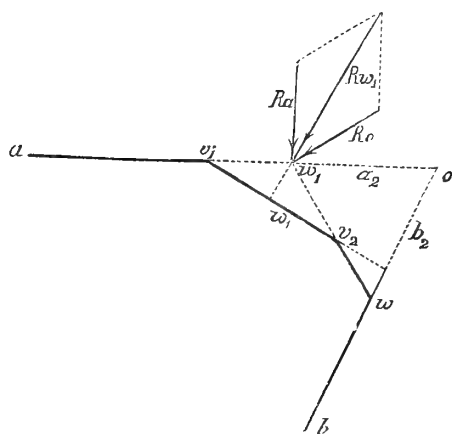


FIG. 8.

si può ripetere identicamente intorno ai punti  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Incominciamo dal punto  $\omega_1$ .

Qui agiscono due forze normali  $Ra$  e  $Ro$  perpendicolari rispettivamente ad  $a$  e  $o$ , e quindi la loro risultante  $R\omega_1$ , fig. 8. Se l'accrescimento del

crystallo dovesse avere luogo nella direzione di  $R\omega_1$ , esso sarebbe proporzionale a  $R\omega_1$ , ma solamente nel caso che esista una faccia normale a  $R\omega_1$ ; e questa sarebbe possibile a sua volta, quando la pressione esterna  $T\omega_1$  fosse capace di vincere la resistenza interna alla plasticità. Ammettiamo che  $T\omega_1$  sia maggiore della resistenza interna, e allora vi si formerà una faccia normale a  $R\omega_1$ , la quale vogliamo di nuovo rappresentare con una retta e denominare con la stessa lettera  $\omega_1$ .

Quest'ultima taglia sopra  $a$  e  $b$  due parametri  $a_2$  e  $b_2$ , che stanno come:

$$a_2 : b_2 = 2 Ra : Rb ;$$

ossia, formando gli indici con i parametri unitari precedenti  $a_1$  e  $b_1$ , si avrà:

$$\frac{a_1}{a_2} : \frac{b_1}{b_2} = \frac{1}{2} : \frac{1}{1} = 1 : 2.$$

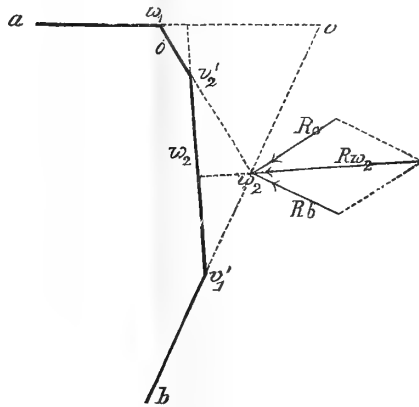


FIG. 9.

La zona, o meglio il tratto di zona, [consisterà della seconda complicazione]:

$$(010) , (\overline{120}) , (110) , (100).$$

Non è difficile trasportare lo sviluppo al punto  $\omega_2$  come si è fatto per  $\omega_1$ . Se anche in  $\omega_2$ , fig. 9, la pressione esterna  $T\omega_2$  vincerà la resistenza interna, avremo una faccia  $\omega_2$ , della quale si dirà che i suoi parametri  $a'_2$  e  $b'_2$  stanno come:

$$a'_2 : b'_2 = Ra : 2 Rb$$

e quindi

$$\frac{a_1}{a'_2} : \frac{b_1}{b'_2} = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} = 2 : 1.$$



Con la faccia  $\omega_2$  la seconda complicazione nella stessa zona sarà al completo, vale a dire:

$$(010) , (120) , (110) , (210) , (100)$$

e propriamente limitata nel segmento teso fra (010) e (100).

Non possiamo nè dobbiamo discutere se la terza complicazione:

$$(010) , (130) , (120) , (230) , (110) , (320) , (210) , (310) , (100)$$

nello stesso segmento potrà avverarsi. Essa sarà infatti possibile ove le pressioni esterne saranno capaci di vincere la resistenza interna e produrre scorrimento. Nei cristalli poco plastici (fragili) la terza complicazione sarà poco probabile. Nei cristalli molto plastici, molli o fluenti vi potranno esistere complicazioni di grado superiore incomplete o complete. E nei cristalli liquidi le complicazioni saranno senza limite in tutte le zone, essendo dovunque nulla la resistenza allo scorrimento.

In seguito a queste considerazioni, osserviamo che le due forze, le quali agiscono sulla superficie di un cristallo, l'attrazione normale interna e la tensione superficiale, hanno funzione oltremodo diverse, anzi opposte. In virtù dell'attrazione normale il cristallo tende a limitarsi secondo faccie, rispetto alle quali l'accrescimento è minimo; con la tensione superficiale la superficie limite tende a schiacciarsi per formare nuove faccie in numero ed estensione secondo il grado di plasticità del cristallo. Cosicchè con la prima azione il cristallo tende ad assumere una grande superficie, con la seconda una superficie minima condizionata. Durante la formazione del cristallo vi è dunque una continua oscillazione fra questi due estremi, ove i luoghi di accrescimento minimo rimangono naturalmente fissi, come nodi, i quali hanno indici razionali semplicissimi.

Come immagine grossolana, ma chiara, per rappresentare l'andamento nella formazione di faccie in una zona, può servire una corda elastica tesa messa in oscillazione. Quivi si formano vari nodi, per lo più in piccolo numero, a distanze razionali semplici dalle estremità e formanti con queste gruppi armonici. Ma oltre queste oscillazioni semplici nella corda tesa, vi sono infinite piccole e complicate, che tuttavia non alterano i suoni principali.

L'attrazione normale alla superficie del cristallo tende a conservare i detti nodi razionali; mentre la tensione superficiale, che si oppone alla resistenza interna, tende a eliminarli. Da questo antagonismo delle due azioni risulta nella zona un certo numero di faccie, che si raccolgono intorno a nodi, ed hanno tanto maggiore probabilità, quanto più le complicazioni sono semplici.

Messa sotto questa forma la legge di Haüy, essa ha vigore per tutti i cristalli, siano solidi, fluenti o liquidi, poichè in tutti la forza di attrazione ha massimi e minimi, che sono situati in nodi a indici razionali e semplici. La differenza fra i cristalli a stato di aggregazione solido, o fluente, o liquido consiste in questo che fra cristalli solidi e fluenti la legge di Hany è evidente, e può perciò essere accertata con l'esperienza, facendo uso della legge sui numeri grandi; nei cristalli liquidi essa è mascherata dalla tensione superficiale e potrebbe essere resa evidente, sperimentando sulle forze di attrazione superficiale.

Un problema che si connette con questo riguarda le faccie vicinali nei cristalli, la differenza di plasticità nelle diverse direzioni come conseguenza della legge di Haüy nelle singole specie cristalline e i cristalli geminati. Una prossima Nota tratterà appunto di questo secondo problema.

*Meccanica. — Sulla legge elementare della gravitazione.*

Nota di MAX ABRAHAM, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Nella Nota precedente ho proposto una teoria della gravitazione; secondo questa teoria il potenziale soddisfa all'equazione differenziale (1):

$$(1) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u^2} = 4\pi \gamma v.$$

Deduciamo da essa la legge elementare per l'attrazione gravitazionale di due punti materiali in moto. Evidentemente questa legge sarà più semplice, di quella, che vale per due cariche elettriche (1), in quanto che non entra esplicitamente la velocità del punto attratto. Ci contentiamo di un'approssimazione, trascurando l'influenza — allora contemplata — esercitata dal potenziale gravitazionale sulla velocità  $c$  di propagazione della luce e della gravità; questa influenza è tanto minore, quanto lo sono le masse dei due punti.

L'integrazione della (1) si compie nel modo più spedito col metodo del Herglotz (2), interpretandola come equazione di Poisson per un potenziale quattrodimensionale. Siano  $x y z u$  le coordinate del punto attraente P ed  $x_0 y_0 z_0 u_0$  le coordinate del punto attratto P<sub>0</sub>, e sia

$$(2) \quad R = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2 + (u - u_0)^2}$$

(1) K. Schwarschild, Göttinger Nachrichten, 1903, pag. 132; M. Abraham, *Theorie der Elektrizität* II, sec. ed., pag. 97.

(2) G. Herglotz, Göttinger Nachrichten, 1904.

la loro distanza nello spazio quattrodimensionale. Allora dalla (1) si ottiene il potenziale:

$$(3) \quad \Phi = -\frac{\gamma}{\pi} \iiint \frac{v \, dx \, dy \, dz \, du}{R^2}.$$

Passando al limite di una massa puntiforme  $m$ , porremo

$$\lim \left\{ du \cdot \iiint v \, dx \, dy \, dz \right\} = ic \, d\tau \cdot m \quad (\tau \text{ tempo proprio di P});$$

allora il potenziale diventa

$$(4) \quad \Phi = -\frac{icm\gamma}{\pi} \int \frac{d\tau}{R^2}.$$

Questo integrale si può calcolare <sup>(1)</sup> col metodo dei residui del Cauchy. Il residuo si riferisce a

$$R = 0, \quad \text{cioè} \quad u - u_0 = -ir, \quad t_0 - t = \frac{r}{c},$$

dove  $r$  è la distanza (tredimensionale) tra la posizione del punto potenziente P nell'istante  $t$  e la posizione del punto potenziato  $P_0$  nell'istante  $t_0 = t + \frac{r}{c}$ . Essendo, nella vicinanza di questo punto <sup>(1)</sup>

$$R^2 = 2\tau c S,$$

dove  $S$  è l'invariante

$$(5) \quad S = \frac{1}{c} \{ (x - x_0) \dot{x} + (y - y_0) \dot{y} + (z - z_0) \dot{z} - ir \dot{u} \},$$

si ottiene, come valore del *potenziale* ritardato <sup>(2)</sup>

$$(6) \quad \Phi = -\gamma \frac{m}{S}.$$

Naturalmente nella espressione (5) occorre porre per  $x y z \dot{x} \dot{y} \dot{z} \dot{u}$  i valori relativi all'istante  $t$  dell'emissione, invece per  $x_0 y_0 z_0$  le coordinate dal punto  $P_0$  nell'istante  $t_0 = t + \frac{r}{c}$ , nel quale esso è incontrato dall'onda emessa nell'istante  $t$  dal punto potenziente P.

<sup>(1)</sup> Vedi A. Sommerfeld, *Annalen der Physik*, 33 (1910), pag. 665. *Sitzungsberichte d. Bayerischen Akademie d. Wissensch.* 1911, pag. 51.

<sup>(2)</sup> *Sui potenziali ritardati* vedi anche T. Levi-Civita. *Nuovo Cimento* VI, 1903.

Per calcolare il gradiente di  $\Phi$ , giova derivare prima la (3) rispetto a  $x_0, y_0, z_0, u_0$ , e passare poi al caso limite della massa puntiforme.

Si ottiene così:

$$F_x = - \frac{\partial \Phi}{\partial x_0} = \frac{i c m \gamma}{\pi} \int \frac{2 d\tau (x - x_0)}{R^4},$$

e come residuo dell'integrale, relativo a  $R = 0$ , il valore corrispondente di

$$\frac{1}{2} \left\{ (x - x_0) \frac{(1 - T)}{c S^3} + \dot{x} \frac{1}{c^2 S^2} \right\}$$

dove  $T$  indica l'invariante

$$(7) \quad T = \frac{1}{c^2} \{ (x - x_0) \ddot{x} + (y - y_0) \ddot{y} + (z - z_0) \ddot{z} - i r \ddot{u} \}.$$

Ne segue come prima componente della forza motrice agente su  $P_0$

$$m_0 F = - m_0 \text{grad } \Phi$$

il valore seguente:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} m_0 F_x = \gamma m m_0 \left\{ (x - x_0) \frac{(1 - T)}{S^3} + \dot{x} \frac{1}{c S^2} \right\}, \\ \text{ed analogamente per le altre componenti} \\ m_0 F_y = \gamma m m_0 \left\{ (y - y_0) \frac{(1 - T)}{S^3} + \dot{y} \frac{1}{c S^2} \right\}, \\ m_0 F_z = \gamma m m_0 \left\{ (z - z_0) \frac{(1 - T)}{S^3} + \dot{z} \frac{1}{c S^2} \right\}, \\ m_0 F_u = \gamma m m_0 \left\{ -i r \frac{(1 - T)}{S^3} + \dot{u} \frac{1}{c S^2} \right\}. \end{array} \right.$$

Queste formole mostrano, che la forza motrice elementare, esercitata da  $P$  su  $P_0$ , si compone da due vettori quattrodimensionali, dei quali il primo è spiccato dal punto attratto  $P_0(x_0, y_0, z_0, u_0)$  al punto attraente  $P(xyz, u_0 - ir)$ , mentre che il secondo è parallelo alla velocità del punto attraente. Ciò corrisponde ai risultati del Poincaré <sup>(1)</sup> e del Minkowski <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> H. Poincaré, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, 1906, I, pag. 174.

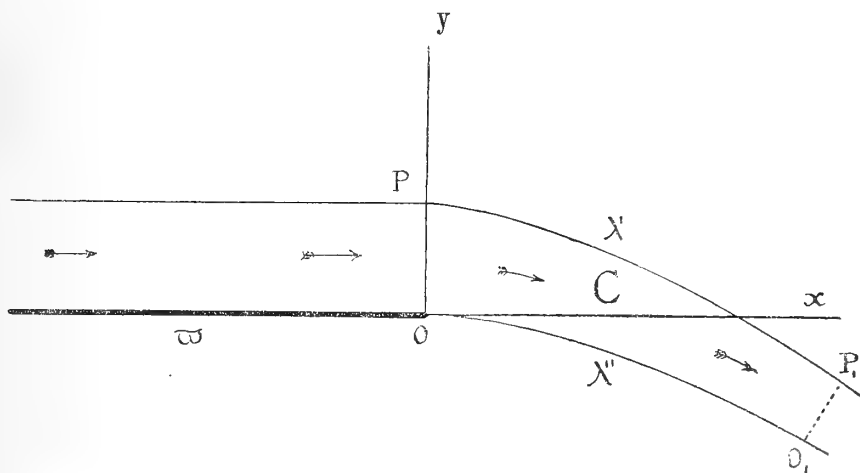
<sup>(2)</sup> H. Minkowski, loc. cit., Göttinger Nachrichten, 1908, pag. 57; vedi anche A. Sommerfeld, Annalen der Physik, 33 (1911), pag. 684.

Però la nostra legge elementare è più semplice, perchè non vi entra la velocità del punto attratto, e più generale, perchè tiene conto anche dell'accelerazione del punto attraente. Il suo confronto coll'osservazione astronomica potrebbe servire per provare la teoria proposta nella Nota precedente. <sup>(1)</sup>.

**Meccanica.** — *Sopra l'efflusso a stramazzo.* Nota di U. CROSOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

1. Si consideri un *efflusso a stramazzo*, in regime permanente.

L'andamento qualitativo del moto, in una generica sezione longitudinale (in piano verticale) sia quella che risulta schematicamente dalla figura. Si



supponga che, in ogni altra analoga sezione il moto del liquido abbia, sensibilmente, identico comportamento, corrispondendosi i punti di una stessa retta normale alle sezioni stesse. Si ha così il vantaggio di poter trattare la questione in due dimensioni.

Si prenda in esame, nel piano di una delle accennate sezioni longitudinali, la porzione di vena compresa tra la sezione OP che misura lo spessore dello stramazzo, ed una sezione trasversale  $O_1P_1$ , comunque prefissata, a valle; di modo che la regione C in cui si considera il moto, è in questo piano limitata: dalle accennate sezioni OP e  $O_1P_1$ , e dai due *pelì*

<sup>(1)</sup> Nella Nota precedente  $idl = icdt$  determina il differenziale  $du$ , di modo che  $dx, dy, dz, du$  sono le componenti di uno spostamento infinitesimo nello spazio a quattro dimensioni.

liberi (superiore e inferiore)  $\lambda'$  e  $\lambda''$  <sup>(1)</sup>. Si assuma il piano stesso come piano  $z=0$  di un sistema di riferimento cartesiano ortogonale, e si fissi su esso una coppia di assi  $(x, y)$  coll'origine sulla *soglia* O, l'asse  $y$  verticale e diretto verso l'alto, e l'asse  $x$  diretto nel senso della corrente.

Sieno:  $q$  la portata;  $h = \overline{OP}$  lo spessore dello stramazzo;  $c$  la velocità media in OP, così che, dato il regime permanente, si ha  $q = ch$ .

Introduciamo infine l'ipotesi che il moto abbia luogo *senza vortici*, e che *sia regolare e diversa da zero* la velocità in ogni punto di C.

2. Poichè il moto è irrotazionale, esistono notoriamente: un *potenziale di velocità*  $\varphi(x, y)$  e una *funzione di corrente*  $\psi(x, y)$ , regolari in C e definite dalle equazioni

$$(1) \quad d\varphi = u dx + v dy \quad , \quad d\psi = -v dx + u dy,$$

colle determinazioni  $\varphi = \psi = 0$  per  $x=y=0$ , essendosi indicato con  $u, v$  le componenti della velocità nel punto generico  $(x, y)$ .

Sopra  $\lambda'$  e  $\lambda''$ , trattandosi di linee di flusso, la  $\psi$  deve assumere — com'è ben noto — valori costanti differenti  $\psi'$  e  $\psi''$ , e di più deve essere  $\psi' = \psi'' = q$ ; ma poichè nell'origine è  $\psi = 0$  avremo  $\psi'' = 0$  e  $\psi' = q$ , cioè

$$(2) \quad \psi = q \text{ sopra } \lambda' \quad , \quad \psi = 0 \text{ sopra } \lambda''.$$

Rammentiamo ancora che zero e  $q$  sono, rispettivamente, i valori minimo e massimo assunti da  $\psi$  in C.

Assumiamo eguale ad 1 la densità (costante) del liquido; chiamiamo  $p$  la pressione specifica;  $g$  l'accelerazione della gravità, e  $V = |\sqrt{u^2 + v^2}|$  il valore assoluto della velocità. Trattandosi di moto stazionario rispetto ad assi fissi, le ordinarie equazioni idrodinamiche si compendiano, nel nostro caso, nella relazione seguente:

$$(3) \quad \frac{1}{2} V^2 + gy + p = \text{costante}.$$

Sopra i peli liberi  $\lambda'$  e  $\lambda''$  la pressione deve essere costante, sarà perciò

$$(4) \quad V^2 + 2gy = \text{costante, sopra } \lambda' \text{ e sopra } \lambda''.$$

(1) *Teoricamente* nulla impedirebbe di prefissare la sezione  $O_1P_1$  ad una distanza comunque grande dalla soglia. Considerazioni pratiche però impongono che questa distanza non superi un certo limite. Basta pensare che in realtà, il moto della vena non segue indefinitamente le leggi della continuità: a partire da una certa sezione trasversale in poi le particelle cominciano a staccarsi dalla massa liquida, e danno principio ad un complesso fenomeno discontinuo. Segue da ciò la convenienza di non seguire il moto oltre tale sezione.

3. Se si pone, al solito,

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} x + iy = z, \\ u - iv = w, \\ \varphi + i\psi = f, \end{array} \right.$$

$w$  ed  $f$  risultano, per le (1), funzioni della variabile complessa  $z = x + iy$ , e le (1) stesse si compendiano nella relazione

$$(6) \quad \frac{df}{dz} = w.$$

Variando  $z$  in  $C$  la  $w$  si mantiene regolare e tale che [n. 1]  $|w| = V > 0$ .

La  $f$  è pure regolare e, per la (6),  $\left| \frac{df}{dz} \right| > 0$ .

Considerando il piano complesso  $f = \varphi + i\psi$ , si vede immediatamente che la  $f = f(z)$  consente di rappresentare in modo conforme il campo  $C$  nella porzione  $S$  di striscia  $\psi = 0$ ,  $\psi = q$ , del piano  $f$ , limitata tra due linee, immagini rispettivamente delle sezioni  $OP$  e  $O_1P_1$  in  $C$ .

Tutti gli elementi del moto (velocità e pressione) si possono così riferire, quando occorra, alla variabile  $f$  in  $S$ .

4. Cerchiamo ora una prima soluzione approssimata, sfruttando sostanzialmente il metodo adoperato da Lord Rayleigh nel problema *dell'onda solitaria*, e di cui ho dato recentemente un'altra applicazione idrodinamica (1).

Considerata  $z = x + iy$  come funzione di  $f = \varphi + i\psi$ , applichiamo ad essa lo sviluppo, secondo le potenze di  $\psi$ , arrestato alla seconda.

Posto

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} z(\varphi) = \mu(\varphi) + iv(\varphi), \text{ con } \mu \text{ e } v \text{ reali,} \\ R_1 = -\frac{\psi^2}{2h} \mu'' \quad , \quad R_2 = -\frac{\psi^2}{2h} v'', \end{array} \right.$$

avremo

$$(8) \quad x + iy = \mu + iv + i\psi(\mu' + iv') + h(\bar{R}_1 + i\bar{R}_2),$$

essendosi indicato con apici le derivazioni rispetto a  $\varphi$ , e essendo

$$\bar{R}_1 = -\frac{\psi^2}{2h} \overline{\mu''} \quad , \quad \bar{R}_2 = -\frac{\psi^2}{2h} \overline{v''} \quad ,$$

(1) *Sopra il regime permanente nei canali a rapido corso* [Questi Rendiconti, vol. XX (1911), pp. 633-637].

dove  $\overline{\mu''}$  e  $\overline{\nu''}$  designano i valori assunti da  $\mu''$  e  $\nu''$  per convenienti valori di  $\varphi$  in  $C$ .

Da (8), separando la parte reale dalla immaginaria, e ritenendo trascurabili  $R_1$  ed  $R_2$  (salvo giustificare in seguito i limiti entro cui ciò è perfettamente legittimo), si ricava

$$(9) \quad x = \mu - \psi \nu' \quad , \quad y = \nu + \psi \mu'.$$

La (6), per le precedenti, porge

$$\frac{dx}{d\varphi} + i \frac{dy}{d\varphi} = \frac{u + iv}{V^2} = \mu' - \psi \nu'' + i(\nu' + \psi \mu').$$

Da queste — colla accennata approssimazione — si ricava

$$(10) \quad V^2 = \frac{1}{\mu'^2 + \nu'^2} \left\{ 1 + 2\psi \frac{\mu' \nu'' - \mu'' \nu'}{\mu'^2 + \nu'^2} \right\}.$$

Per questa e per la seconda delle (9), la condizione (4) dà luogo alle seguenti equazioni

$$(11) \quad \frac{1}{\mu'^2 + \nu'^2} + 2g\nu = \text{costante} \quad , \quad \frac{\mu' \nu'' - \mu'' \nu'}{\mu'^2 + \nu'^2} + g\mu' = 0.$$

Queste equazioni, che determinano le due funzioni incognite  $\mu(\varphi)$  e  $\nu(\varphi)$ , stanno ad esprimere che  $V^2 + 2gy$  è costante, non solo sopra i peli liberi  $\psi = 0$ ,  $\psi = q$  (com'era prescritto) ma pur anco sopra ogni altra linea di flusso  $\psi = \text{costante}$ .

Per integrare il precedente sistema giova introdurre due nuove funzioni  $\varrho$  e  $\mathcal{S}$ , legate a  $\mu$  e  $\nu$  dalle relazioni

$$(12) \quad \mu' = \varrho \cos \mathcal{S} \quad , \quad \nu' = \varrho \sin \mathcal{S}.$$

Il sistema (11) si trasforma così (dopo di avere derivato ambo i membri della prima rispetto a  $\varphi$ ) nel seguente

$$(13) \quad \frac{d\varrho}{d\varphi} = g\varrho^4 \sin \mathcal{S} \quad , \quad \frac{d\mathcal{S}}{d\varphi} = -g\varrho^3 \cos \mathcal{S}.$$

La integrazione di questo sistema è immediata. Per divisione si ricava

$$\frac{d\varrho}{d\mathcal{S}} = -\varrho \operatorname{tg} \mathcal{S}, \text{ che integrata porge}$$

$$(14) \quad \varrho = \varrho_0 \cos \mathcal{S},$$

essendo  $\varrho_0$  la costante di integrazione. Se si porta questa espressione di  $\varrho$  nella seconda delle (13) si può facilmente ricavare la  $\mathcal{S}(\varphi)$  e quindi, per la (14) stessa, la  $\varrho(\varphi)$ . Per dedurre le equazioni parametriche delle linee di flusso non abbiamo bisogno — come ora vedremo — di conoscere queste



espressioni; notiamo soltanto che la  $\mathcal{P}(\varphi)$  risultando determinata a meno di una costante arbitraria, potremo disporre di essa in modo che nel punto O sia  $\mathcal{P} = \mathcal{P}_0$ , dove  $\mathcal{P}_0$  è arbitrario.

Per ottenere  $\mu$  e  $\nu$  in funzione di  $\mathcal{P}$ , basta ricorrere alla (12), notare che  $\mu' = \frac{d\mu}{d\mathcal{P}} \mathcal{P}'$  e  $\nu' = \frac{d\nu}{d\mathcal{P}} \cdot \mathcal{P}'$ , e tenere presenti la seconda delle (13) e la (14). Si ottengono allora due equazioni di primo ordine nelle funzioni  $\mu$  e  $\nu$  della variabile  $\mathcal{P}$ , che integrate porgono

$$(15) \quad \mu - \mu_0 = -\frac{\text{tg } \mathcal{P}}{g\varrho_0^2}, \quad \nu - \nu_0 = -\frac{1 + \text{tg}^2 \mathcal{P}}{2g\varrho_0^2},$$

$\mu_0$  e  $\nu_0$  essendo le costanti di integrazione.

Portando nelle (9): le espressioni di  $\mu$  e  $\nu$  definite dalle precedenti, e quelle di  $\mu'$  e  $\nu'$  ricavate dalle (12) quando in esse si sostituisce a  $\varrho$  il suo valore (14), si ottengono le equazioni parametriche delle linee di flusso.

Per  $\psi = 0$  e per  $\psi = g$  si ottengono rispettivamente le equazioni dei peli liberi  $\lambda''$  e  $\lambda'$ . Se si tiene presente che: a) il pelo libero  $\lambda''(\psi = 0)$  deve partire orizzontalmente dal punto  $x = y = 0$ ; b) il pelo libero  $\lambda'(\psi = g = ch)$  deve partire orizzontalmente dal punto  $x_0 = 0$ ,  $y = h$ ; e si pone, per semplicità  $\text{tg } \mathcal{P} = -\sigma$ ; le quattro costanti arbitrarie  $\mu_0, \nu_0, \text{tg } \mathcal{P}_0 = -\sigma_0$  assumono i valori seguenti

$$(16) \quad \mu_0 = 0, \quad \sigma_0 = 0, \quad \nu_0 = \frac{c^2}{2g\varrho_0^2}, \quad \varrho_0 = \frac{1}{c},$$

e le equazioni delle linee di flusso, che in tal guisa sono completamente definite, assumono l'aspetto definitivo seguente

$$(17) \quad \begin{cases} x = \frac{c^2}{g} \sigma + \frac{\psi}{c} \frac{\sigma}{1 + \sigma^2}, \\ y = -\frac{c^2}{2g} \sigma^2 + \frac{\psi}{c} \frac{1}{1 + \sigma^2}, \end{cases} \quad (\text{per } \sigma \geq 0).$$

Come si vede il pelo libero inferiore  $\lambda''(\psi = 0)$  è una parabola avente per asse il semiasse negativo delle  $y$ ; tutte le altre linee di flusso — tra cui, in particolare, il pelo libero superiore  $\lambda'(\psi = ch)$  — sono quintiche razionali.

5. Precisiamo ora le condizioni per le quali si può ritenere  $R_1 = R_2 = 0$  [cfr. n. 4]. Poichè dalle (12), derivando e tenendo conto della seconda delle (13) e dell'ultima delle (16), si ricava

$$\mu'' = \frac{g}{c^4} \text{sen } 2\mathcal{P} \cos^4 \mathcal{P}, \quad \nu'' = -\frac{g}{c^4} \cos 2\mathcal{P} \cos^4 \mathcal{P},$$

si deduce che tanto  $|\mu''|$  quanto  $|\nu''|$  non superano mai  $\frac{g}{c^4}$ .

Di qua, se si tiene presente che il massimo valore di  $\psi$  è  $ch$  [cfr. n. 2], scendono le

$$\left| \frac{\psi^2}{h} \mu'' \right| \leq \frac{gh}{c^2} < \left( \frac{\sqrt{2gh}}{c} \right)^2 \quad \text{e} \quad \left| \frac{\psi^2}{h} \nu'' \right| < \left( \frac{\sqrt{2gh}}{c} \right)^2,$$

e quindi, per le (7), tanto  $|R_1|$  quanto  $|R_2|$  sono minori del quadrato del rapporto  $\frac{\sqrt{2gh}}{c}$ .

Possiamo concludere che i risultati dei numeri che precedono sono validi tutte le volte che, *la velocità media dello stramazzo alla soglia è abbastanza rilevante rispetto alla velocità di caduta libera ( $\sqrt{2gh}$ ) di un grave da una altezza pari allo spessore dello stramazzo ( $h$ ), da potersi trascurare le potenze eguali e superiori alla seconda, del rapporto  $\frac{\sqrt{2gh}}{c}$ .*

In complesso questa teoria di prima approssimazione rende conto in modo soddisfacente dell'andamento di lame stramazanti, di piccolo spessore.

*Matematica.* — *Sul vantaggio che presenta un'estensione delle funzioni di Green.* Nota di A. M. MOLINARI, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

*Fisica.* — *Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

In una Nota antecedente (Rendiconti dell'Acc. dei Lincei, 2° semestre 1910) considerando l'irregolarità ed il disaccordo dei valori ottenuti da diversi fisici, con misure dirette, per la differenza di potenziale di contatto fra un metallo ed un elettrolito, ho esposto come cercassi di ricavarli termodinamicamente dal calore dovuto alla reazione chimica che si produce presso il metallo quando passa la corrente.

Chiamando  $\pm C$  questo calore per un certo peso di metallo disciolto, o deposto, e la corrispondente quantità di elettricità che è passata dal metallo all'elettrolito o viceversa,  $\pm e$  la corrispondente quantità di calore che si manifesta o è assorbita localmente, presso il metallo,  $V$  la differenza di potenziale cercata fra il metallo e l'elettrolito,  $T$  la temperatura assoluta,

si deduce dal principio della conservazione dell'energia che il calore  $C$  dovuto alla reazione deve comparire necessariamente come calore locale e come calore Joule (che un semplice calcolo dimostra uguale ad  $eV$ ) nel circuito, quindi dev'essere:

$$C = c + eV \quad V = (C - c)/e,$$

dove  $V$  è espresso in Volt,  $e$  in Coulomb,  $C$  e  $c$  in Joule; se come di solito si considera  $e = 1$  unità elettrochimica = 96540 Coulomb e  $C$  e  $c$  sono quindi i calori corrispondenti alla combinazione di 1 grammo equivalente di metallo e sono espressi in grammi-calorie come si ottengono dalle Tavole si ha:

$$(1) \quad V = (C - c) 4,333 \cdot 10^{-5} = (C - c) (4 + 1/3) 10^{-5}.$$

Supposto il processo invertibile, applicando nei modi soliti entrambi i principî di termodinamica si ottiene anche per un solo metallo ed elettrolito la formola di Hehlmoltz:

$$(2) \quad V = C \cdot 4,333 \cdot 10^{-5} + T dV/dT.$$

Nel caso di una coppia voltaica completa, cioè quando  $C$ ,  $c$  e  $V$  si riferiscono alla somma dei calori dovuti alle reazioni presso i due metalli ed alla somma delle relative differenze di potenziale la formola (1) è teoricamente generalissima, non si potrebbe immaginare che non fosse soddisfatta senza ammettere la possibilità della creazione o distruzione di energia; in pratica però essa è soggetta a limitazioni che possono talora farla apparire erronea.

Così essa suppone il passaggio d'una corrente, quindi in generale non è applicabile ad una coppia a circuito aperto; difatti in questo caso possono agire fra metallo ed elettrolito forze chimico-elettriche o d'adesione, o catalitiche capaci di produrre una differenza di potenziale ma non una reazione chimica fra quantità apprezzabili di sostanza, dimodochè i valori di  $C$  e  $c$  che corrisponderebbero al valore osservabile di  $V$  rimangono incogniti, e rimane quindi incognito il valore teorico di  $V$ .

La formola (1) può quindi esser applicata alle coppie a circuito aperto solo quando la loro forza elettromotrice non cambia per effetto del passaggio della corrente, ossia quando questa non modifica essenzialmente la superficie dei due metalli, (perchè in quanto all'elettrolito esso può suporsi in grande quantità e continuamente rinnovato dimodochè può considerarsi come invariabile). Come è noto, questo caso si ha nelle coppie costanti e specialmente quando ciascun metallo è immerso nella soluzione del sale che si forma quando la corrente passa dal metallo all'elettrolito.

L'applicabilità della formola suddetta al calcolo della differenza di potenziale fra un solo dei metalli della coppia ed il relativo elettrolito è sog-

getta ad un altro dubbio, come accennai nella Nota suddetta. Poichè il modo come si produce questa differenza di potenziale è quasi completamente ignoto ed è ignoto per es. perchè per alcuni metalli ed elettroliti il calore locale è piccolissimo (dimodochè per essi può valere la formula  $V = C/e$ ) e per altri no, non si può asserire con assoluta certezza che tutto il calore dovuto alla reazione fra un metallo e la soluzione si presenti come calore Joule e come calore locale (o effetto Peltier) presso di tale metallo, poichè potrebbe comparire altresì in parte come calore locale o effetto Peltier presso l'altro metallo della coppia, quindi la dimostrazione termodinamica perde ogni valore.

È facile però evitare questa obbiezione applicando lo stesso ragionamento al passaggio dell'elettricità da un metallo ad un elettrolito o viceversa, quando essi siano isolati ed a diverso potenziale e vengano messi a contatto; tale passaggio non può effettuarsi che per elettrolisi cioè mediante una reazione chimica cui corrisponderà la diminuzione o l'aumento  $C$  dell'energia chimica la produzione o assorbimento di calore locale e quindi una differenza di potenziale di contatto. Tutte le disposizioni immaginabili conducono sempre alla formula (1). Eccone alcuni esempi:

1°. Considero anzitutto due conduttori di ugual capacità  $K$  entrambi di zinco o entrambi di soluzione, la carica elettrica dell'uno sia  $Q$  ed il potenziale relativo  $A$ , dimodochè  $Q = KA$  e la carica ed il potenziale relativo dell'altro conduttore siano nulli. L'energia elettrica del sistema sarà:

$$\eta = QA/2 = KA^2/2 = Q^2/2K .$$

Pongo ora i due conduttori in comunicazione mediante un filo sottilissimo della stessa sostanza, ma di grandissima resistenza dimodochè il passaggio dell'elettricità avvenga lentamente, e interrompo la comunicazione quando la differenza di potenziale fra i due conduttori sia  $V$  e quindi il 1° conduttore abbia un potenziale  $A'$ , il 2° un potenziale  $A'' = A' - V$ .

La quantità d'elettricità nel 1° conduttore sarà  $Q' = KA'$  quella nel 2° conduttore sarà  $Q'' = K(A' - V) = Q - KA'$ , donde si ricava

$$A' = (Q + KV)/2K$$

e quindi

$$Q' = (Q + KV)/2 \quad , \quad Q'' = (Q - KV)/2 .$$

L'energia elettrica del 1° conduttore sarà  $\eta' = Q'^2/2K = (Q + KV)^2/8K$  quella del 2° conduttore sarà  $\eta'' = (Q - KV)^2/8K$  e l'energia complessiva sarà  $\eta' + \eta'' = (Q^2 + K^2V^2)/4K$ . La perdita d'energia del sistema  $\eta - (\eta' + \eta'')$  cioè  $(Q^2 - K^2V^2)/4K$  è compensata dal calore Joule.

Siano difatti in un certo istante  $q'$  e  $q''$  le quantità d'elettricità possedute dai due conduttori,  $a'$  ed  $a''$  i relativi potenziali, il passaggio d'una

quantità d'elettricità  $dq'$  dal primo al secondo conduttore produrrà una perdita d'energia elettrica  $dq'(a' - a'')$  che dovrà comparire come calore Joule  $dJ$ . Poichè  $a' = q'/K$ ,  $a'' = q''/K = (Q - q')/K$  e quindi  $a' - a'' = (2q' - Q)/K$ , si ha dunque

$$dJ = -dq'(2q' - Q)/K, \quad J = -\int_Q^{q'} dq'(2q' - Q)/K = (Q^2 - K^2V)/4K.$$

Dunque:  $\eta = \eta' + \eta'' + J$  ossia, come era prevedibile, nel passaggio dell'elettricità dal primo al secondo conduttore non si è creata nè distrutta energia.

Supponiamo ora che il primo conduttore a potenziale  $A$  sia p. es. una soluzione di solfato di zinco, e l'altro a potenziale zero sia di zinco metallico, che siano posti in comunicazione mediante un filo di zinco o di soluzione e che al contatto dei due corpi esista sempre una differenza di potenziale  $V$  costante ed incognita, l'equilibrio sarà raggiunto quando il metallo avrà un certo potenziale  $A'' = A' - V$ . La carica elettrica della soluzione sarà allora, come nel caso precedente,  $Q' = (Q + KV)/2$ , quella dello zinco sarà  $Q'' = (Q - KV)/2$  che rappresenta la quantità d'elettricità passata mediante elettrolisi dalla soluzione allo zinco e rimarranno immutate le espressioni  $\eta'$  ed  $\eta''$ . Il sistema però in seguito alla deposizione di un peso  $(Q - KV)/2e$  gr. equiv. di zinco ( $e = 96540$  Coulomb) avrà subito un aumento di energia chimica  $C(Q - KV)/2e$  compensato in parte da un assorbimento di calore locale  $c(Q - KV)/2e$ , ma d'altra parte se in un certo istante sono come precedentemente  $q'$  e  $q''$  le quantità d'elettricità possedute dai due conduttori,  $a'$  ed  $a''$  i relativi potenziali ed  $x, x - V$  sono i potenziali della soluzione e dello zinco nel punto di contatto, il passaggio di una quantità d'elettricità  $dq'$  dal primo al secondo conduttore produrrà un calore Joule

$$\{ (a' - x) dq' + (x - V - a'') dq' = (a' - a'') dq' - V dq' = dJ - V dq'$$

ed il calore Joule totale sarà

$$J - V \int_Q^{q'} dq' = J - V(Q - KT)/2$$

e si avrà quindi:

$$\eta = \eta' + \eta'' + J + (C - c)(Q - KV)/2e - V(Q - KV)/2$$

ossia poichè  $\eta = \eta' + \eta'' + J$  sarà:

$$V = (C - c)/e.$$

Il calcolo diviene più spedito se si considerano solamente le variazioni d'energia che si producono in un tempuscolo infinitesimo, oppure, ciò che torna lo stesso, se si suppone che i due conduttori abbiano capacità infinita

o almeno così grande, che nell'unità di tempo, piccola quanto si vuole, i potenziali non varino apprezzabilmente e si considerino le variazioni di energia che avvengono durante la medesima. Suppongo che dai due conduttori partano due fili rispettivamente della stessa sostanza messi a contatto.

Sia  $A$  il potenziale dello zinco  $B$  quello della soluzione,  $x$  ed  $x + V$  quelli dello zinco e della soluzione nel punto di contatto,  $r$  ed  $r'$  le resistenze elettriche dei due fili di comunicazione, e sia  $A > B$  quindi  $A > x + V > B$ . L'intensità della corrente sarà:

$$i = (A - x)/r = (x + V - B)/r' = (A - B + V)/(r + r'),$$

ed il calore Joule sarà  $i^2(r + r')$  ossia  $(A - B + V)i$  per secondo. Ora in un secondo la quantità d'elettricità  $i$  passando dal potenziale  $A$  a quello  $B$  perderà una quantità d'energia  $i(A - B)$ , il peso dello zinco discioltosi sarà  $i/e$  gr. equiv., la corrispondente perdita d'energia chimica, compensata in parte dalla produzione di calore locale sarà  $i(C - c)/e$  e perchè la somma di tutte variazioni d'energia sia nulla dovrà essere:

$$i(A - B) + (C - c)/e = i(A - B + V)$$

ossia

$$V = (C - c)/e.$$

Se i due conduttori suddetti si suppongono ancora di capacità infinita ed inoltre si suppone  $A = B = 0$  l'andamento dei potenziali e la corrente nei fili di comunicazione, saranno quegli stessi che si osserverebbero nel circuito d'una coppia di forza elettromotrice  $V$  e con un punto del circuito a potenziale zero; non si avrebbero altre variazioni d'energia che la combinazione dello zinco, la produzione di calore locale e di calore Joule e si otterrebbe nel modo più semplice la suddetta relazione.

Nei suddetti ragionamenti non si tien conto dell'azione diversa dell'aria sullo zinco e sulla soluzione, capace come l'esperienza dimostra di produrre una corrente e quindi calore Joule, di cui sarebbe difficile tener conto. Siccome però l'esperienza dimostra che la differenza di potenziale fra lo zinco e l'aria e quindi la corrente che questa produce non dipende dal valore del potenziale dello zinco, e niente vieta di prender questo grande quanto si vuole, si può far sì che l'effetto Joule prodotto dall'azione dell'aria sia effettivamente trascurabile rispetto a quello prodotto dalla differenza di potenziale fra zinco e soluzione. Quando però si suppone  $A = B = 0$  si deve ammettere che la variazione d'energia chimica del sistema zinco-soluzione ed il relativo calore Joule e locale possano esser considerati a parte dal sistema zinco-aria e dall'effetto relativo e quindi si possa far astrazione da questi.

2°. Questo caso non differisce essenzialmente da quello che precede e si potrebbe quindi omettere, tuttavia credo che non sia privo d'interesse.

Si abbia un conduttore metallico o elettrolitico, per esempio sferico, di raggio  $R$ , cavo, con un foro pel quale si possa introdurre nel suo interno una sferetta della stessa sostanza, di raggio  $r$ , tenuta da un manico isolante. Caricando questa ad un potenziale costante  $B$  (facendola comunicare mediante un filo lungo e sottilissimo con una sorgente o conduttore di capacità infinita avente tale potenziale) portandola nell'interno del conduttore ed ivi ponendola in comunicazione con esso e ripetendo l'operazione un numero sufficiente di volte si potrà far crescere quanto si vuole la carica ed il potenziale di questo. Ad un certo punto sia essa  $Q$  e sia  $A$  il potenziale, inoltre sia  $q = Br$  la carica costante che ogni volta è trasportata dalla sferetta, e  $Bq/2$  la relativa energia.

Quando però la sferetta ancora carica si trova nell'interno del conduttore, per es. nel centro, la sua energia, cresciuta a spese del lavoro meccanico eseguito nel vincere la repulsione elettrica, sarà  $(B + A)q/2$  e l'energia totale del sistema sarà:  $Q(A + q/R) + (B + A)q/2$ . Dopo stabilita la comunicazione questa sarà divenuta:  $(Q + q)(A + q/R) + dJ$ , essendo  $dJ$  il calore Joule prodotto dal movimento dell'elettricità, e queste due quantità d'energia dovendo essere uguali se ne ricava (trascurando  $q^2/2R$  che si può render piccolo quanto si vuole):  $dJ = Bq/2$ .

Se però si suppone che il conduttore sia elettrolitico, per es. una soluzione di solfato di zinco imbevante un recipiente poroso, e che la sferetta sia invece di zinco, bisognerebbe inoltre considerare che si scioglie un peso  $q/e$  gr. mol. di zinco con una perdita  $Cq/e$  di energia chimica compensata in parte da una produzione  $cq/e$  di calore locale e che in compenso si ha, rispetto al caso precedente un aumento  $qV$  perchè la quantità d'elettricità deve superare la differenza di potenziale  $V$  al contatto; siccome ciò si verifica per ogni singola operazione si ricava  $Q(C - c)/e = qV$  ossia  $V = (C - c)/e$ .

Allo stesso risultato si giungerebbe considerando la carica della sferetta supponendo prima che essa avvenga mediante contatto di sostanze identiche e poi mediante contatto di una sferetta di zinco con una soluzione.

3°. Considero finalmente una soluzione di solfato di zinco, di capacità elettrica infinita (praticamente grandissima) a potenziale zero, comunicante mediante un disco di zinco, il cui potenziale sarà  $-V$ , sostenuto da un piede isolante; al disopra di questo disco ad una distanza  $\delta$ , piccola rispetto al raggio, se ne trovi un altro parallelo, di ugual raggio, pure di zinco, comunicante con una massa di zinco di capacità infinita, a potenziale costante  $A$ , e questo disco sia sostenuto per es. da una molla, affinchè l'equilibrio sia stabile.

La quantità di elettricità in questo condensatore sarà  $\sigma = (A + V)/4\pi\delta$  per  $\text{cm}^2$ , positiva nel disco superiore e negativa in quello inferiore, e l'energia sarà  $(A + V)^2/8\pi\delta$  per  $\text{cm}^2$  (trascurando l'influenza degli orli che si potrebbe evitare mediante anelli di guardia). Se si collocano gradatamente dei

pesi infinitesimi in numero infinito in modo che il disco superiore s'avvicini all'altro riversibilmente e la distanza divenga  $\vartheta' < \vartheta$ , la quantità d'elettricità per  $\text{cm}^2$  diverrà  $(A + V)/4\pi\vartheta'$  ossia una quantità d'elettricità positiva  $q = (A + V)(\vartheta - \vartheta')/4\pi\vartheta\vartheta'$  andrà dalla sorgente A nel disco superiore ed una ugual quantità d'elettricità negativa affluirà nel disco inferiore causando l'elettrolisi della soluzione mediante deposizione di un peso  $q/e$  gr. mol. di zinco.

Le variazioni d'energia avvenute in questa operazione per  $\text{cm}^2$  sono: 1°) Aumento dell'energia potenziale della molla, eguale a

$$\int_{\vartheta}^{\vartheta'} 2\pi\sigma^2 d\vartheta = \int_{\vartheta}^{\vartheta'} (A + V)^2 d\vartheta/8\pi\vartheta^2 = \\ = (A + V)^2 (\vartheta - \vartheta')/8\pi\vartheta\vartheta' = \frac{1}{2} q(A + V).$$

2°) Aumento dell'energia elettrica del condensatore  $\frac{1}{2} q(A + V)$ . 3°) Aumento dell'energia chimica dello zinco compensata in parte dall'assorbimento di calor locale  $(C - e) q/e$ . 4°) Perdita d'energia  $qA$  della sorgente a potenziale A. Affinchè la variazione totale d'energia sia nulla dovrà essere

$$qA + (C - e) q/e = q(A + V) \quad V = (C - e)/e.$$

In questo calcolo l'azione dell'aria sullo zinco è certamente esclusa, perchè tale azione è la stessa su entrambe le armature del condensatore, inoltre si potrebbe ripetere il ragionamento con un condensatore le cui armature siano entrambe formate con soluzione, che probabilmente è meno soggetta all'azione dell'aria.

Qualora l'armatura superiore del suddetto condensatore (la quale comunichi con una sorgente d'elettricità a potenziale costante positivo), venga successivamente e alternativamente innalzata e abbassata (senza che sia necessario produrre questi movimenti in modo reversibile) e che durante l'innalzamento il disco inferiore comunichi con un elettrodo di zinco pescante in una soluzione di solfato a potenziale zero, e che durante l'abbassamento lo stesso disco comunichi con un secondo elettrodo pesante nella stessa soluzione, ad ogni innalzamento del disco superiore sul primo elettrodo si deponerà dello zinco, ad ogni abbassamento un po' di zinco del secondo elettrodo si scioglierà, quindi teoricamente sarà possibile di far crescere quanto si vuole il peso d'un elettrodo e diminuire quello dell'altro.

Ripetendo  $n$  volte l'innalzamento e l'abbassamento si avrebbe una variazione  $p = 2nq/96540$  gr. mol. della differenza di peso dei due elettrodi, quindi misurato  $p$  si potrebbe ricavarne  $q$  e siccome d'altronde  $q = (A - V)(\vartheta - \vartheta')/4\pi\vartheta\vartheta'$  noti  $\vartheta$ ,  $\vartheta'$  ed A si potrebbe determinare V in modo diretto, senza ricorrere al calore di combinazione e quello locale. Occorrerebbe però un tempo straordinariamente lungo perchè si deponesse e sciogliesse un peso apprezzabile di zinco; è dubbio perciò se questa determinazione sia possi-



bile, anche colle bilancie più sensibili, usate per le trasformazioni dei corpi radioattivi.

[Invece di avvicinare i due dischi della distanza  $d$  potrebbe estendere la loro superficie di  $d/4\pi d^2$  per  $\text{cm}^2$ , le quantità d'elettricità che affluirebbero nel condensatore sarebbero le stesse come nel caso dell'avvicinamento e così anche tutte le relative variazioni d'energia. Ne segue che il lavoro fornito dalle forze elettriche è lo stesso sia che si avvicinano i dischi, sia che si estendano purchè siano uguali le quantità d'elettricità messe in moto nelle due operazioni].

Mi par dunque che non possa rimaner alcun dubbio sulla legittimità dell'applicazione delle formole (1) e (2) ad un solo metallo a contatto della soluzione d'un suo sale.

**Mineralogia.** — *Anfiboli di Monte Plebi presso Terranova Pausania* (Sardegna). Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Chi volge lo sguardo a settentrione di Terranova Pausania, vede spiccare con dossi arrotondati in mezzo a bizzarre aguglie un monticolo, che nelle carte porta il nome di Monte Plebi, ma che quei terrazzani, colle solite storpiature isolane, chiamano Prebi. Distanza poco più di 7 chilometri dalla borgata le falde più vicine di questa singolare elevazione, che per la sua posizione centrale in mezzo all'altipiano granitoide ha qualche cosa di veramente caratteristico. È bello infatti vedere codesta massa verde colle sue due cupole principali elevarsi nel mezzo, cinta e serrata da aspre cime di granuliti da tutti i lati, all'infuori di quello che conduce a Terranova, dove le rocce granitoidi, erose dalle meteore, sono basse, mammellonate; però sempre anche da questa parte il contatto e la separazione sono netti. Ed anche la flora marca una separazione netta della massa incuneata di M. Plebi fra le rocce granitoidi, giacchè in queste noi troviamo abbondantissimo il *Myrtus communis* in bellissime e forti macchie, mentre nelle vere forme litologiche di M. Plebi non vediamo una sola pianta.

M. Plebi è un frammento di quella massa arcaica, così bene sviluppata nella parte settentrionale-orientale dell'isola bella, abbracciata tutto all'intorno da rocce eruttive, forse non più antiche del carbonifero. Quella massa antichissima, formata da gneiss e da una serie variata di micaschisti, alternati con straterelli e vene e lenti di quarzo, e talvolta di quarzo con feldispato, contenenti non infrequentemente grossi cristalli di tormalina e talora anche del rutilo, mostranti colle loro diverse colorazioni una netta stratificazione generale, è così potentemente metamorfozzata, da essere trasformata qua e là

in lenti più o meno grandi di schisti anfibolici coi prodotti della loro decomposizione, che formano lo scopo principale di questa mia breve Nota.

La schistosità, che non ci lascia mai nella salita del monte, è mascherata solo là dove troviamo tali lenti, ma ricompare tosto a destra od a sinistra, sopra o sotto le stesse lenti, che hanno sempre per base i banchi di mica-schisti, i quali in molti punti della salita, e quindi anche lungo i sentieri che conducono all'alto, si vedono pieghettati, contorti, rotti e talvolta anche rovesciati. Alle volte, in mezzo a quegli strati vediamo qualche piccolo banco oscuro brillante, che si direbbe di micaschisto, ricchissimo in biotite nera, mentre invece le lamelline lucentissime sono di ferro oligisto, che abbonda poi nei monticoli, che seguono verso settentrione, andando specialmente nella direzione del golfo di Arzachena. In varî punti, ed anche per zone discretamente estese in quella direzione, troviamo masse più o meno decomposte, raramente fresche, di dioriti non quarzifere, nelle quali l'anfibolo in larghe plaghe, di color giallastro, originariamente verde, è così alterato da produrre abbondanti squamette di ematite rossa.

La schistosità generale della massa di M. Plebi, che non ci abbandona mai, come abbiamo già detto, oltrechè dalle colorazioni varie degli strati, ci è attestata pure da filoni di rocce lamprofiriche, che non mancano di comparire in mezzo a quelle belle rocce prepaleozoiche. Veramente, non avrei dovuto dirle belle quelle rocce, ma interessanti, e per la scienza presentano effettivamente il massimo interesse.

Tutta la massa di M. Plebi, intensamente metamorfizzata, la possiamo dire quasi interamente in decomposizione, particolarmente in quella specie di lenti, formanti plaghe speciali, e trasformate in masse anfiboliche, nelle quali, però, più che l'*orniblanda*, predominano l'*actinolite* e la *tremolite* coll'*asbesto*, la *steatite*, il *talco*, la *mica*, ecc., non mancando belle secrezioni pure di *serpentino*. Anche tutte queste specie minerali, raramente le troviamo fresche; sono generalmente decomposte come i micaschisti, sui quali poggiano tali plaghe speciali, essendo come trasformati in una miscela di prodotti micacei.

M. Plebi, in piccolo, il 6 giugno u. s., quando lo visitai, mi trasportava colla mente ai micaschisti alpini, e per qualche momento mi sembrava di essere fra le belle rocce di Val Malenco in Valtellina nella provincia di Sondrio, oppure fra le analoghe formazioni del Tirolo e della Svizzera, colla differenza, però, che in Sardegna mancano quei bei massicci serpentinosi coi superbi e ricchi amianti, che li accompagnano lassù, trovando noi, per eccezione, qualche ciuffetto di questi ultimi con appena qualche secrezione di serpentino. Di un'altra differenza ancora dobbiamo tener conto, quella dell'età delle rocce, che comprendono il minerale tessile, l'amianto: a M. Plebi sono prepaleozoiche le rocce, coll'asbesto e coi minerali accessori, mentre lassù in Valtellina ed anche nel Piemonte esse potrebbero essere triassiche, quando non siano anche più recenti.

Da massecole isolate e come accessorie nelle rocce gneissico-micaschistose di M. Plebi passiamo a masse di parecchi metri cubi, interamente formate dagli anfiboli e dai loro derivati, fra i quali non dimenticheremo gli ossidi di ferro col predominio della magnetite.

L'*actinolite* si presenta in cristalli aghiformi, ma anche bacillari, quindi allungati secondo l'asse verticale e non raramente per parecchi centimetri, con faccie nette e lucenti nella zona prismatica, generalmente contorti, elicoidali, ma mancanti sempre di sommità distinte. Questi cristalli, raramente isolati, sono per lo più raggruppati in masse fibrose, e, più che in fasci paralleli, in aggruppamenti raggiati, o formano aggregati irregolari intrecciati, che vanno dal bacillare al fibroso, talvolta anche al fibro-lamellare ed alle volte frammisti con squamette di mica. Il color generale, se fresca, è il verde chiaro, ma per decomposizione anche il bianco sporco, il giallognolo ed il giallo per prodotti ferruginosi secondari. Si comprende che quasi sempre abbiamo coll'*actinolite* la *tremolite*, generalmente nella parte superiore dei gneiss nella vera zona dei micaschisti, o frammezzo a questi, che non infrequentemente sono accompagnati da vene di feldispato e quarzo con mica muscovite in larghe lamelle e con grossi cristalli di tormalina ed eccezionalmente anche con rutilo: dei primi di questi ho raccolto grossi frammenti di cristalli nella salita, ed altri mi furono portati da Punta d'Aspro dai fratelli Salvatore e Tommaso Degosci: questi cristalli di tormalina mi rammentano quelli della penisola di Punta Rossa a Caprera.

La differenza fra la tremolite e l'*actinolite* sta in ciò, che, mentre la prima è priva o poverissima di ferro e perciò incolora o biancastra, l'*actinolite* contiene sempre ferro in sensibile quantità, ed è quindi verde o con una delle altre tinte ricordate.

I prodotti di alterazione degli anfiboli, che, devo osservare, non sono tanto frequenti negli schisti cristallini sardi, sono coll'asbesto e coll'amianto il talco, il serpentino ed accessoriamente la steatite, la clorite, l'epidoto, gli ossidi di ferro, ecc. Di questi minerali non ho trovato l'epidoto e la clorite. Il talco, che si vede in alcuni degli ammassi, credo possa derivare dalla pseudomorfofosi dell'asbesto e quindi dalla tremolite, formandosi sulle faccie prismatiche di quella varietà d'anfibolo, epigenizzandolo a poco a poco. Credo che nello scavo verso settentrione presso le case di Michele Orecchioni, mia guida nell'escursione del 6 giugno, se ne possa trovare parecchio, se debbo badare ai campioni prelevati in quella località.

Il serpentino, pure d'origine secondaria, deriverebbe probabilmente per la massima parte dalla idratazione dei silicati di magnesia, quindi dall'*actinolite* o dalla *tremolite*; e così pure la steatite, che in quelle masse e specialmente presso alle case ricordate dell'Orecchioni, si trova col talco.

Questo serpentino massiccio, verde oscuro, quasi nero, ed in qualche punto bruno-rossastro, avrebbe, secondo il collega prof. Guglielmo, il peso

specifico di 2,674 alla temperatura di 29° C., ed è la prima volta che mi avviene di trovare in posto un vero serpentino in Sardegna, conoscendosi solo la steatite od una specie di pietra ollare, ma solo in tenui venuzze, nei calcari di Santa Maria di Gonari, nelle formazioni d'Illorai e nei marmi di Telada. Il serpentino, assumendo allumina, darebbe della clorite, che non vidi a M. Plebi, dove non trovai neppure la pietra ollare, formata dal talco con variabile quantità di clorite.

L'asbesto in masse fibrose, bianco sporco od anche verdiccio, è abbastanza frequente in quelle lenti, ma della varietà tessile, a fibre lunghe e fine, e dalla lucentezza sericea, cioè vero amianto, ne ho visto solo eccezionalmente; esso può derivare dalla tremolite o dalla stessa actinolite, non certamente dal serpentino, che è pure d'origine secondaria. Il vero amianto di Valtellina e d'Aosta è amianto di serpentino, come quello delle principali località alpine e del Canada, e questo dovrebbero ricordare i fanatici ricercatori di miniere di M. Plebi.

A Santa Maria di Gonari, in quegli splendidi calcari si trova anche un anfibolo verde chiaro in aggregati fibrosi, che il Riva <sup>(1)</sup> riferisce ad un anfibolo attinolitico o vero attinoto. Forse alla stessa specie saranno da riferirsi gli aggregati fibrosi verdi, che si veggono nelle rocce clastiche del Sarrabus, conosciute ordinariamente col nome di quarziti ed accompagnanti i giacimenti argentiferi; ma un vero attinoto od actinolite, finora, non fu ancora trovato in Sardegna.

Questo di M. Plebi ha le maggiori analogie con quello di Valtellina. Fresco — e come tale lo si trova assai raramente — è di un verde smeraldo chiaro, come s'è detto superiormente, passante al cupo, al giallognolo, al giallo, al bianco sporco per alterazione; talvolta presenta anche tinte oscure, tendenti all'azzurastro; la polvere è bianca o bianco-verdastra; la sfaldatura netta prismatica laterale; fragile; la sua durezza va dal 5 al 6; il suo peso specifico, calcolato dal collega prof. Guglielmo alla temperatura di 29° C., sarebbe di 2,913; la lucentezza è vitrea, un po' madreperlacea sulle faccie di sfaldatura; da trasparente nei cristalli non grossi, al translucido. Al cannelo imbianca e fonde difficilmente ai bordi in uno smalto grigiastro; col borace e sal di fosforo dà le reazioni del ferro. È inattaccabile dagli acidi, od almeno assai difficilmente dall'acido cloridrico e dall'acido solforico.

Il dott. Manis, nell'analisi quantitativa che fece su abbondante materiale di questa sostanza, avrebbe ottenuto:

(<sup>1</sup>) *Le rocce granitoidi e filoniane della Sardegna*. Atti della R. Accademia delle Scienze fis. e mat. di Napoli, 1905, vol. XII, serie 2<sup>a</sup>, n. 9, pp. 85 e 86.

Si O <sub>2</sub> . . . . .	56,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,15
FeO . . . . .	6,90
MnO . . . . .	0,09
CaO . . . . .	13,00
MgO . . . . .	19,22
CuO . . . . .	0,19
NiO . . . . .	0,15
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,07
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,19
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,90
	100,17

Le prove anche spettroscopiche pel litio, fluoro, acido cromico, zinco, titanio ed acido fosforico, che si trovano presenti in alcune specie di anfiboli, come si può vedere consultando le 285 analisi date dall'Hintze (1), riuscirono negative: però l'analisi ottenuta dimostra l'importanza della nostra actinolite, la quale, sebbene priva del litio, contiene gli altri alcali, e merita speciale attenzione per la presenza in essa del rame e del nichelio.

Infatti, se noi esaminiamo le 285 analisi d'anfiboli, date dall'Hintze sopra citato, ne troviamo due sole, che contengono rame: la I colle quantità di 0,71 %, e la XXXVIII con 0,40 %, mentre la nostra actinolite avrebbe dato 0,19 %.

Sempre nelle 285 analisi, ne troviamo tre contenenti nichelio, e sarebbero la I, già ricordata pel rame, ma senza determinazione per la quantità di nichelio, la CXCIX con NiO = 0,65 e la CCVI con NiO = 0,21, mentre la nostra ci diede NiO = 0,15. Complessivamente quindi una sola comprenderebbe i due metalli, come la nostra actinolite, cioè l'analisi I, che si riferisce ad anfiboli del Granducato di Baden, levati da una fonolite dell'Hohenkrähen (2) e che quindi non possiamo paragonare col nostro anfibolo, che si trova in formazioni prepaleozoiche, sebbene il Kaisersthal m'abbia condotto alla scoperta per la Sardegna della *picotite* e di altre specie minerali semplicemente per analogia colle formazioni di quella contrada; ma pel caso nostro non possiamo fare il confronto dell'anfibolo di M. Plebi con quello badese, anche per essere riuscite infruttuose per la nostra actinolite le ricerche del cobalto,

(1) *Handbuch der Mineralogie. Zweiter Band. Silicate und Titanate.* Leipzig, 1897, pp. 1179-1271.

(2) Hintze, op. cit., pag. 1205.

dello zinco, dello stagno, dell'antimonio e del piombo, contenuti nell'analisi I dell'Hintze.

L'anfibolo dell'analisi CXCIX corrisponde alla *Kupfferite* di Koksharow nell'Ural e di tante altre località russe: essa sarebbe la specie d'anfibolo più ricca in magnesia, essendo nientemeno in essa  $MgO = 30,88$ , e comprendendo col nichelio anche l'acido cromico ( $Cr_2O_3 = 1,21$ ): è di color verde smeraldo, come la nostra actinolite, che però non comprende acido cromico; e sebbene sia stata trovata la *Kupfferite* in aggregati cristallini anche nel granito, pure è specie che generalmente si rinviene nei calcari, che non sappiamo però a quale età appartengano e quindi non possiamo permetterci di confrontare colla nostra actinolite.

Pure l'analisi CCVI si riferisce ad un anfibolo di colore dal verde smeraldo al verde erba, come il nostro; però in grani sfaldabili con *Kokscharowite* nella miniera di Cullakenee della Carolina del Nord, mescolato con corindone ed un minerale feldspatico, colla densità di 3,120; ma il nostro anfibolo non lo possiamo paragonare con questo, specialmente per la sua composizione chimica, perchè, oltre all'essere l'americano ricco in allumina, per contenerne 17,59 %, è assai meno acido del nostro, presentando solo 45,14 % di anidride silicica, più povero in ferro (3,45) ed anche in magnesia (16,69), contenendo anche quantità considerevoli di alcali e pure acido cromico, che manca nella nostra actinolite.

Non possiamo paragonare il nostro anfibolo neppure con quello dell'analisi XXXVIII dell'Hintze, contenente 0,40 di ossido di rame e derivante da formazione granito-porfirica del piccolo Kohlberg presso Follmersdorf, non lungi da Reichenstein nella Slesia, perchè i cristalli slesiani sono neri, sebbene pure presso Reichenstein stesso, in formazioni cristalline a diopside, si trovino cristalli verdi, pure mescolati con tremolite, passante al talco.

In complesso, l'actinolite sarda colla tremolite che l'accompagna, specie minerali essenzialmente alpine, legate a determinate rocce cristalline, diffuse specialmente nelle nostre Alpi occidentali e settentrionali, ha le sue maggiori analogie coll'actinolite dei giacimenti, già menzionati, di Val Malenco in Valtellina nella provincia di Sondrio. Colassù, in alcune valli laterali, come Val Brutta, Val Lanterna, Franscia e altre vallecole sopra Lanzada, piccola borgata, che insieme con Chiesa e Torre forma i popolati della stessa Val Malenco, negli schisti cristallini e particolarmente nei talcoschisti, comparisce questa actinolite verde smeraldo in abbondanza, mescolata con mica, clorite, magnetite e diverse varietà d'asbesto, alla dipendenza di potenti masse serpentine, che hanno offerto in quantità bellissimo amianto, che nella mia visita a M. Plebi non ho saputo trovare mai in belle fibre nelle formazioni isolane, fra le quali non rinvenni neppure tutte le altre specie minerali sopra ricordate, nè in calcari, nè in dolomie saccaroidi, che nelle lenti actinolitiche e tremolitiche isolane mancano affatto. A M. Plebi ed a Punta

d'Aspro il serpentino e la steatite sono accessori, eccezionali, mentre nella Valtellina, in Val d'Aosta, in Savoia, in Francia, nella Svizzera, e specialmente nel Canada, sono assai potentemente sviluppati. Pure nelle Alpi valtelinesi l'actinolite in aggregazioni bacillari si trova talvolta in tanta quantità da formare veri strati di schisti actinolitici ed anche grandi masse, mentre secondo me, a M. Plebi forma, colle tremoliti, semplici lenti, non vaste concentrazioni: sì, le concentrazioni di minerali anfibolici coi loro prodotti di decomposizione a M. Plebi io le ritengo ben ridotte, non molto vaste, tali insomma da non poter rappresentare un grande interesse industriale, cioè non remunerative per la lavorazione e l'estrazione dell'asbesto.

Non dobbiamo illuderci sulla ricchezza di quelle lenti anfiboliche coi minerali concomitanti accessori, e credere che in profondità o sul proseguimento degli scavi incominciati tale ricchezza si debba far maggiore, giacchè, alle volte, coll'innoltrarsi negli scavi iniziati, potrà avvenire un restringimento nella lente, che potrà poi novellamente allargarsi più avanti, dando origine ad altra od altre lenti: ma col restringimento potremo anche avere la sparizione completa della lente, contenente le varietà d'asbesto, che in grande quantità potrebbe essere certamente remunerativo.

Per me quelle lenti rappresentano un interesse puramente scientifico, ed i musei di mineralogia nazionali ed esteri potranno arricchirsi con bellissimi campioni di minerali, finora ignoti o quasi per l'isola bella.

E tale mia opinione manifestai netta ai pochi fanatici che me la richiesero: in ogni modo, sento l'obbligo di dichiarare francamente che anche in quella mia visita mi sono guardato bene dal consigliare la continuazione dei lavori per la ricerca e l'estrazione dell'amianto a que' poveri terrazzani, mettendo loro le cose in chiaro secondo le mie vedute, pur convinto di fare opera vana.

Fra i tanti malanni che affliggono la disgraziata Sardegna, questa sirena del Mediterraneo, questa terra delle sorprese, da parecchi anni è diventata endemica la malattia delle miniere, ed il povero sardo, ribelle per natura alle scienze naturali e specialmente alla Mineralogia ed alla Geologia, crede ciecamente a chi lo segue, lo seconda, quando non lo animi ancora nei suoi sogni fantastici di tesori sotterranei: illuso da qualche briccone di mestiere, invita un ingegnere, magari direttore od ex-direttore di miniere, un professore che passa per la grande in fatto di mineralogia, un supposto luminare delle scienze geologiche qualunque, ecc., a visitare la sua cosiddetta miniera, i suoi immaginari punti mineralogici; il misero illuso tratta principescamente i suoi visitatori con lauto pranzo, nel quale non mancano il tradizionale porchetto e la celebrata malvasia; e felice, se lo si lusinga nelle sue idee di ricchezze pei minerali nascosti nelle viscere della terra, proclama sempre dio colui, che per la sua visita gli chiede la somma maggiore (alle volte parecchie centinaia di lire, che gli snocciola subito), tenendo poco conto del giudizio

del visitatore, che pel suo incomodo s'accontenta di qualche centinaio di lire, e non tenendo poi conto alcuno del parere di colui, il quale, compassionandolo e cercando distruggere le illusioni nel disgraziato, si guarda bene dal domandare a lui compenso alcuno per la sua visita.

Ed a questo proposito non posso qui tacere, anzi mi gode l'animo di manifestarlo pubblicamente, che, dacchè mi trovo nell'isola bella, prima per alcuni anni a Sassari e poi qui a Cagliari, ho dato migliaia e migliaia di pareri e di consigli in fatto di minerali e di rocce; ho fornito centinaia e centinaia di analisi qualitative ed anche quantitative; ho fatto moltissime visite a giacimenti di minerali d'argento, di rame, di piombo, di zinco, di nichelio, di cobalto, di antimonio, di ferro, di manganese, ecc., ma non ho mai chiesto, nè accettato un solo centesimo da nessuno: pur troppo, invece, molte volte ho avuto il dolore, ripassando per luoghi visitati varî anni prima, d'incontrarmi con poveri sardi, che da me avevano sentito franca la mia parola, e di udire ripetermi: « *Oh, avessimo ascoltato voi nella visita fatta alla nostra miniera! avremmo ora qualche migliaio di lire e non sarebbe consumata anche la dote della povera moglie!* ». E questa dolorosa verità mi tocca sentire ancora oggi, e non raramente, nelle mie escursioni per l'isola bella.

Geologia. — *Contributo allo studio del Cambriano della Sardegna.* Nota dell'ing. dott. M. TARICCO, presentata dal Socio C. F. PARONA.

Nelle arenarie che costituiscono una delle zone più caratteristiche del Cambriano nell'Iglesiente ho notato due anni fa lungò la strada che dall'Arco di Genna Bogai (a circa metà strada da Iglesias a Flumini) conduce a Grugua e a poche centinaia di metri da quest'ultima località una larga placca arenacea con grosse tracce fossilifere relativamente ben conservate, ma a me perfettamente sconosciute; ne trassi qualche pezzo che più tardi inviai al prof. Parona, il quale vi ravvisò una forma di *Eophyton* (cfr. tav. LXXV, Haug, *Traité de Géol.*, 1901-1911). Non ho potuto mantenere la promessa fattagli di inviare altro buon materiale, essendo rare le occasioni che mi si presentano di poter fare qualche ricerca un po' lontano da Iglesias; ho tuttavia trovato altri esemplari meno belli in due punti a Canalgrande e cioè sul versante occidentale dell'altura di Punta Pintau, poco a monte delle case della miniera, e alla Grotta di Canalgrande, località famosa per ricchezza di fossili illustrati dal Meneghini e dal Bornemann; in quest'ultima località le tracce di *Eophyton* sono assai schiacciate, ma le onde del mare le mettono abbastanza bene in evidenza.



Tracce dubbie rinvenni a Cala Domestica alla confluenza del Gutturu Cardaxiu col Gutturu Sartu e in quest'ultimo sotto P. sa Gloria.

All'Arco di Genna Bogai sono pure frequenti le tracce di *Eophyton*; esse sono però assai mal conservate, erose o ripiene di materiale polverulento limonitico.

Resti migliori ho raccolto a circa due chilometri a S.S.E. di Iglesias, nelle arenarie che coprono i calcari della miniera di Campopisano; quivi, sulla collina fra C. Armosini e C. Pilia (q. 199) in R. Crucueddu le arenarie contengono anche altre tracce fossilifere, verosimilmente di frammenti di grandi forme di *Cruziana* <sup>(1)</sup>; alle arenarie si accompagnano scisti ricchissimi di *Palaeospongia prisca* Born., fossile assai comune nel Cambriano dell'Iglesiente. Qualche traccia di *Eophyton* si ha pure sull'altura posta a sud di Case Castangia nei dintorni di Campera, in banchi arenacei verticali diretti quasi E-O.

Ricordo infine che discreti esemplari senza determinazione ho notato nel Museo Geologico di Roma, raccolti a metà salita del Gutturu Sorgiu tra Nebida e San Pietro, se ben ricordo, dal prof. De Angelis d'Ossat. Quivi lo scrivente fece recentemente larga messe di *Eophyton* in un banco arenaceo-quarzifico quasi verticale diretto NNO-SSE affiorante visibilmente alla confluenza del canale Sa Ruixina col Gutturu Sorgiu (nelle carte topografiche segnato Can.le di Cuccu Aspu) presso la quota 352.

Le località fossilifere finora citate sono poste nelle vicinanze del contatto tra il calcare metallifero e le arenarie, ad eccezione di quella di Serra Bogai che, stando alla carta geologica dell'Iglesiente, ne dista poco più di un chilometro. Non ho notato altre tracce analoghe in altri punti della Sardegna.

Maggiore importanza per la geologia della Sardegna credo debba avere la scoperta di un altro fossile nuovo. Ne ho trovato i primi esemplari, costituiti da macchie giallognole a contorni regolari ellittici o circolari di circa un centimetro di diametro in scisti verdognoli compatti diretti a NO-SE con pendenza a NE che compaiono a sud del Castello di s'Acqua Frida, sulla sinistra e a poche centinaia di metri dalla strada Siliqua-Santadi. dove essa, dopo aver attraversato l'ampia vallata Iglesias-Decimo, comincia a risalirne il fianco destro.

Ho in seguito notato le stesse tracce giallognole nella vallata di Cabitza, già nota per la sua fauna a *Paradoxides* ecc., studiata dal Pompecky e da questo paragonata a quella, pure a *Paradoxides*, della Scandinavia, della Francia del Sud, della Spagna e dell'America del Nord. Gli esemplari migliori furono trovati nelle discariche delle trincee della ferrovia

(<sup>1</sup>) Già Meneghini (Atti Soc. Tosc. 1883) e Bornemann (Nova Acta Acad. C. L. C. Germ. Nat. Cur., t. 51, 1887) hanno trattato delle *Cruzianae* di Sardegna.

poste nei dintorni della stazione di Cabitza, in scisti verdastrigiallognoli a grossi banchi, a separazione scagliosa-subconcoideale assai facile nel materiale esposto agli agenti atmosferici. Ho trovato campioni in posto nella profonda trincea posta a qualche decina di metri dalla stazione di Cabitza andando verso Iglesias. Quivi esse si accompagnano ad altre tracce organiche. Sono rilievi nastriformi larghi circa 1 cent. con rialzo mediano a guisa di cordoncino e decorrenti lungo certe irregolari impronte rossastre, che spiccano sul fondo verdiccio dello scisto. Al prof. Parona non pare che si possono interpretare come *Bilobites*, ed egli ricorda che A. Schenk *Paléophytol.* (in Zittel, *Traité de Paléont.* 1891, pag. 51), a proposito del gen. *Arthropycus* del Silurico più antico, avvertì di possederne una forma proveniente dagli scisti micacei verdi della Sardegna. — Gli scisti della trincea sono diretti NNO-SSE con forte pendenza ad est. Ad essi si appoggiano successivamente i calcoscisti, il calcare metallifero e le arenarie <sup>(1)</sup> con altri scisti. Gli scisti della trincea, per lo più in grossi banchi compatti, sono qua e là attraversati in perfetta concordanza colla stratificazione da sottili zone grossolanamente cariate da vuoti irregolari dendroidi di 2-3 centimetri di diametro medio, talvolta riempiti di materiale argilloso, nerastro o biancastro, che ricordano da vicino gli scisti ad *Archaeocyathus* e a *Coscinocyathus* studiati dal Bornemann.

Più tardi ritrovai le impronte giallognole nel Salto di Oridda e — cioè — lungo la valletta del torrente Crucueu, in scisti diretti NE-SO, immersione a SO, sottostanti a calcoscisti e al calcare metallifero, in giacitura quindi identica a quella di Cabitza.

Poco tempo dopo trovai le stesse tracce ad est di Villasalto nel Gerrei, tra Bruncu Bullai e Bruncu Coettu, negli scisti già ritenuti huroniani o siluriani dagli studiosi che si occuparono della geologia del Gerrei o della Miniera Su Suergiu. Tali scisti vengono a contatto discordante cogli scisti neri a *Monograthus* e calcari-scistosi del Gotlandiano e con calcari del Devoniano, come ho riferito recentemente nel Bollettino della Società Geologica.

A questo punto parendomi l'accertamento delle stesse tracce in punti così lontani di grande interesse, mandai i campioni anche questa volta al prof. Parona; e con vivissima soddisfazione appresi trattarsi, per quanto si può giudicare dall'imperfetto stato di conservazione, di *Oldhamia* (cfr. *Oldh. radiata* Forb.); impronte problematiche, attribuite a idrozoi, o interpretate come increspature meccaniche alla superficie degli scisti, ma caratteristiche.

(1) In un campione di arenaria si osservano dei corpi, che secondo il prof. Parona possono essere confrontati collo *Scolithus Defrenoyi* (Rou.) (J. F. N. Delgado, *Ét. sur les Bilobites et autres fossiles des quartzites de la base du Syst. Silurique du Portugal.* Travaux géol. de Portug., 1886, pag. 80, tavv. 32 e 33).

In seguito ebbi la ventura di trovare ancora tracce delle supposte *Oldhamia* negli scisti posti a qualche centinaio di metri a nord del Tacco Ortuabis, al confine tra Aritzo e Meana Sardo. Queste tracce sono le meno chiare, anche perchè gli scisti che le contengono sono più o meno metamorfizzati e cristallini e spesso nodulosi. La località è a OSO e a non più di quattro chilometri dagli scisti a *Monograptus* di R. Piscia Quaddu (Gadoni).

Recentemente ho trovato le stesse tracce di *Oldhamia* conservate come quelle di Siliqua, Cabitza e Villasalto alla Miniera di M. Onixeddu - M. Oi (Gonnesa) sul piazzale della Casa di amministrazione; anche qui agli scisti ad *Oldhamia* seguono i calcoscisti, e quindi il metallifero e le arenarie, in serie perfettamente uguale a quella di Cabitza, di cui la serie di M. Onixeddu con tutta verosimiglianza è l'estensione a SO.

Non è mio intendimento affrontare per ora il problema tettonico dell'Iglesiente; ma assai verosimile e logica mi pare l'interpretazione, che pone alla base gli scisti a *Paradoxides* e ad *Oldhamia* di Cabitza e quindi in ordine ascendente i calcoscisti, il *metallifero* e le arenarie, sempre rimanendo nel Cambriano.

Questo piano si estende poi indubbiamente per estese zone nel Sulcisano; oltre che nella località ad *Oldhamia* posta presso il Castello di Siliqua, il Cambriano è rappresentato a Santa Bra (Santadi) da calcari oolitici trovati dal collega ing. A. Busachi, e nel comune di Serbariu da una caratteristica serie trovata dallo scrivente. Partendo dai casolari di Cannas e risalendo la valletta omonima, si incontrano dapprima scisti violacei, poi quarziti invece di calcoscisti, sostituzione che si nota pure nella stessa valletta di Cabitza verso San Giovanni e alla Grotta di Domusnovas, ma sulla quale è per ora prudente il riserbo; vengono in seguito i calcari del metallifero diretti N-S e poco prima di arrivare sotto la punta di Niu s'Achili il caratteristico complesso di scisti a *Palaeospongia*, di calcari oolitici, di calcari ad *Archaeocyathus* e di arenarie, che non lascia il più tenue dubbio sulla sua identificazione con quello dell'Iglesiente.

Concludendo e riassumendo anche qualche dato non accennato nella presente Nota, il Cambriano ha in Sardegna uno sviluppo ben maggiore di quello fino ad ora ammesso.

Nella Nurra oltre ai fossili di M. Bainzu Melinu che, sia pure con riserva, farebbero ritenere una parte degli scisti come appartenenti alla zona superiore del Cambriano iglesiente, ciò che spero potrà in seguito confermare lo studio di fossili che ho trovato a Porto Lampiano <sup>(1)</sup>, in parte assai

<sup>(1)</sup> A Porto Lampiano raccolsi parecchi campioni di scisti con tracce fucoidiformi, ed in una di queste il prof. Parona riconobbe una forma strettamente somigliante al *Palaeophycus plumosus* Whitf. del Potsdamiano (Cambriano sup.). (Geology of Wisconsin-Survey of 1873-79, vol. IV (1882), pag. 169, tav. I, fig. 1).

diversi e un po' meglio conservati di quelli di Bainzu Melinu, si trovano le note rocce oolitiche ferrifere (P. Lampiano, la Colti, M. Canaglia, M. Bainzu Melinu, M. Trudda e Gioli) che richiamano suggestivamente (e del confronto spero di occuparmi più tardi) le rocce oolitiche calcaree e quarzitiche frequentissime nel Cambriano dell'Iglesiente (M. Altare, Campera: in più punti, tra Porta Jesus e Porta is Coris in vistoso banco, sotto Punta Craccadroxiu poco a monte del serbatoio d'Iglesias, presso C. Cabiddu, Gennarta, in numerosi punti lungo il R. Canonica tra il ponte della provinciale e la sorgente s'Acqua Frida, lungo la strada per Marganai presso la Dispensa Boldetti, Canalgrande, Cala Domestica, Cuccu Egaiu di Gonnesa, Gutturu Sorgiu ad est e poco lontano dai banchi ad *Eophyton* Val Matoppa ecc. ecc.).

Nella Barbagia si hanno scisti verdi-giallastri ad *Oldhamia* e nel Gerrei scisti verdi-giallastri ad *Oldhamia* — ed arenarie (Miniera Su Suergiu) che verosimilmente corrispondono a quelle dell'Iglesiente.

Nel Sulcis, oltre agli scisti ad *Oldhamia* e presso Siliqua, rappresentano il Cambriano i calcari oolitici presso Santadi, la serie calcare metallifero-arenarie e scisti fossiliferi della valle di Cannas.

Nell'Iglesiente il Cambriano comprende assai verosimilmente gran parte della zona meridionale della carta geologica unita all'opera dello Zoppi e cioè, limitandomi ad accennare a località da me viste, nuove o non: *a*) buona parte della vallata di Cabitza con scisti a *Paradoxides* e ad *Oldhamia*; parte di quelli dell'Oridda e quelli di M. Onixeddu ad *Oldhamia*; *b*) i calcoscisti (Vallata di Cabitza - M. Poni); *c*) il calcare metallifero (M. Poni, Buggerru, Marganai, San Giorgio, San Giovanni e parte almeno delle isole calcaree del Sulcis (Serbariu)); *d*) gli scisti a *Palaeospongia* (Canalgrande, Grugua, Campera, Bon Camino, R. is Lois presso M. Altare, Gennarta, collina ad est di Campopisano, strada per Marganai allo svolto sotto Conca Ollastus); gli scisti a *Lingula* (Canalgrande, strada per Marganai nel punto ora detto); gli scisti a trilobiti (grotta di Canalgrande); *e*) calcari e quarziti oolitici delle località già dette; *f*) calcari e scisti ad *Archaeocyathus* e *Coscinocyathus* (San Pietro di Masua e vicina Val Matoppa, valletta a nord di Cuccu Egaiu a Gonnesa, R. Bingiargia e tra Porta Jesus e Porta Is Coris con calcari oolitici a NO di Iglesias, Val Canonica — lungo l'acquedotto di Iglesias, M. Sebera e C. Fratelli — lungo la strada Iglesias-Flumini, Fonte Calomba lungo la strada dell'arco di Genna Bogai a Grugua, Cabitza (?); *g*) e in fine le arenarie a trilobiti (Campo Pisano, Canalgrande, Cala Domestica (?), Gutturu Sartu) e ad *Eophyton* (Grugua, Canalgrande, Genna Bogai, Campopisano, Cala Domestica (?), Gutturu Sartu (?) sotto P. sa Gloria, Gutturu Sorgiu, Campera).

Gli strati *a*, *b*, *c*, sono in ordine ascendente; su quelli da *d* ad *f* non ho elementi sufficienti, dovendo accontentarmi di quelli che mi si offrono,

pur essendo molti quelli che occorrerebbe ricercare; si può osservare che gli strati *d* e *g* pare si presentino di preferenza al contatto col metallifero e che gli *e* ed *f* si accompagnano spesso a piccole distanze fra loro ed hanno speciale importanza per lo studio della tettonica, data la facilità con cui si possono riconoscere e la loro frequenza, dimostrata quest'ultima dal numero delle località citate, la maggior parte delle quali è nuova, e di quelle che le pubblicazioni di varî autori sull'Iglesiente possono somministrare.

**Chimica-fisica.** — *Sulla ripartizione della soda fra acido borico e acido carbonico* (1). Nota preliminare di F. AGENO, presentata dal Socio R. NASINI.

E. Schweizer (2), studiando il comportamento del borace verso gli acidi deboli, rileva come una soluzione satura a freddo di borace assorba tanta anidride carbonica, quanto basta per trasformare la soda corrispondente in bicarbonato, e come una tale soluzione reagisca debolmente acida e, per evaporazione o trattamento con un acido più forte, sviluppi anidride carbonica in abbondanza. D'altra parte nel processo usuale di fabbricazione del borace si tratta il carbonato sodico con acido borico in quantità calcolata e si elimina col riscaldamento l'anidride carbonica. La reazione è dunque invertibile, e la posizione di equilibrio dipende soprattutto dalla temperatura e dalla concentrazione dell'anidride carbonica. Presenta inoltre speciale interesse, perchè sono stati escogitati alcuni processi per la fabbricazione della soda, fondati appunto sull'uso del borace (3), e soprattutto per esperienze tecniche che il prof. Nasini ha fatto intraprendere.

L'equazione che regola la ripartizione della soda caustica fra i due acidi è la seguente:



quando la soluzione sia satura di anidride carbonica per modo che si formi solo del bicarbonato.

La costante

$$K = \frac{(\text{HCO}'_3)(\text{HBO}_2)}{(\text{BO}'_2)(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{k_1}{k_2}$$

vien data dal rapporto delle costanti di dissociazione dei due acidi.

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

(2) Jahres. Ber., 1850, pag. 257.

(3) Lunge, *Handbuch der Soda-industrie*, III vol., pag. 165.

Per l'acido carbonico si ha, a 18°,  $k_1 = 3,04 \times 10^{-7}$ ; per l'acido borico, pure a 18°,  $1,7 \times 10^{-9}$ . Quindi tale rapporto dovrebbe essere teoricamente uguale a  $\frac{3,04 \times 10^{-7}}{1,7 \times 10^{-9}} = 178$ .

Però già a priori ci si deve aspettare che il rapporto determinato sperimentalmente risulti ben diverso dal rapporto teorico. L'acido borico infatti ha estrema tendenza a formare anioni molto complessi, dotati quindi di una elettroaffinità notevolmente maggiore. Auerbach <sup>(1)</sup>, studiando la ripartizione della soda fra acido borico e acido arsenioso, ha già messo in rilievo che l'acido borico manifesta un'energia assai superiore a quella prevista dalla sua costante di dissociazione, e che tale comportamento va indubbiamente ascrivito alla formazione di complessi. Ad analoghe conclusioni giunge Mac Lauchlan <sup>(2)</sup> nella ripartizione fra acido borico e acido solfidrico.

Le esperienze qui riportate, si riferiscono solo alla temperatura di 25°; però per una conoscenza esatta della reazione presa in esame è necessario ricercare come si sposti l'equilibrio colla temperatura: quindi i dati finora ottenuti servono solo d'orientamento e come punto di partenza per ricerche ulteriori.

Con un dispositivo analogo nelle linee essenziali a quello che si adopera comunemente per le solubilità dei gas, e che sarà descritto in altra Nota, si determinò la quantità di anidride carbonica disciolta da un volume noto di soluzione di acido borico e borace a titolo determinato. Nella prima serie di esperienze la soluzione fu mantenuta satura di acido borico per avere una concentrazione costante in acido borico libero. Come acido carbonico libero si considerò quello disciolto alla stessa temperatura e pressione da un egual volume di acqua distillata: quindi la sua concentrazione, a pressione costante, era pure costante. La differenza fra questo e l'acido carbonico totale si riguardò come entrata in combinazione a formar bicarbonato. Indicando quindi con  $a$  la soda totale, con  $x$  quella richiesta dall'acido carbonico entrato in combinazione, con  $c$  la concentrazione totale dell'acido carbonico, siccome la concentrazione dell'acido borico in soluzione satura è 0,90 grammimolecole in un litro, si ha:

$$K = \frac{x \times 0,90}{(a - x)(c - x)}.$$

Tutte le concentrazioni sono date su equivalenti per litro.

<sup>(1)</sup> Zeit. f. anorg. Chem. 37. 353.

<sup>(2)</sup> Zeit. f. phys. Chem. 44, 600, 1903.

Volume di soluzione assorbente c. c.	Pressione in mm.	Soda totale <i>a</i>	Acido borico totale	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> libero <i>c - x</i>	H <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> combinato <i>x</i>	<i>k</i>
31.7	765	0.070	1.200	0.0342	0.0058	2.37
32.2	765	0.175	1.680	0.0340	0.0120	1.95
31.2	765	0.254	1.985	0.0341	0.0140	1.54
31.2	762	0.510	3.000	0.0413	0.0190	0.843
31.7	762	0.990	4.820	0.0340	0.030	0.827

La costante *K*, oltre che essere enormemente inferiore al valore teorico, va diminuendo man mano che aumenta la soda. Come una delle cause deve plausibilmente riguardarsi in primo luogo la variazione di solubilità della anidride carbonica, per la presenza così del borato come del bicarbonato; dalla formula si scorge subito che un errore nella determinazione di (*c - x*) influisce enormemente sul valore del costante *K*. Tale presumibile causa va studiata determinando la variazione di solubilità di CO<sub>2</sub> per azione di bicarbonato, o di altri sali di sodio. In secondo luogo si potrebbe ricercare la ragione della variazione di *K*, nell'aumentare della concentrazione dei poliborati, coll'aumentare della concentrazione totale della soda.

Questo è reso plausibile già dalle esperienze di Christoff (1) il quale trova che la reazione fra borace e acido carbonico è tanto più incompleta, quanto più concentrata è la soluzione di borace. I suoi dati non permettono però di calcolare il coefficiente di ripartizione. L'influenza della concentrazione in soda è messa bene in rilievo dalle seguenti nostre esperienze:

Una soluzione satura di borace, 0,34 normale, ma senza borace solido come corpo di fondo, fu saturata di anidride carbonica alla pressione di 763 e alla temperatura di 25°. Il rapporto  $\frac{(HCO_3')}{(BO_2)}$  fu trovato uguale a 2,27.

La stessa soluzione, ma con borace come corpo di fondo, fu saturata con anidride carbonica nelle stesse condizioni. L'alcalinità sali a 0,932 normale, e il rapporto  $\frac{(HCO_3')}{(BO_2)}$  fu trovato uguale a 1,7.

Dunque nella prima esperienza il 67,7% di soda in soluzione fu trasformata in bicarbonato, mentre nella seconda solo il 63,5%.

Inoltre il coefficiente di ripartizione si sposta notevolmente con la temperatura: da prove per ora d'indole qualitativa si deduce che a bassa temperatura si forma bicarbonato in proporzione più notevole che non ad alte temperature.

Le esperienze ora in corso tendono a stabilire la dipendenza del coefficiente di ripartizione da tutte queste cause, come pure a determinare la natura degli anioni complessi poliborici che si formano.

(1) Zeit. f. phys. Chem. 53. 336, 1905.

Chimica. — *La supposta complessità del tellurio.* Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Sulla esistenza di complessi tra sostanze puriniche e il salicilato sodico.* Nota di G. PELLINI e M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

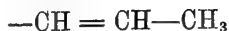
Chimica. — *Isomeria negli eteri del diisoeugenolo* <sup>(1)</sup>. Nota di ERNESTO PUXEDDU, presentata dal Corrisp. G. PERATONER.

In una Nota precedente <sup>(2)</sup> sul diisoeugenolo mettevo in rilievo il fatto che l'etere dietilico del diisoeugenolo da me preparato in modo diverso da quello già conosciuto non coincide col polimero che Wassermann <sup>(3)</sup> ha ottenuto per la prima volta frazionando in modo conveniente l'etere etilico dell'eugenolo. Nella mia Nota dianzi ricordata ponevo la questione di una possibile isomeria nel dietildiisoeugenolo ragionando nel modo seguente:

Il diisoeugenolo è, com'è noto, un polimero dell'isoeugenolo e questo alla sua volta deriva dall'eugenolo per riscaldamento con potassa. La differenza nel comportamento chimico e fisico tra l'eugenolo e l'isoeugenolo è da attribuirsi alla catena non satura che in essi è presente in una identica posizione rispetto agli altri gruppi sostituenti nell'anello benzoico: la catena propenilica



nell'eugenolo e la catena allilica



nell'isoeugenolo.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

<sup>(2)</sup> Gazz. Chim. It., XXXIX (1909) (I), pag. 131.

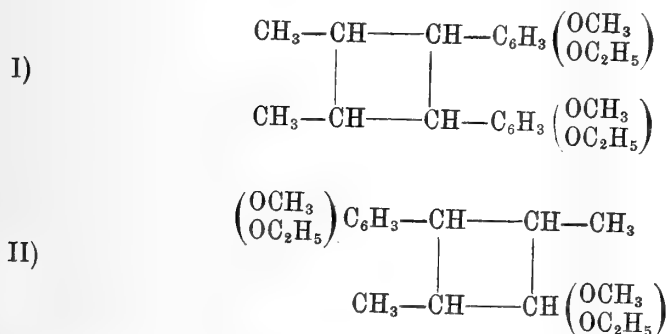
<sup>(3)</sup> Annalen, 179, pag. 175.



Si conoscono oramai moltissime reazioni differenziali tra i due tipi di composti.

Specialmente interessante è il fatto che l'esperienza ha costantemente confermato, per cui il primo tipo a catena propenilica non ha tendenza a polimerizzarsi, mentre tale proprietà occorre quasi sempre nei composti a catena allilica. Tale comportamento avvalorava l'ipotesi che la polimerizzazione osservata dal Wassermann, nella quale dall'etileugenolo si passa a un composto con molecola doppia, è preceduta assai probabilmente da una isomerizzazione della molecola dell'eugenolo in quella dell'isoeugenolo. Il polimero di Wassermann si dovrebbe allora interpretare come un dietildiisoeugenolo isomero di struttura del dietildiisoeugenolo da me preparato per altra via e dal quale si distingue nettamente.

L'isomeria si può spiegare mediante i seguenti schemi:



Se invece si volesse ammettere che la proprietà di polimerizzarsi può spettare anche ai composti a catena propenilica (ipotesi contraddetta dai fatti) allora bisognerebbe attribuire al polimero di Wassermann una formola analoga ad una qualsiasi delle precedenti ma con l'anello tetrametileno formato con le due coppie di atomi più lontani, nelle catene laterali, dai nuclei benzenici.

In questa Nota io ho studiato meglio i due eteri che sono da riguardarsi, con molta probabilità, come due isomeri di struttura. Il polimero di Wassermann, oltre che nel modo indicato da questo sperimentatore, l'ho preparato anche riscaldando a bagno di lega l'etileugenolo puro: in tutti i due processi di preparazione il polimero ha un punto di fusione più elevato di quello indicato da Wassermann. Sfortunatamente la resa della polimerizzazione è molto scarsa: col riscaldamento dell'etileugenolo puro la resa è molto superiore a quella realizzabile col metodo di Wassermann ma è sempre piccola in valore assoluto.

L'altro etere che è verosimilmente isomero di struttura con il polimero di Wassermann si ottiene invece partendo o dall'etilisoeugenolo e polimeriz-

zando questo con corrente di acido cloridrico secco o dal diisoeugenolo mediante eterificazione. In queste preparazioni compare sempre con le sue proprietà ben definite e distinte da quelle del polimero di Wassermann.

PARTE SPERIMENTALE.

Etileugenolo.

Per preparare l'etileugenolo ho impiegato gr. 50 di eugenolo sciolti in 250 cc. di idrato potassico al 10% e l'ho fatti reagire con 40 cc. di solfato etilico. Per facilitare la soluzione dell'eugenato potassico è bene aggiungere 200 cc. di acqua all'eugenolo prima di trattarlo con la potassa. Il miscuglio si agita vivamente per due o tre ore: indi si esaurisce la reazione riscaldandolo a bagno-maria. Alla superficie del liquido compare uno strato oleoso giallastro che galleggia finchè la soluzione acquosa alcalina ha una certa densità ma che precipita al fondo del recipiente quando si lava con molta acqua. Ho estratto in seguito con etere lavando ripetutamente con potassa e con acqua.

L'estratto eterico è stato seccato con cloruro di calcio fuso. Filtrando e distillando l'etere etilico rimane indietro un olio giallo-rossastro che si purifica per distillazione frazionata.

Tra 254° e 255° passa l'etileugenolo: quando nel palloncino è restata solo una piccola quantità di sostanza il termometro s'innalza ancora fino a 260 mentre la distillazione prosegue. La porzione 254-255° deve essere ridistillata ancora due o tre volte finchè la si ottiene completamente incolore. Dell'etileugenolo così ottenuto, che è una sostanza incolore e di gradevole odore aromatica è stata fatta l'analisi.

Sostanza gr. 0,4001: CO<sub>2</sub> gr. 1,1010; H<sub>2</sub>O gr. 0,2901.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
C	75,0	75,0
H	8,0	8,3

Il peso specifico dell'olio è alquanto maggiore dell'acqua: a 0° è 1,0260. È quasi insolubile nell'acqua. È insolubile negli idrati, e nei carbonati alcalini e negli acidi inorganici diluiti. Si scioglie facilmente nell'acido acetico, etere, alcool, benzolo. Tenuto in essicatore ad acido solforico si colora lentamente in giallo: esposto in boccetta a tappo smerigliato all'azione della luce si colora ugualmente.

Nel preparare l'etileugenolo nel modo dianzi descritto bisogna aver la massima cura nel decomporre con potassa l'eccesso di solfato dietilico che non ha reagito.

Etileugenolo (secondo Wassermann).

Wassermann ha preparato l'etileugenolo facendo agire il bromuro di etile sull'eugenato potassico. Nel ripetere questa preparazione ho sostituito soltanto con ioduro di etile il bromuro. A gr. 50 di eugenolo in un palloncino si aggiungono gr. 17 di idrato potassico sciolto in 40 cc. di acqua e gr. 33 di ioduro di etile puro. Si agita la miscela a caldo finchè si scioglie e si tiene poi all'ebollizione a bagno-maria per parecchie ore fino a far scomparire l'odore dell'ioduro d'etile.

L'etileugenolo preparato in questo secondo modo. Si ha con rendimento un po' minore ma si ottiene egualmente puro e coincide esattamente con l'altro.

Polimero dell'etileugenolo.

Wassermann frazionando l'etileugenolo, ottenne un polimero solido dal punto di fusione 125°, cristallizzato con iscaglie e assai poco solubile nell'etere. Io ho ripetuto l'esperienza e son riuscito dopo alcuni tentativi infruttuosi ad ottenere lo stesso prodotto con un punto di fusione più alto. Ho in un saggio adoperato l'etileugenolo grezzo ottenuto per azione del solfato dietilico sull'eugenolo. Gr. 50 di etileugenolo furono sottoposti a distillazione frazionata. Raccolta a parte la porzione che distilla a bassa temperatura, quando il termometro sale a 254° si raccoglie la maggior parte di prodotto fino a che non si nota un nuovo innalzamento della colonna termometrica, che raggiunge pian piano i 260°. Generalmente ho osservato che a questa temperatura compare nel palloncino di distillazione una specie di nebbia formata come da minutissimi cristalli. È in questo momento che conviene interrompere il riscaldamento. Il residuo è una sostanza bruna vischiosa che abbandonata a sè cristallizza dopo qualche tempo. Lavandolo ripetutamente con etere rimane indietro una piccola massa cristallizzata e giallastra che si può facilmente purificare per cristallizzazione dall'alcool ordinario. Essa si presenta cristallizzata in tavolette romboidali e spesso con due spigoli opposti smussati: ha un punto di fusione di 140°. Insolubile in acqua, in idrato alcalino, si scioglie invece assai bene nel cloroformio. È da notarsi che a differenza del dietildiisoeugenolo è assai poco solubile in etere, in benzolo e nell'acido acetico.

Del prodotto purificato con gran cura fu fatta una analisi:

Sostanza gr. 0,3450; CO<sub>2</sub> gr. 75,0; H<sub>2</sub>O gr. 0,2550.

	Trovato %	Calcolato per (C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
C	75,0	75,0
H	8,2	8,3

In un'altra prova fatta, invece di adoperare l'etileugenolo grezzo, ho preso dell'etere già purificato per ripetute distillazioni: anche in questo caso si ha lo stesso polimero fondente a 140°.

La resa in polimero è sempre molto scarsa. In tubi chiusi a temperature varie (150°, 170°, 200°, 240°) e per diversi giorni non si ha traccia di polimero operando sull'etileugenolo. Unendo a questo acido cloridrico concentrato o cloruro di zinco e operando in condizioni svariate il risultato è sempre negativo. L'unico modo che assicura un rendimento discreto è di riscaldare direttamente l'etileugenolo.

Bisogna anzitutto procurarsi l'etileugenolo puro ridistillando il prodotto grezzo. Gr. 50 di etileugenolo secco si riscaldano in un palloncino a ricadere a bagno di lega finchè la temperatura del bagno abbia raggiunto i 270 gradi circa. Interrompendo il riscaldamento dopo tre ore e lasciando raffreddare il palloncino non si osserva la formazione del polimero; l'olio però appare più denso. Riscaldando ancora la densità dell'etileugenolo aumenta sempre tanto che non bolle più; dopo altre 12 ore si è nuovamente interrotto il riscaldamento. Col raffreddamento il contenuto del palloncino si rapprende in una massa cristallina. Si è formato il polimero che si può separare dal magma cristallino per lavaggio con etere, dove si scioglie l'etileugenolo inalterato. La parte insolubile è bianca, cristallizzata e pesa gr. 6,5. Il rendimento è quindi del 13 %. Ha forma romboidale e talora con due spigoli opposti smezzati in modo da avere un contorno quasi ellittico. Il punto di fusione è a 140° e coincide perfettamente per le sue proprietà con quello preparato seguendo le istruzioni di Wassermann.

#### Azione del bromo sul polimero.

A gr. 5 di polimero in soluzione cloroformica si aggiunge goccia a goccia un piccolo eccesso di bromo (calcolato per due atomi) e si raffredda con ghiaccio e sale. Il bromo è assorbito prontamente e in ultimo il liquido si colora in giallo. Facendo evaporare dopo 10 ore la soluzione si ha abbondante sviluppo di acido bromidrico: rimane indietro una sostanza pecciosa, che si lava con acqua. Questa è solubile in etere ma non tende a cristallizzare: contiene bromo ed è bianco-giallastra.

#### Dietildiisoeugenolo.

Questo prodotto è stato già descritto in una noticina precedente<sup>(1)</sup>: si presenta come una sostanza bianca in aghi prismatici fondenti a 129-130°, solubile in alcool, etere, acido acetico e benzolo.

(<sup>1</sup>) Gazz. Chim. It., 39 (1909), 131.

Come è stato detto nella parte generale questo composto è verosimilmente da riguardarsi come isomero di struttura del polimero di Wassermann.

### Monobromodietildiisoeugenolo.

Gr. 7 di dietildiisoeugenolo si sciolgono in etere secco in una boccetta immersa in un miscuglio di ghiaccio e sale e si aggiungono gr. 2 di bromo sciolti nello stesso solvente a piccole porzioni. La soluzione dopo un po' si colora in giallo-rosso e dopo una notte di riposo sviluppa vapori acidi: evaporando il solvente si depongono dei cristalli mischiati a una sostanza rossa oleosa, che si rapprende anch'essa in una massa friabile. Il prodotto cristallizzato dall'alcool e poi dall'etere è in cristalli romboedrici giallo-verdi fondenti a 118°.

Sostanza gr. 0,2090; CO<sub>2</sub> gr. 0,4758; H<sub>2</sub>O gr. 0,1373.

" " 0,3343; Br gr. 0,0592.

	Trovato %	Calcolato per C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> Br
C	62,1	62,2
H	7,2	6,6
Br	17,1	17,2

Il composto è insolubile in acqua, in potassa: si scioglie nei solventi organici

Il polimero dell'etileugenolo e il dietildiisoeugenolo sono, come risulta dai fatti precedenti, due sostanze assolutamente distinte. Essi si differenziano principalmente perchè:

a) il 1° è pochissimo solubile in etere e in cloroformio, il 2° è in essi solubilissimo;

b) il 1° fonde a 140° con forme romboidali e spesso ad angoli smussati: il 2° fonde a 129-130° ed è in aghi prismatici;

c) il 1° dà col bromo un prodotto tutto diverso da quello che fornisce il secondo.

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatice* <sup>(1)</sup>. Nota di A. QUARTAROLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

L'azione solvente del citrato ammonico sopra i fosfati alcalino-terrosi e l'impedita precipitazione di detti fosfati sciolti in acidi per aggiunta di ammoniaca, rendono molto verosimile, anche senza il sussidio di speciali indagini fisico-chimiche, l'ipotesi che si formino sali complessi, con scomparsa o diminuzione dei cationi alcalino-terrosi e degli anioni  $\text{PO}_4$ .

Su tale argomento ho eseguito alcune ricerche <sup>(2)</sup>, non solo allo scopo di provare la formazione di anioni complessi, ma di studiare la costituzione di questi. Da tali ricerche conclusi che, per es., nelle soluzioni di fosfato bibaritico in citrato ammonico, tanto Ba che  $\text{PO}_4$  facevano parte di un medesimo anione complesso, tanto che un eccesso di ioni Ba, facendo diminuire ancora la parziale dissociazione dell'anione stesso, rendeva impossibile la precipitazione di  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Notai pure che nelle soluzioni citrofosfatice, in determinate condizioni, sì debole era la concentrazione degli ioni Ba o Ca da raggiungere appena, con ioni  $\text{SO}_4$  o  $\text{C}_2\text{O}_4$ , non in eccesso, i piccolissimi prodotti di solubilità di  $\text{BaSO}_4$  o  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

Su tali interessanti questioni ha intrapreso una serie di ricerche il Pralongo, il quale in una prima Nota <sup>(3)</sup> studia, col sussidio della crioscopia, le soluzioni citro-fosfatice. Da tali ricerche conclude, pure facendo delle riserve e proponendosi di completare lo studio con misure di conducibilità elettrica, che i dati ottenuti confermano l'ipotesi di una doppia decomposizione già sostenuta da Grupe e Tollens <sup>(4)</sup> e non portano invece conferma alcuna alle vedute già espresse da Herzfeld e Feuerlein <sup>(5)</sup> e recentemente riprese da Barillè <sup>(6)</sup> e dallo scrivente <sup>(7)</sup>, sulla formazione di ioni complessi.

Ora è facile accorgersi che, facendo una tale affermazione, il Pralongo è caduto in uno strano equivoco. Il lavoro di Herzfeld e Feuerlein rimonta al 1881, e quindi in esso non si poteva parlare certo di ioni complessi; nel lavoro poi del Barillè, per quanto recente, si parla di sali doppi e non di

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica del R. Istituto tecnico di Viterbo.

<sup>(2)</sup> Stazioni sper. agrarie, 1910, pag. 558.

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, 1° semestre 1911, pag. 812.

<sup>(4)</sup> Ber. d. Chem. Ges. 13. 1267 (1880).

<sup>(5)</sup> Zeit. Anat. Ch. 20, 191 (1881).

<sup>(6)</sup> Journal de Pharm. et Chimie (6) 27, 437.

<sup>(7)</sup> Loc. citato.

sali complessi. Quindi, o l'A. non ha letto attentamente tali Memorie, o non conosce la distinzione di sali doppî e complessi secondo la teoria della dissociazione elettrolitica.

Ma nei dati sperimentali e nell'interpretazione di essi, ben più gravi sono le inesattezze, sì da infirmare le deduzioni, sia pure condizionatamente fatte, e da pregiudicare anche i risultati che l'A. si propone di raggiungere poi colle esperienze di conducibilità destinate a completare le prime.

Mi propongo infatti di dimostrare:

1) Che nelle ricerche crioscopiche il Pratolongo è partito da un presupposto erroneo, poichè, credendo di sperimentare con soluzioni di citrato diammonico, non aveva in realtà che mescolanze di citrato diammonico e citrato triammonico con forte prevalenza di quest'ultimo.

2) Che, indipendentemente da tale errore, è inesatto che le differenze fra i dati trovati e le depressioni normali calcolabili, per le soluzioni di citrato ammonico, siano dovute prevalentemente a fenomeni idrolitici; mentre si tratta quasi esclusivamente di dissociazione elettrolitica, come è facile dimostrare anche senza esperienze di conducibilità.

3) I dati crioscopici delle soluzioni citrofosfatice stanno a favore dell'ipotesi della formazione di sali complessi ed escludono quella della doppia decomposizione, ammessa oltre a trenta anni fa da Grupe e Tolleus, quando non era ancora possibile trovare una migliore spiegazione del comportamento chimico delle soluzioni citrofosfatice.

L'A. prepara il citrato diammonico saturando una soluzione di acido citrico con ammoniaca fino a neutralità. Ora, nessuno dei più comuni indicatori permette di poter ottenere in tal modo, neanche approssimativamente, del citrato diammonico. Con cartine sensibili di tornasole si raggiunge all'incirca la neutralità con equivalenti 2,85 di idrato ammonico e la reazione alcalina con 2,95, evidentemente per una leggera idrolisi. Forse l'A. ha titolato con tale mezzo, poichè i dati crioscopici coincidono approssimativamente con quelli ottenuti saturando una gr. molecola di acido citrico con gr. molecole 2,80 circa di idrato ammonico.

Ciò è provato da una serie di ricerche che mi propongo esporre nella presente Nota.

Anzitutto ho preparato soluzioni titolate di acido citrico pesando quantità determinate di acido purissimo e portando a volume. Tali soluzioni, con potassa n. e fenolftaleina mostravano un titolo un po' inferiore al prevedibile, per una leggera idrolisi, come vedremo in seguito.

Poi ho preparato a parte soluzioni titolate di ammoniaca, controllandole con acido solforico n. e tornasole.

Unendo queste alle prime nelle quantità volute, preparavo soluzioni di citrato ammonico col rapporto richiesto fra acido e base, eliminando così le incertezze degli indicatori nel caso di acidi e basi ambedue deboli.

Su tali soluzioni ho eseguito determinazioni crioscopiche coll'apparecchio di Beckmann e coi procedimenti noti.

A queste ho fatto seguire pure alcune ricerche con soluzioni dei fosfati ammoniacali e dei sali potassici dell'acido citrico, per avere tutti gli elementi per discutere la esposta questione. Con  $V$  indico il volume (in litri) nel quale è sciolta la gr. molecola; con  $\Delta$  l'abbassamento del punto di congelamento. Con citrato ammonico 2,2; 2,4 ecc. indico le soluzioni ottenute, aggiungendo a una gr. molecola di acido citrico, rispettivamente, gr. molecole 2,2; 2,4... di idrato ammonico. Per  $v = 2$ , vicino alla temperatura di congelamento, precipita fosfato triammonico, onde, a tale concentrazione, non è possibile la determinazione crioscopica di questo sale.

	$V$	$\Delta$		$V$	$\Delta$
Acido citrico . . . . .	1	2,295	Citrato triammonico . .	2	2,700
	2	1,060		4	1,365
	10	0,225		10	0,580
Citrato monoammonico . .	2	1,570	Citrato monopotassico . .	4	0,830
	4	0,820		10	0,355
	10	0,365	Citrato bipotassico . . ,	4	1,125
Citrato biammonico . . .	2	2,060		10	0,470
	4	1,125	Citrato tripotassico . . .	4	1,355
	10	0,475		10	0,575
Citrato ammonico 2,2 . . .	2	2,185	Fosfato monoammonico . .	4	0,825
	4	1,130		10	0,350
	10	0,480	Fosfato biammonico . . .	4	0,965
Citrato ammonico 2,4 . . .	2	2,320		10	0,435
	4	1,270	Fosfato triammonico . . .	4	1,430
	10	0,535		10	0,625
Citrato ammonico 2,6 . . .	2	2,410	Citrato triammonico + $\text{CaHPO}_4$ , $V = 0,03$	2	2,645
	4	1,210		4	1,360
	10	0,545	Citrato triammonico + $\text{BaHPO}_4$ , $V = 0,01$	2	2,665
Citrato ammonico 2,8 . . .	2	2,575		4	1,335
	4	1,280			
	10	0,550			



Ciò che per lo scopo della presente Nota più ci interessa è il comportamento crioscopico delle soluzioni di citrato ammonico.

Rileviamo anzitutto che il citrato diammonico per  $v=2$ , dà  $\mathcal{A}=2,060$  invece che 2,553, come trova il Pratolongo. Quest'ultimo dato, come segue dalla tavola precedente, è assai vicino a quello di un citrato ammonico di basicità 2,8. Onde le soluzioni  $\frac{2}{2}$  di citrato diammonico ammettono il coef-

ficiente  $i=2,21$  (rammentando che, per  $v=1$ ,  $\mathcal{A}=1,86$ ); le soluzioni del Pratolongo,  $i=2,74$ . Tali valori saranno in realtà un pò minori essendo la gr. mol. sciolta non in un litro di acqua ma di soluzione.

Ora, questo elevatissimo coefficiente è attribuito dall'A. in prevalenza, anzi, a rigor di logica, quasi esclusivamente, a dissociazione idrolitica.

Infatti, parlando di intensi fenomeni idrolitici nelle soluzioni di citrato ammonico in base a dati crioscopici, si viene ad escludere *a priori* la dissociazione elettrolitica, altrimenti la supposizione non avrebbe senso.

Ora, col coefficiente  $i$  dedotto dalle esperienze del Pratolongo, cioè 2,74, l'idrolisi toccherebbe non solo il citrato diammonico, ma per  $\frac{3}{4}$  lo stesso citrato monoammonico; anche col coefficiente 2,21, bisognerebbe ammettere per  $\frac{1}{5}$  circa idrolizzato anche lo stesso citrato monoammonico. Ora non v'è certo bisogno di esperienze di conducibilità per dimostrare quanto una tale conclusione sia assurda. Lasciamo pure i dati crioscopici relativi ai citrati di potassio tanto vicini a quelli dei corrispondenti citrati ammonici; volendo sottilizzare, potrebbero i primi essere isotonici dei secondi per la stessa ragione che il cloruro potassico è presso a poco isotonico del fenato di anilina.

Volendo parlare di idrolisi senza misure dirette, come, in via d'induzione, fa l'A., bisogna almeno attenersi a ciò che è comprovato e acquisito relativamente agli effetti della debole dissociazione dell'acqua: la teoria dell'idrolisi, largamente comprovata dalle ricerche sperimentali di Arrhenius, Bredig, Ley ecc., è ormai tanto sicura che può essere utilizzata anche per dedurre in via indiretta la costante di dissociazione di basi debolissime e poco solubili. Ora le costanti di dissociazione dell'idrato ammonico e dell'acido citrico sono ben note e ci permettono anzitutto di stabilire che il citrato monoammonico non può essere che trascurabilmente idrolizzato. Infatti il prodotto della costante di dissociazione dell'idrato ammonico per quella dell'acido citrico è di gran lunga superiore alla costante di dissociazione dell'acqua, sì che l'idrolisi data da

$$\frac{(1-y)^2}{y^2} \equiv \frac{K_a}{K_1 K_2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{2,3 \cdot 10^{-5} \times 82 \cdot 10^{-5}} = \frac{1,2}{188,6 \times 10^{-4}}$$

è affatto trascurabile.

Dunque, l'elevato coefficiente  $i$  riscontrato per le soluzioni di citrato monoammonico (1,68), non può essere dovuto che a dissociazione elettrolitica; e l'aversi quasi lo stesso coefficiente pel citrato monopotassico mostra (anche a prescindere dalla possibilità che, per  $v=2$ , i dati crioscopici siano un po' superiori agli elettrici) che presso a poco il citrato monoammonico e monopotassico sono egualmente dissociati.

Ciò posto, possiamo allora valerci della seconda costante di dissociazione dell'acido citrico, stabilita dallo Schmidt mediante i citrati biacidi alcalini e da me controllata mediante la catalisi dell'etere etildiazoacetico, cioè  $K=3,2 \cdot 10^{-5}$  circa, e stabilire, col solito calcolo, che l'idrolisi nel citrato diammonico è all'incirca 0,4 % del sale, cioè una quantità affatto trascurabile rispetto all'abbassamento del punto di congelamento.

Dunque, anche la depressione notata pel citrato diammonico è dovuta unicamente a dissociazione elettrolitica. Pel citrato triammonico, tutto al più, si potrà avere un'idrolisi, per quanto non molto notevole. La terza costante dell'acido citrico, data come incerta dallo Schmidt ( $0,07 \cdot 10^{-5}$ ) e da me di nuovo determinata col sensibilissimo metodo sopra indicato, è  $0,12 \cdot 10^{-5}$ , ciò che porterebbe a un'idrolisi del 6 % circa, cui non potrebbe corrispondere, per  $v=2$ , un aumento di depressione superiore a tre centesimi di grado e minore certo pel citrato ammonico 2,8-2,9 studiato dall'A.

Si vede dunque quale influenza trascurabile abbia anche in questo ultimo caso l'idrolisi del sale nel determinare l'alto valore del coefficiente  $i$ .

Le determinazioni col fosfato ammonico mostrano l'impossibilità di sostenere l'ipotesi di una doppia decomposizione, già in disaccordo col comportamento chimico delle soluzioni citrofosfatice. Se, per es., fra citrato biammonico e  $\text{CaHPO}_4$  interviene la reazione (indicando con R l'anione citrico)



e il citrato biammonico è, per es., alla concentrazione 0,25, dalla depressione  $\Delta = 1,125$  si dovrebbe arrivare, per aggiunta del fosfato in quantità equivalente, a  $\Delta = 0,955 + 0,465 i > 1,430$ , essendo  $i$  la costante di dissociazione del citrato di calcio. È inutile dire che con minori quantità di fosfato di calcio restano inalterate le relazioni di disuguaglianza.

Analizzando gli altri casi possibili di doppia composizione è facile prevedere in tutti i casi un rilevante aumento di  $\Delta$ , specie poi partendo dal citrato triammonico, poichè il fosfato triammonico, a differenza di questo, è in realtà completamente idrolizzato in fosfato biammonico e idrato ammonico.

Invece l'ipotesi della formazione di sali complessi non prevede aumento alcuno e non esclude nemmeno una leggera diminuzione (quale ho riscontrato tanto con  $\text{CaHPO}_4$ , quanto con  $\text{BaHPO}_4$ ), potendo questi far variare la

dissociazione del nuovo sale e, per l'influenza di elementi sì fortemente metallici nell'anione citrico, diminuirlo.

Perciò è evidente che i dati crioscopici portano un nuovo appoggio alle idee da me espresse, mentre l'ipotesi della doppia decomposizione, oltre ad essere in disaccordo con quelli, non spiega come, data la notevole dissociazione dei fosfati ammoniacali e dei citrati alcalino-terrosi, non sia raggiunto il prodotto di solubilità dei fosfati di questi metalli e a mala pena sia raggiunto quello bassissimo del solfato di bario e ossalato di calcio.

**Chimica.** — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti.* Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica fisica.** — *Sul comportamento anodico dell'Uranio* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. UMBERTO SBORGÌ, presentata dal Socio R. NASINI.

Dal punto di vista del comportamento elettrochimico si possono distinguere due categorie di metalli: quelli (come lo zinco, il cadmio ecc.) che sottoposti alla corrente anodica si sciolgono quantitativamente secondo una valenza costante e quelli (come per es. il ferro ed il cromo) che in date condizioni si sciolgono secondo una certa valenza; in altre o si sciolgono secondo valenza diversa dalla prima o non si sciolgono affatto <sup>(2)</sup>. Questi ultimi sono i metalli cosiddetti « passivabili ». Ci sono anche alcuni metalli che in certi elettroliti per azione della corrente si coprono subito visibilmente di uno strato insolubile (per es. il piombo in acido solforico) e la soluzione anche per questi o varia o cessa. Ma qui la causa che impedisce il disciogliersi è manifesta e non è dubbia (chè sull'anodo si stratifica un composto insolubile la cui formazione è perfettamente spiegabile dati i prodotti dell'elettroliti) mentre questo non avviene, o per lo meno non avviene manifestamente nel caso dei metalli passivi i quali, anzi, durante lo stato di passività si mantengono all'aspetto lucidi e inalterati.

A queste anomalie nella solubilità anodica fanno riscontro come è naturale anomalie nei potenziali. I metalli passivabili infatti possono presentare

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

<sup>(2)</sup> Hittorf, Z. phys. Chemie, 25, 729 (1908); 30, 480 (1899); 34, 385 (1900).

di fronte ad uno stesso elettrolita tutta una serie di potenziali diversi <sup>(1)</sup> a seconda del trattamento subito e precisamente presentano potenziali più positivi <sup>(2)</sup> se sono stati prima in contatto più o meno lungo con liquidi detti appunto attivanti o se sono stati scaldati o più ancora se sono stati sottoposti alcun tempo alla corrente catodica. Con questa spostabilità del potenziale sta in relazione l'attitudine che il metallo ha in certe condizioni e non ha in altre a spostare un dato catione da un elettrolita in cui venga immerso.

Caratteristica è poi la forma della curva di polarizzazione anodica che si ottiene per i metalli passivabili. Per valori crescenti della tensione esterna applicata alla cella, la intensità di corrente ed il potenziale anodico variano regolarmente fino al punto del passivamento: in questo punto il potenziale precipita d'improvviso a valori anormalmente negativi e la corrente si riduce al valore di una corrente residua: la curva intensità-potenziale presenta dunque una forte discontinuità caratteristica <sup>(3)</sup>.

Poichè i fenomeni di passività furono più specialmente riscontrati nei metalli del 5°, del 6° e dell'8° gruppo, e poichè quelli del 6° sono stati tutti sperimentati ad eccezione dell'uranio, mi parve interessante studiare il comportamento anodico di questo metallo.

L'uranio da me adoperato era preparato col metodo Moissan: conteneva sempre del carbonio e dell'azoto: non mi fu possibile avere dell'uranio puro. Malgrado questo non rinunciai alle esperienze, perchè le ricerche di Mario sul Molibdeno <sup>(4)</sup>, quelle di Le Blanc e Byers sul Wolframio <sup>(5)</sup> dimostrano che il comportamento elettrolitico di questi metalli impuri per carburo non differisce di solito notevolmente da quello del metallo puro. Inoltre ebbi luogo di accertare che campioni di uranio provenienti da ditte diverse e contenenti diverse quantità di impurezza presentavano all'incirca lo stesso comportamento.

I blocchetti di uranio che avevo a disposizione erano irregolari e presentavano talvolta delle cavità: questo rendeva assai difficile calcolare con esattezza la densità di corrente. Durante l'elettrolisi il metallo si copriva di uno strato bruno il quale peraltro non impediva il passaggio della corrente; inoltre più o meno presto l'elettrodo si sgretolava notevolmente. Quasi sempre si ebbe ad accertare durante l'elettrolisi svolgimento di gas: talvolta in quantità minima e trascurabile, tal'altra — se il metallo era molto im-

<sup>(1)</sup> Muthmann e Fraumberger, Sitzungsberichten der Kgl. Bayer. Akad. der Wissenschaften, Bd. XXXIV, 1904, Heft II, S. 201.

<sup>(2)</sup> Per segno del potenziale intendo quello della soluzione.

<sup>(3)</sup> Fredenhagen, Z. f. phys. Ch. 43, 1 (1908).

<sup>(4)</sup> Gazz. Chim. Ital. 35, p. II (1905).

<sup>(5)</sup> Zeitschr. f. phys. Ch. 69. (1909).

puro per carbone — in quantità notevole, che non fu trascurata come dirò meglio dopo.

I blocchetti metallici venivano posti in cima a un tubicino di vetro e fermati tutto intorno con ceralacca: nell'interno del tubicino si poneva del mercurio e in questo si immergeva il filo che conduceva la corrente. Lo spazio anodico era costituito da un piccolo recipiente qualche volta chiuso (per le ragioni che dirò dopo) e per mezzo di un sifone comunicava con un vasetto poroso posto in un altro recipiente che costituiva lo spazio catodico. Il catodo era una lamina di platino. Nel circuito veniva intercalato un amperometro ed un voltmetro ad argento: la cella elettrolitica era in connessione con un voltmetro.

Talvolta fu pesato l'elettrodo prima e dopo l'esperienza: a questo scopo la sgretolatura separatasi durante l'elettrolisi si raccoglieva su filtro tarato e si pesava a parte. Ma si preferì determinare sempre nel liquido l'uranio disciolto. Fu tenuto per questo il metodo di Abeligoff.

Ho già detto che quando l'uranio era molto impuro per carbonio (7-8 %) si osservava uno sviluppo di gas che non poteva venir trascurato: questo gas si dimostrò essere costituito tutto o in gran parte da anidride carbonica. Per determinarla, il liquido anodico prima dell'esperienza veniva bollito e poi lasciato freddare nel recipiente anodico chiuso, in presenza di aria priva di anidride carbonica. Questo recipiente era chiuso da un tappo a tre fori. Per uno di questi passava la branca del sifone in comunicazione collo spazio catodico. Per un altro un tubo di vetro che pescava nell'elettrolita e portava aria priva di  $\text{CO}_2$ : per il terzo foro un tubo in connessione con un refrigerante, cogli apparecchi di assorbimento e con un aspiratore. La branca del sifone era chiusa da un tappo attraverso al quale passava l'anodo piegato in fondo ad un uncino in modo che si potesse far sporgere dalla branca e che i prodotti gassosi si raccogliessero nello spazio sovrastante al liquido anodico. Finita l'elettrolisi, si ritirava l'anodo dal liquido senza aprire il recipiente e si scaldava fin quasi all'ebollizione: frattanto si aspirava attraverso le bolle di Geissler.

I risultati delle esperienze furono i seguenti:

In acido solforico e solfati, in acido nitrico e nitrati, in acido cloridrico e cloruri, in bromuri, in acetati, in clorato si ebbe sempre soluzione del metallo. In ioduri si ebbe in parte soluzione del metallo, in parte separazione dell'alogeno.

La valenza secondo la quale il metallo si scioglie fu riscontrato essere la valenza 4. In molte esperienze la quantità di uranio disciolta si riscontrò intermedia tra la quantità teorica rispondente alla valenza 4 e quella rispondente alla valenza 5: sempre però si aveva disciolto più uranio di quello rispondente alla valenza 5. Questi risultati si ottennero trascurando — perchè difficilmente determinabile — la piccola quantità di gas svolgentesi durante

l'elettrolisi. Ora è opportuno considerare che piccolissime quantità di gas svolgentesi rispondono come consumo di corrente a quantità relativamente alte di uranio e che questo spiega la differenza in meno riscontrata in confronto al calcolato come  $U^{1/4}$ . Tenuto conto che venne trovata sempre una quantità disciolta superiore a quella calcolata come uranio  $^{1/5}$  e tenuto conto che per la complessità del fenomeno anodico (sviluppo di gas ecc.) è da prevedersi piuttosto una differenza in meno che non in più sul calcolato teoricamente, si può concludere che i risultati sperimentali indicano che la valenza secondo la quale il metallo si scioglie è la valenza 4.

Quando poi si tenne conto della anidride carbonica svolgentesi, i risultati ottenuti furono i seguenti.

In due esperienze in solfati e in una in nitrati si trovò che il ricavato si avvicinava al calcolato come  $U^{1/6}$  e questi risultati sono in disaccordo con tutti gli altri ottenuti: se questo fosse dovuto a una coincidenza casuale o se non si trattasse di una influenza dell'alto contenuto in carbonio non potei deciderlo perchè mi venne a mancare e non potei avere di nuovo la qualità di uranio sperimentata, la quale dava uno sviluppo di  $CO^2$  sufficiente per essere determinata. In cloruri invece tenendo conto della anidride carbonica svolgentesi, quando l'uranio elettrolizzato era molto impuro e dava una quantità determinabile di gas, si trovarono valori molto vicini a quelli calcolati per uranio  $^{1/4}$ .

Riassumendo: quando la quantità di gas (in prevalenza  $CO^2$ ) fu tale da non essere trascurata, la quantità di uranio disciolto era assai inferiore a quella calcolata come  $U^{1/4}$  e come  $U^{1/5}$ ; ma calcolando l'uranio rispondente all'anidride carbonica svolta, il ricavato totale si avvicinava alla quantità teorica per  $U^{1/4}$  (eccetto il risultato delle tre elettrolisi citate): quando poi la quantità di gas svolgentesi non fu determinata perchè minima, la quantità di uranio effettivamente disciolta superava già il calcolato per uranio  $^{1/5}$  e si avvicinava talvolta ad  $U^{1/4}$ , talchè la perdita in confronto al calcolato era con ogni probabilità da riportarsi tutta al piccolo sviluppo di gas; in alcuni casi (in acido solforico, nitrico e cloridrico  $^{n/10}$ ) il ricavato rispose esattamente al calcolato teoricamente per uranio  $^{1/4}$ .

In fosfati ed in alcali l'elettrodo si ricopriva di uno strato giallo e la corrente cadeva a valori minimi. Se però si staccava meccanicamente il precipitato formatosi, la corrente risaliva al valore iniziale. Tentativi di impedire il formarsi del precipitato per mezzo di una rapidissima rotazione dell'anodo si dimostrarono inutili. A rigore si deve dunque in questi casi concludere per la insolubilità. Tuttavia in alcune elettrolisi in soda caustica staccando continuamente il precipitato formantesi e determinando l'uranio si trovò in alcuni casi un valore molto inferiore ad  $U^{1/4}$ , ma in altri quantitativamente  $U^{1/4}$ . È presumibile che nei primi casi non si fosse riusciti a staccare sempre il precipitato appena formatosi.

Quanto all'influenza della densità di corrente ho già detto come essa fosse difficile a computarsi data l'irregolarità dei blocchetti adoperati. Tuttavia in alcuni casi essa dovette essere straordinariamente alta. In una esperienza con un blocchetto assai regolare di uranio essa ammontò certo a non meno di 7-8 Amp. per  $\text{dm}^2$ . L'elettrolisi fu eseguita a  $0^\circ$ , o in nitrato potassico  $\frac{1}{1}$ . Si riunirono così le condizioni più adatte al passivamento e cioè alta densità di corrente, alta concentrazione di un anione di solito passivante, bassa temperatura (quest'ultima condizione era particolarmente interessante, data l'ipotesi di Hollis <sup>(1)</sup> che esista una specie di temperatura critica per il passivamento). I risultati — tenuto conto che si ebbe sviluppo di gas — permettono di concludere che anche in queste condizioni la soluzione non avviene in modo diverso da quello osservato in tutti gli altri casi.

Dal complesso di tutte le esperienze — sempre avuto riguardo al fatto che il fenomeno anodico è qui complicato dalla presenza delle impurezze del metallo — si può dunque concludere che la valenza sotto la quale esso si scioglie è la valenza 4. Devesi tuttavia porre in rilievo che la conclusione tratta dalle risultanze sperimentali è strettamente subordinata all'ipotesi che il comportamento elettrolitico del metallo impuro per carburo non differisca sostanzialmente dal comportamento del metallo puro: ho già detto le ragioni di questa ipotesi: mi riservo però di controllarne il valore nel presente caso se mi sia possibile di avere a disposizione dell'uranio purissimo.

Per quanto riguarda la passività del metallo studiato, i risultati ottenuti concordano colle misure di potenziale di Muthmann e Fraunberger <sup>(2)</sup> e sono confermati da esperienze di polarizzazione anodica da me eseguite in nitrati, solfati e cloruri.

Il metodo adoperato in queste misure fu il seguente. Alla cella costituita da uno dei soliti anodi di uranio e da un catodo di platino immersi nell'elettrolita da sperimentare (senza diafragma) veniva applicata una f. e. m. che si derivava da un ponte, gli estremi del quale erano in connessione con accumulatori. Un voltmetro inserito tra i morsetti della cella indicava la f. e. m. applicata che si poteva variare a piacere per mezzo del tasto mobile del ponte.

Di fronte all'uranio anodo pescava l'estremità di un sifone: l'altra estremità di questo era immersa in un piccolo recipiente contenente lo stesso elettrolita della cella e qui era immersa anche la branca di un elettrodo decinormale a calomelano. Si adoperò il metodo di compensazione: come strumento a zero serviva un elettrometro capillare.

Nel circuito della cella era inserito un milliamperometro (In una prima serie di esperienze si era inserito invece di un milliamperometro un galva-

<sup>(1)</sup> Proc. Phil. Soc. 12. 462.

<sup>(2)</sup> Loc. cit.

nometro, ma dopochè fu constatato che la corrente non ascendeva mai a valori minimi si sostituì il milliamperometro).

La misura veniva effettuata così. Non appena applicata la f. e. m. voluta, si leggeva la intensità di corrente e poi subito si effettuava la misura per il potenziale: le due osservazioni si ripetevano dopo un minuto o due: poi di nuovo dopo un altro po' di tempo e così per tre o quattro e se occorreva per più volte. Quando le ultime letture coincidevano si considerava raggiunto l'equilibrio del potenziale alla tensione esterna applicata.

Si accertò così che in presenza di tutti gli anioni sperimentati la intensità di corrente cresce continuamente col crescere della tensione esterna, ed il potenziale si sposta verso valori più negativi senza però precipitar mai in alcun punto a valori anormalmente negativi: facendo poi decrescere la tensione esterna, la intensità ed il potenziale si spostano ancora regolarmente, senza però assumere i valori osservati per la tensione corrispondente nel cammino crescente.

Aperto il circuito alla fine dell'esperienza l'uranio anodo assume quasi subito il potenziale dell'inizio dell'esperienza o un potenziale vicinissimo a quello.

Tutti i fatti sperimentali dimostrano dunque concordemente che l'uranio — a differenza di alcuni dei suoi omologhi inferiori — non è un metallo passivabile.

*Agronomia. — Siderazione o Biocultura?* Nota del professore C. LUMIA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Con questo breve scritto mi propongo di dimostrare:

1° Che le parole *siderazione, cultura, siderale, azoto sidereo, induzione dell'azoto, ecc.*, se rispondevano alle insufficienti conoscenze scientifiche del tempo in cui il Ville propose la pratica agricola del sovescio concimato, non rispondono affatto alle odierne conoscenze di fisiologia vegetale e di batteriologia agraria.

2° Che le espressioni sopra ricordate, falsando i concetti scientifici che sono il naturale fondamento del sovescio concimato, precludono la via ad ogni possibile miglioramento di questa importantissima pratica agricola.

3° Che dati i nuovi orizzonti aperti nell'ultimo quarto di secolo dalla batteriologia agraria sulle funzioni microbiologiche del terreno, rivela si necessaria una parola nuova che affermi i fondamenti scientifici della cultura a base di sovesci concimati di leguminose, e che abbracci, possibilmente, ogni qualsiasi metodo di coltura che si proponga di ottenere una parte notevole dell'azoto necessario alle piante della rotazione mediante il sussidio degli speciali microrganismi che utilizzano l'azoto libero dell'aria.



Disconoscere la necessità di un più corretto linguaggio nei riguardi della pratica suindicata, sarebbe pregiudizievole per il progresso agricolo, dappoichè incerto e lento è lo sviluppo industriale, quando la tecnica non si appoggia sulle conoscenze scientifiche, o, peggio ancora, quando vuol procedere in antagonismo coi risultati di esse.

\* \* \*

Giorgio Ville, nel 1884, suggerì l'uso dei sovesci concimati con concimi minerali (esclusi i concimi azotati) per accrescere la produzione del frumento, e diede a questa pratica il nome di *siderazione* (1).

Il 31 dicembre 1885 Pasquale Visocchi, con maggior prudenza, riferì in un articolo intitolato: *Amélioration du sol par les légumineuses* (2), i risultati di 13 anni di esperienze (1872-1885) da lui eseguite ad Atina (Caserta). Egli, intercalando fra il frumento ed il granturco il sovescio di leguminose varianti successivamente, e concimando con concimi fosfatici e potassici, ottenne dei risultati tecnici ed economici veramente splendidi.

Illustrò la parola siderazione il Lecouteux, il quale chiamò il sistema Ville « l'exploitation intensive de la couche atmosphérique, qui, à l'opposé du sol, se renouvelle sans cesse sous l'action des lois naturelles qui la rendent inépuisable par l'industrie humaine » (3). E più oltre il Lecouteux si domandò: « Pourquoi ce mot sidération? ». E così rispose: « Voilà l'idée qui a poussé l'inépuisable chercheur à appeler l'agriculture l'industrie sidérale par excellence, parce que, plus que toute autre, elle associe les forces naturelles, la force solaire surtout, à son oeuvre de production » !

Lo stesso Lecouteux, il 18 febbraio 1886, scrisse un articolo dal titolo: *Il sole, l'acqua e l'azoto nell'agricoltura meridionale* (4) nel quale volle ancora meglio spiegare il nome dato al nuovo sistema culturale: « È sotto l'influenza di questo astro (cioè del sole) centro del sistema del mondo, che l'azoto passa dall'atmosfera alle piante. Ecco perchè Giorgio Ville chiama siderazione il sistema agricolo che utilizza in grado massimo questa forza generatrice, la forza di tutte le forze ».

Giova poi notare che il Ville applicava il suo sistema siderale, indifferentemente, col sovescio del trifoglio o del grano saraceno (5), cosicchè la stessa parola serviva ad indicare due sovesci che ormai sappiamo quanto siano differenti nei loro effetti. Però il Ville, nel battezzare come fece il suo nuovo sistema culturale, trovavasi perfettamente di accordo con le sue vedute teoriche manifestate sin dal 1852, che, cioè, l'*azoto libero atmosferico*.

(1) Georges Ville, *Le propriétaire devant sa ferme délaissée*.

(2) Journal d'agriculture pratique, 1885, pag. 947.

(3) Journal d'agriculture pratique, 19 novembre 1885, n. 47: *L'agriculture sidérale*.

(4) Journal d'agric. prat., n. 7 del 1886.

(5) Georges Ville, *La sidération*. Journal d'agric. prat. del 18 marzo 1886.

rico può essere utilizzato per mezzo delle foglie dalle piante e specialmente dalle leguminose. Ma la imperfetta conoscenza delle varie ragioni scientifiche del sistema fece sì, che ne venissero esagerati gli effetti dal Ville e dal Lecouteux, i quali, come s'è visto, misero in ballo il sole in una quistione riflettente un particolare metodo di cultura. Ma i due insigni agronomi non si sarebbero permessi di attribuire al sole i vantaggi del nuovo sistema culturale, se avessero potuto supporre che l'arricchimento del terreno in azoto combinato doveva attribuirsi a delle numerose falangi di esseri invisibili che popolano la terra coltivata.

Quali erano infatti le conoscenze scientifiche fino al 1885 sulla quistione dell'utilizzazione dell'azoto libero dell'aria per parte delle piante superiori?

Nel 1854, dopo le classiche esperienze del Boussingault (1851-1854) venne, come è noto, nominata una commissione dall'Accademia di Francia, per riferire sulle ricerche del Ville. E questa commissione, della quale fecero parte Dumas, Regnault, Payen, Decaisne, Péligot e Chevreul, che ne era il relatore, nel 1858 concluse, che « le ricerche del Ville, quantunque non erronee, non presentavano tutto il rigore scientifico che era necessario nell'importante e delicata vertenza ».

Dunque il mondo scientifico rimase soggiogato dalle conclusioni del Boussingault, e continuò ad ammettere che tutte le piante superiori sono incapaci di utilizzare l'azoto libero.

Solamente nel 1886, in seguito alle note esperienze dell'Hellriegel, confermate dal Willfarth, si accertò che « le sole leguminose posseggono la facoltà di assimilare l'azoto libero, ma l'utilizzazione non è fatta direttamente dalla pianta, e non ha luogo nelle foglie o nelle parti verdi, ma vien fatta indirettamente ed ha luogo nelle radici » (1).

In seguito a questa importante scoperta vennero ripresi gli studi, già bene avviati dal Gasparri, sui tubercoli radicali delle leguminose. E solamente nel 1888 il Beyerinck dimostrò con la cultura, che nei tubercoli trovansi un batterio (*Bacillus radicicola*) denominato dal Franck *Rhizobium leguminosarum*, che vive in simbiosi con le leguminose. E, successivamente, analoghe indagini vennero eseguite dall'Hellriegel, da Bréal, da Prazmovsky, dal Laurent e da altri, i quali coltivarono il microrganismo in apposita soluzione nutritiva.

Dunque fino al 1885 non si conosceva la vera funzione dei tubercoli radicali delle leguminose e non potevasi, per conseguenza, conoscere la vera funzione agricola che le dette piante compiono nelle rotazioni. Nessuna meraviglia quindi che il Ville non abbia saputo dare, nè il vero valore, nè la precisa denominazione alla importante pratica del sovescio concimato, della quale, con felice intuito, egli, e con lui il nostro Visocchi, si fecero auto-

(1) R. Pirota, *Fisiologia vegetale*, pag. 135.

revoli banditori. Ma non si riesce a spiegare il fatto che son trascorsi 25 anni dalle geniali scoperte dell' Hellriegel e nessuno ha creduto di rilevare che la parola *siderazione* non risponde affatto ai risultati delle ricerche di fisiologia vegetale e di batteriologia agraria, eseguite in quest'ultimo quarto di secolo. Anzi, contro ogni aspettazione, l'espressione *cultura siderale* passò rapidamente dai giornali tecnici ai trattati di agricoltura, e da questi ai libri scolastici minori; ed alle espressioni *azoto sidereo* e *cultura siderale* fecero seguito le parole *piante induttrici* o *azotarifere* e fu chiamato *azotariferia* il sistema siderale; tutte parole prive di contenuto e che non accennano, nemmeno alla lontana, alla parte cospicua che prendono nella vita delle leguminose i bacilli specifici delle loro radici.

Ora a me sembra che sia tempo che gli agronomi si accordino nella adozione di una parola esatta e che abbia un contenuto razionale. Nè sarebbe opportuno di ritornare all'espressione *sovescio concimato*, perchè il sovescio può farsi con piante accumulatrici di azoto (leguminose) e può farsi con divoratrici di fosfati non aventi la detta facoltà (crucifere e grano saraceno) <sup>(1)</sup>, e le due pratiche sono sostanzialmente diverse.

Invero, il sovescio di leguminose richiede concimi fosfatici, potassici e calcarei; mentre quello delle crucifere richiede concimi azotati e potassici. E oltre a ciò, il sovescio di leguminose mira ad accrescere la dotazione in azoto combinato del terreno: quello delle crucifere, e di tutte le piante dotate di alto potere digestivo pei fosfati, mira ad accrescere i fosfati assimilabili a spese dei fosfati poco assimilabili preesistenti nel terreno.

Allo stato delle odierne conoscenze, a me sembra che la parola più rispondente allo scopo sia *microbiocultura*, e, per la necessaria semplicità, *biocultura*, che val quanto dire *cultura fatta col sussidio dell'attività microrganica*. E intendo per *biocultura* qualunque sistema culturale che si proponga di ottenere una gran parte dell'azoto necessario alle piante della rotazione con il sussidio dei microrganismi fissatori dell'azoto libero. Dico *una gran parte dell'azoto*, perchè date le notevoli perdite di questo elemento che il terreno annualmente subisce, sono frequenti i casi nei quali conviene attingere una parte di quella necessaria alle piante *divoratrici di azoto* (cereali, ecc.) dalle riserve del terreno, o, meglio, dai concimi azotati.

La *biocultura* si applica:

- a) con il maggese alternato coi cereali;
- b) con il maggese preceduto dal pascolo e seguito dal cereale;
- c) con le leguminose da sovescio;
- d) con le leguminose da reddito, distinte in produttrici di semi e produttrici di foraggi, e queste ultime distinte, a loro volta, in annue e vivaci.

<sup>(1)</sup> D. Prianischnikow, *Sul valore relativo dei diversi fosfati* (Ann. agr., XXVIII, 7-1902).

La *biocultura col maggese nudo* alternato coi cereali è basata sull'attività generalmente assai debole dei microrganismi fissatori dell'azoto, che vivono liberi, in ambienti poco arieggiati e che operano insieme coi solubilizzatori dei fosfati insolubili <sup>(1)</sup>.

La *biocultura col maggese preceduto da uno o più pascoli* si basa sull'attività dei precedenti batteri (*Clostridium Pasteurianum* Win. ed altri) e su quella dei bacilli delle leguminose spontanee.

Entrambi questi sistemi sono propri dei paesi poveri, a popolazione rada; e devono gradatamente scomparire nei paesi a densa popolazione e agronomicamente evoluti.

La *biocultura con le leguminose da sovescio* è indubbiamente vantaggiosa quando la pianta da sovescio coltivasi in *dérobée*; ma può o no soddisfare al fine economico, quando la leguminosa occupa un anno della rotazione. Gioverà quindi, con esperienze dirette, valutarne, caso per caso, la convenienza, in confronto col costo della concimazione azotata.

La *biocultura con leguminose da seme* è propria delle regioni meridionali d'Europa; ed essa reclama nuovi ed accurati reperti scientifici, che accertino l'arricchimento del terreno *in azoto organico ed organizzato*, in seguito allo svuotamento dei tubercoli radicali che accompagna la maturazione dei semi <sup>(2)</sup>.

La *biocultura con leguminose da foraggio* è di grande importanza nelle regioni meridionali d'Europa e più ancora nelle regioni centrali e settentrionali. Essa permette lo sviluppo della cerealicoltura e dell'allevamento del bestiame. Con l'uso di foraggiere vivaci (medica, ecc.) si possono conseguire *aumenti notevoli* nell'azoto combinato del terreno e *per uno spessore rilevante dello strato attivo*, tanto da rendere possibili due o tre colture successive di cereali. Questa forma di biocultura ha indubbiamente un grande avvenire, e giova quindi che essa venga largamente e praticamente sperimentata.

\* \* \*

CONCLUSIONI. — Dalle conoscenze attuali sulla biologia dei microrganismi fissatori dell'azoto libero si desume:

1°. La *biocultura intensiva* importa apparecchiamento nel terreno coltivabile di condizioni fisico-chimiche favorevoli alle leguminose ed ai bacilli delle loro radici.

2°. Quantunque le leguminose vengano ascritte fra le divoratrici di fosfati, la pratica c'insegna che esse sviluppano più tubercoli radicali e pro-

<sup>(1)</sup> Dott. Renato Perotti, *Sul ciclo biochimico dell'anidride fosforica nel terreno agrario*. Roma, 1909, pp. 47-54.

<sup>(2)</sup> R. Pirotta, *Fisiologia vegetale*, pag. 139.

ducono più semi con il sussidio delle concimazioni chimiche non azotate; e ciò induce a ritenere che questi materiali giovino alla vita libera, saprofitica dei bacilli che aspettano i nuovi ospiti (<sup>1</sup>).

3°. Promuovendo coi lavori profondi lo sviluppo delle radici delle leguminose, si accresce il numero dei tubercoli e quindi la quantità dell'azoto libero utilizzato.

4°. Nell'applicazione dei sistemi di biocultura bisogna tener presente il fatto, che lo sviluppo dei tubercoli radicali è scarso o nullo, quando il terreno è ricco di azoto combinato, e specialmente se in forma nitrica. La cultura reiterata dei cereali è perciò un efficace stimolo all'attività dei microrganismi fissatori dell'azoto.

5°. L'importanza che ha la biocultura nel bilancio dell'azoto combinato del terreno, verrà maggiormente messa in evidenza, quando si saranno meglio studiate e *ponderalmente determinate* le rilevanti perdite in azoto combinato che subisce il terreno annualmente.

\* \* \*

Ed ora un voto: sgombrato il terreno del fallace linguaggio, scienza e pratica s'incamminino di conserva nel campo fecondo della sperimentazione, e diano alle future generazioni di agricoltori sicure direttive per un più proficuo e più intensivo sfruttamento delle energie naturali, fisiche, chimiche e biologiche.

*Chimica. — Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.* Nota di L. MASCARELLI e B. TOSCHI (<sup>2</sup>), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche precedentemente compiute (<sup>3</sup>) avevano dimostrato che ogni qualvolta si applica la reazione diazoica a derivati del difenile contenenti due gruppi amminici nelle due posizioni *orto* e poi si scompone il prodotto tetrazoico, così ottenuto, con ioduro di potassio, l'andamento della reazione non è completamente normale. Difatti la sostituzione dello iodio ai gruppi amminici avviene (per tutti i derivati del difenile con cui sperimentammo sinora: e cioè *o-o'*-diamminodifenile; *o-o'*-diammino-*p-p'*-dimetildifenile; *o-o'*-

(<sup>1</sup>) Com'è noto, il Laurent coltivò il *Bacillus radicicola* in soluzione contenente 1/000 di fosfato potassico e 0.1 0/00 di solfato di magnesio, oltre ad alcune sostanze azotate che potevano mancare quando nel liquido trovavasi dello zucchero.

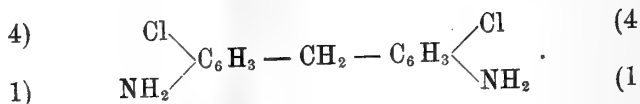
(<sup>2</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(<sup>3</sup>) L. Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, 16, II, 562 (1907); 17, II, 580 (1908); 18, II, 190 (1909); 19, II, 308 (1910); e Chemiker Zeitung, 1910, nr. 2.

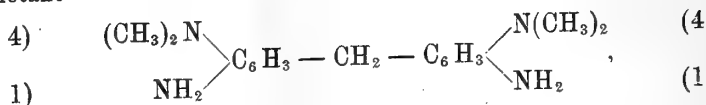
diammino-*m-m'*dimetildifenile) con rendimento scarso: invece del prodotto biiodurato in posizione *orto*, si ottiene un composto isomero con esso. Tale andamento anomalo della reazione venne spiegato colla tendenza che ha lo iodio di funzionare da trivalente, per cui il prodotto, che in tali condizioni si origina, deve ritenersi essere il ioduro di una base iodonica avente un nucleo eterociclico costituito da quattro atomi di carbonio e uno di iodio trivalente (1).

Data la facilità con cui lo iodio tende a costituire nuclei eterociclici pentatomici, noi ci siamo proposti di applicare la stessa reazione a derivati del difenilmetano, i quali, per analogia, avrebbero dovuto dar origine a prodotti ciclici aventi lo iodio in un nucleo di sei termini.

Già abbiamo accennato in una Nota precedente (2) quale era la via che ci proponemmo di seguire. Le ultime esperienze confermarono quanto già osservammo allora; nelle ripetute ricerche fatte non ottenemmo prove convincenti di formazione di basi iodoniche quando si scompone con ioduro potassico il composto tetrazoico derivante dall'*o-o'*-diammino-*p-p'*-diclorodifenilmetano:



Una sola volta, operando con *o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano



riuscimmo ad isolare pochi centigrammi di una polvere gialliccia, fondente a 220-225°, la quale dava in modo non dubbio le reazioni proprie delle basi iodoniche.

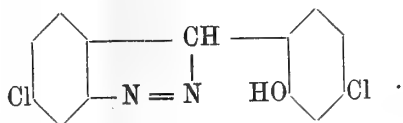
La scarsità del prodotto non ci permise di stabilire la natura vera della sostanza, e solo può lasciarci qualche speranza in un risultato più fortunato di nuovi tentativi. La maggiore difficoltà, che si incontra nell'operare con *o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano, è quella già accennata

(1) Da qualche tempo ho intrapreso delle ricerche sull'andamento della reazione di Sandmeyer nella serie dei derivati *o-o'*-diamminici del difenile: sfortunatamente, esse, per vari contrattempi, non poterono ancora essere condotte a termine. Recentemente Dobbie, Fox e Gauge (Journ. Chem. Soc. London, 1911, 1615) hanno preparato l'*o-o'*-dibromodifenile e l'*o-o'*-diclorodifenile partendo dall'*o-o'*-diamminodifenile. I risultati ottenuti da questi autori, e specialmente la constatazione della formazione di fenazone, concordano perfettamente con alcuni miei risultati, i quali fin dal 1910 sono raccolti nella tesi di laurea del dott. Braccio e che poi vennero di nuovo presi in esame nella tesi del dott. Treche nel 1911. Avrò modo di ritornare su questo argomento, quando saranno finite le ricerche in proposito. L. MASCARELLI.

(2) Rendic. R. Acc. Lincei, 19, II, 333 (1910).

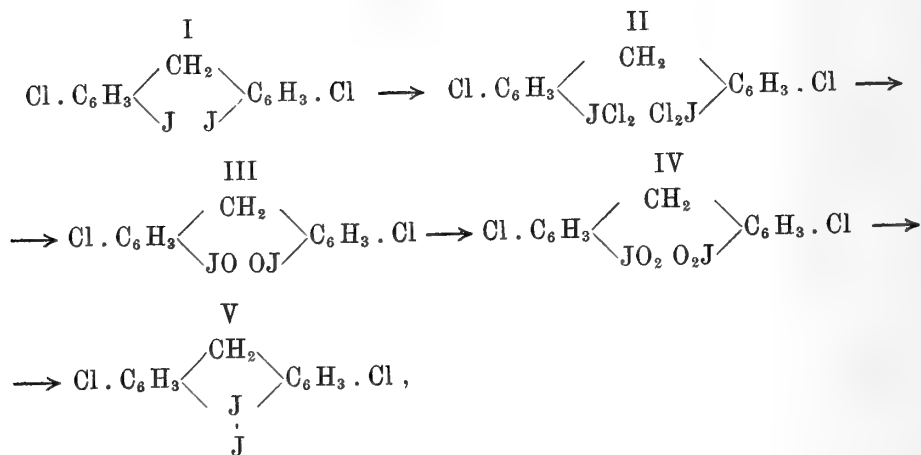


Il nostro prodotto, fondente a 260-265° (*p-p'*-dicloroendobisazodifenilmetano), ci fornì per tale trattamento un derivato dal p. f. 249-252°, solubile facilmente in alcali, contenente ancora azoto, e che col cloruro ferrico si colora in verde; analoga reazione colorata è data anche dai prodotti ottenuti da Duval. La scarsità di tale sostanza non ci permise di sottoporla alla analisi, ma noi non abbiamo dubbio che esso debba (per analogia con quanto ritiene Duval) considerarsi come *o*-ossi-endoazo-*p-p'*-diclorodifenilmetano a cui spetta la costituzione:



Non è forse improbabile che la formazione di composti endobisazoici in tale reazione possa disturbare la chiusura dell'anello mediante lo iodio. Questa interpretazione sarebbe anche in accordo col risultato che noi avemmo operando con *o-o'*-diammino-*p-p'*-tetrametildiammino-difenilmetano a cui abbiamo accennato più sopra. Mentre noi ottenemmo da questo prodotto qualche indizio relativo alla formazione della base iodonica, Duval non ebbe il corrispondente derivato endobisazoico; sembra infatti che la formazione di tali derivati richieda la presenza di un gruppo negativo in posizione *para*.

Siccome le prove fatte in questo senso non ci condussero ai risultati che speravamo, noi provammo a cambiare strada, e tentammo una via più lunga per giungere alla chiusura dell'anello, e precisamente quella indicata dallo schema:



la quale avrebbe potuto essere accorciata parecchio, se si fosse verificato anche qui quanto già venne dimostrato da uno di noi <sup>(1)</sup> a proposito di pas-

(<sup>1</sup>) Rend. R. Acc. Lincei, 16, II, 562 (1907), e Gazz. Ch. It., 38, II, 619 (1908).



saggi analoghi compiuti nella serie del difenile. Senonchè, anche qui ci incontrammo in difficoltà, che non potemmo superare. Mentre ci fu cosa assai facile ottenere il tetracloruro dell'*o-o'*-diiodoso-*p-p'*-diclorodifenilmetano (II) applicando il solito metodo di Willgerodt, non ci fu più possibile trasformarlo successivamente in derivato iodoso (III) e iodilico (IV).

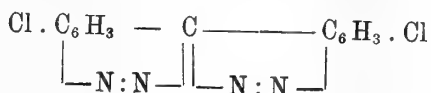
Il composto (II) si mostra così stabile, che non reagisce più colla soluzione di idrato potassico per dare il iodoso composto. Per azione prolungata della potassa e dell'ipoclorito di sodio, si riottiene l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-diclorodifenilmetano, e così per azione dell'ossido d'argento umido. Il metodo Ortoleva <sup>(1)</sup>, che in alcuni casi permette di passare direttamente dai iodio-derivati ai derivati-iodilici, si mostrò inefficace, come pure si mostrò inefficace l'ossidazione del composto (I) a composto iodilico col liquido di Caro, altre volte impiegato con buon successo da Bamberger e Hill <sup>(2)</sup>.

È questo (II) un tetracloruro che deve aggiungersi a quei pochissimi esempî di bicloruri descritti da Willgerodt, che non sono capaci di trasformarsi normalmente.

Per tal modo ci rimase chiusa la via ad ogni ulteriore indagine.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Derivato endobisazoico del p-p'-diclorodifenilmetano:*



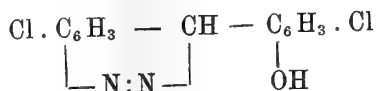
Esso si forma quando si scompone con ioduro di potassio il derivato tetrazoico dell'*o-o'*-diammino-*p-p'*-dicloro-difenilmetano. In questa scomposizione si separa tosto una massa giallo-bruna, inquinata di iodio. Si trattò il prodotto della reazione con anidride solforosa, agitando e scaldando a bagnomaria, finchè la parte solida si trasformò in polvere gialla-ranciata: questa, raccolta su filtro e seccata, venne estratta con etere, il quale scioglie l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano, mentre lascia indisciolta una polvere gialla, che senza ulteriore purificazione, fonde scomponendosi a 230° circa. Questa polvere è praticamente insolubile a freddo negli ordinari solventi; a caldo si scioglie in piccola quantità nell'etere, da cui si separa per raffreddamento in polvere amorfa. Venne cristallizzata da molto alcool bollente; così si ebbero pagliette giallo-vivo a riflessi d'oro. Queste anneriscono a 260° circa e si rigonfiano, scomponendosi, a 265°. L'analisi ha dato risultati

<sup>(1)</sup> Gazz. Ch. It., 30, II, 1 (1900).

<sup>(2)</sup> Bull., 33, 533 (1900).

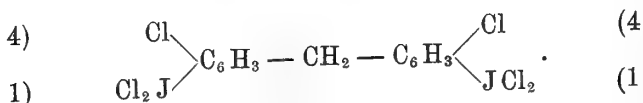
corrispondenti alla formula  $C_{13}H_8N_4Cl_2$  (Calcolato per 100: C 53,99 ; H 2,09 ; N 19,43 ; Cl 24,53; Trovato: C 54,28 ; H 2,65 ; N 19,26 ; Cl 24,67).

*o-Ossi-endoazo-p'-dicloro-difenilmetano:*



Si ottiene dal precedente composto per azione dell'acido solforico, secondo le indicazioni di Duval (1). Versando in acqua il prodotto della reazione, si separa una massa fioccosa, leggera, giallastra, che si purifica cristallizzandola dalla piridina acquosa. Cristalli che si scompongono a 249-252°: solubili in alcool, etere, piridina e negli idrati alcalini; dalle soluzioni alcaline la sostanza è riprecipitabile per acidificazione. La soluzione alcoolica, trattata con cloruro ferrico, si colora in verde intenso. La scarsità di prodotto non ci permise di farne l'analisi: potemmo però verificare che esso conteneva alogeni ed azoto.

*Tetracloruro dell'o-o'-diiodoso-p'-dicloro-difenilmetano:*



Si ha subito in bei cristalli gialli, facendo passare una corrente di cloro nella soluzione cloroformica dell'o-o'-diiodio-p'-dicloro-difenilmetano, tenuto a 0°. I cristalli, dopo essere stati seccati all'aria, fondono a 102° circa, svolgendo cloro. La determinazione del cloro attivo, fatta titolando il iodio che vien messo in libertà dal ioduro potassico, diede: Calcolato per cento:  $C_{13}H_8Cl_2(JCl_2)_2$ : Cl 22,58. Trovato 22,42; 22,70.

A temperatura ordinaria ed all'aria esso è assai stabile: non è capace di trasformarsi in derivato iodoso e iodilico a contatto coi soliti reattivi, che producono tale trasformazione. Infatti esso venne dibattuto per due giorni con soluzione diluita di potassa, come pure venne triturato in mortaio con soluzione di ipoclorito sodico (2), oppure con soluzione di carbonato e idrato sodico (3): in tutti questi casi esso rimane in buona parte inalterato, e la parte che reagisce rigenera l'o-o'-diiodio-p'-dicloro-difenilmetano. Si cercò allora di ottenerne il derivato o-o'-diiodilico, seguendo le indicazioni di Or-

(1) Bull. (4), 7, 918 (1910).

(2) Willgerodt, Ber. 27, 2333 (1894).

(3) Willgerodt e Kock, Ber. 41, 2078 (1908).

toleva <sup>(1)</sup>, cioè facendo passare una lenta corrente di cloro attraverso ad una soluzione piridica-acquosa dell'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano; si provò anche ad ossidare direttamente l'*o-o'*-diiodio-*p-p'*-dicloro-difenilmetano col liquido di Caro, sperando di ottenerne il derivato iodilico, nell'istesso modo che Bamberger e Hill <sup>(2)</sup> avevano ossidato per tale via il iodio benzolo a iodil benzolo; ma in tutte queste prove avemmo risultati negativi.

<sup>(1)</sup> Gazz. Ch. It., 30, II, 1 (1900).

<sup>(2)</sup> Ber. 33, 533 (1900).

E. M.

---

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

*presentate nella seduta del 7 gennaio 1912.*

- ANUARIO Estadístico de la República Oriental del Uruguay. Tomo II, Parte 1<sup>a</sup>. 1907-908. Montevideo, 1911. 4°.
- ATLAS de Finlande, 1910. (Société de Géographie de Finlande). Helsingfors, 1910. Fol.
- BERLESE A. — *Acarorum Species novae quindecim*. (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- BERLESE A. — Brevi comunicazioni. (Estr. dal « Redia ». vol. VII). Firenze, 1911, 8°.
- BERLESE A. — Come progredisce la *Prosopaltella Berlesei* in Italia. (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- BIGNAMI A. — Ueber System-Degeneration der Kommissurbahnen des Gehirns bei chronischem Alkoholismus. (Sonder-Abd. aus Band XXIX, 1911). Berlin, 1911. 8°.
- CAVASINI A. — Sulla frequenza delle repliche nel terremoto ligure del 23 febbraio 1887. (Estr. dal « Boll. della Soc. Sismol. italiana », vol. XV). Modena, 1911. 8°.
- DEL CORRAL J. T. — Nuevos métodos para resolver ecuaciones numéricas. Madrid, 1912. 8°.
- DEL GUERCIO G. — Brevi comunicazioni. (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- DEL GUERCIO G. — Note afidologiche: intorno a due generi di Afididi americani. (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- DESLANDRES H. — Annales de l'Observatoire d'Astronomie physique de Paris, T. IV. Paris, 1910. 4°.
- DE TONI G. B. — Frammenti Vinciani, Parte quinta. Modena, 1911. 8°.
- DUHN (von) F. — Ein Rückblick auf die Gräberforschung. Heidelberg, 1911, 4°.
- DUPARC L. — Contribution à la connaissance des minéraux des pegmatites. (Deuxième Note). (Extr. du « Bull. de la Soc. franç. de Mineral. », t. XXXIV). Paris, 1911. 8°.
- DUPARC L. — Le Platine et les gîtes platinifères de l'Oural. (Extr. des « Archives des sciences physiques et naturelles », t. XXXI). Genève, 1911. 8°.
- DUPARC L. — XXV. Notiz über die chemische Zusammensetzung einiger Platinerze aus dem Ural. (Sonderabd. aus « Tschemaks Mineral. und petrogr. Mittel. », XXIX Band). Wien, 1910. 8°.
- DUPARC L. — Sur la composition chimique et l'uniformité pétrographique des roches qui accompagnent la dunite dans les gisements platinifères. (Extr. du « Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie », t. XXXIII). Paris, 1910. 8°.
- DUPARC L. — Sur les serpentines du Kribet-Salatim (Oural du Nord). Paris, 1911. 4°.
- DUPARC L. — Sur l'issite, une nouvelle roche filonienne dans la dunite. Paris, 1910. 4°.
- EDER J. M. — Atlas typischer Spektren (testo e tavole). (Kaiserl. Akademie d. Wissenschaft). Wien, 1911. 4°.
- FUCINI A. — Alcune interessanti ammoniti di Pioraco nell'Appennino centrale. Catania, 1911. 8°.
- FUCINI A. — Fossili nuovi o interessanti

- del Batoniano del Sarcidano di Laconi in Sardegna. Pisa, 1911. 8°.
- FUCINI A. — Verrucano e pseudoverrucano in Toscana. (« Atti d. Soc. Tosc. di Sc. Nat. », vol. XX). Pisa, 1911. 8°.
- GLATZEL B. — Handbuch der Phototelegraphie und Telautographie. Leipzig, 1911. 8°.
- GRANDORI R. — Contributo alla Embriologia e alla Biologia dell'*Apanteles glomeratus* (L.) Reinh., imenottero parassita del bruco di *Pieris Brassicae* L. (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- HOLTZ H. C. — XXV. Notiz über die chemische Zusammensetzung einiger Platinerze aus dem Ural. (Abd. aus « Tschermaks Mineral. und petrogr. Mitteil. », XXIX Band). Wien, 1910. 8°.
- KORN A. — Handbuch der Phototelegraphie und Telautographie. Leipzig, 1911. 8°.
- LONGO B. — Su la nespola senza noccioli. (Estr. dal « Bull. d. Soc. bot. it. », 1911). Firenze, 1911. Foglietto.
- LONGO B. — Sul *Ficus carica*. (« Annali di Botanica, vol. IX. »). Voghera, 1911. 8°.
- LUSTIG A. — Importante atto di profilassi pubblica della tubercolosi nel Granducato di Toscana (1754). Pisa, 1911. 4°.
- MARCHIAFAVA E. — Ueber System-Degeneration der Kommissurbahnen des Gehirns bei chronischem Alkoholismus. (Sonder-Abd. aus Bd. XXIX, 1911). Berlin, 1911. 8°.
- NAZARI A. — Ueber System-Degeneration der Kommissurbahnen des Gehirns bei chronischem Alkoholismus. (Sonder-Abd. aus Band XXIX, 1911). Berlin, 1911. 8°.
- ONORANZE centenarie internazionali ad Amedeo Avogadro, 24 settembre 1911. (R. Accademia delle Scienze di Torino). Torino, 1911. 4°.
- PAMPANINI R. — Per la protezione della Flora italiana. Relaz. presentata alla Riunione gener. d. Soc. bot. ital. in Roma (12-16 ottobre 1911). Firenze, 1911. 8°.
- PAMPFIL P. — Sur la composition chimique et l'uniformité pétrographique des roches qui accompagnent la dunité dans les gisements platinifères. (Estr. du « Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie », t. XXXIII). Paris, 1911. 8°.
- PAMPFIL G. — Sur l'issite, une nouvelle roche filonienne dans la dunité. Paris, 1911. 4°.
- PASCAL E. — Di un nuovo integrafo per quadrature ed equazioni differenziali. (Integrafo polare). (Estr. dal « Rend. d. R. Acc. d. Sc. fis. e mat. di Napoli », 1911). Napoli, 1911. 8°.
- PINCHERLE S. — Appunti di calcolo funzionale. Memoria prima. (Estr. dalle « Memorie d. R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna », Sc. fis., S. VI, T. VIII, 1910-11). Bologna, 1911. 4°.
- RAMBAUT A. — Results of Meteorological Observations made at the Radcliffe Observatory, Oxford, in the six Years 1900-1905. Oxford, 1911. 8°.
- ROSÉN P. G. — Meridiangradmätning vid sveriges västra Kust. Upsala, 1911. 4°.
- SABOT R. — Contribution à la connaissance des minéraux des pegmatites. (Deuxième Note). (Estr. du « Bull. de la Soc. franç. de Mineral. », t. XXXIV). Paris, 1911. 8°.
- SILVESTRI F. — Nuove Termiti della Tunisia. (Estr. dal « Boll. del Laboratorio di Zoologia gener. e agraria » della R. Scuola Super. di Portici, vol. VI). Portici, 1911, 8°.
- TARAMELLI T. — Quelques observations sur les changements du climat post-glaciaire en Italie. (Estr. des « Post-glaziale Klimaveränderungen ». Stockholm, 1910).
- TEDESCHI CORRÊA NEVES G. — As experiencias aerostaticas de Bartholomeu Lourenço de Gusmão. (Separata do « Boletim do Aeroclub de Portugal »). Lisboa, 1911. 8°.
- UGOLINI R. — I terreni di Rosignano e Castiglione. Studi e ricerche di Geologia agraria. Pisa, 1910. 8°.
- UGOLINI R. — Joyaite pirossenica di San Vincenzo di Capo Verde. Pisa, 1911. 4°.

- UGOLINI R. — Kinzigite di Monteleone Calabro. (Estr. dagli « Atti della Soc. Tosc. di Sc. Natur. », vol. XXVII). Pisa, 1911. 8°.
- VALENTA E. — Atlas typischer Spektren (testo e tavole). Wien, 1911. 4°.
- WUNDER M. — Contribution à la connaissance des minéraux des pegmatites (Deuxième Note). (Extr. du « *Bullet. de la Soc. franç. de Minéralogie* », t. XXXIV). Paris, 1911. 8°.
- WUNDER M. — Sur les serpentines du Kribet-Salatim (Oural du Nord). Paris, 1911. 4°.
-

## 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-XXI. (1892-1912). 1° Sem. Fasc. 2°.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XX (1892-1911). Fasc. 5°-6°.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VIII. Fasc. 24°.  
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.° — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Settimana del 21 gennaio 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

<i>Borzi e Catalano.</i> Ricerche sulla morfologia e sull'accrescimento dello stipite delle Palme	Pag. 73
<i>Enriques.</i> Sopra una involuzione non razionale dello spazio . . . . .	" 81
<i>Angel.</i> Interessante decomposizione di alcune ossime . . . . .	" 83
<i>Viola.</i> La legge di Haüy nei cristalli solidi, fluenti e liquidi . . . . .	" 84
<i>Abraham.</i> Sulla legge elementare della gravitazione (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> ) . . . . .	" 94
<i>Cisotti.</i> Sopra l'efflusso a stramazzo (pres. <i>Id.</i> ) . . . . .	" 97
<i>Molinari.</i> Sul vantaggio che presenta un'estensione delle frazioni di Green (pres. dal Corrisp. <i>Di Legge</i> ) (*) . . . . .	" 102
<i>Guglielmo.</i> Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> ) . . . . .	" "
<i>Lorisato.</i> Anfiboli di Monte Plebi presso Terranova Pausania (Sardegna) (pres. dal Socio <i>Strasser</i> ) . . . . .	" 109
<i>Taricco.</i> Contributo allo studio del Cambriano della Sardegna (pres. dal Socio <i>Parona</i> ) . . . . .	" 116
<i>Agno.</i> Sulla ripartizione della soda fra acido borico e acido carbonico (pres. dal Socio <i>Nasini</i> ) . . . . .	" 121
<i>Pellini.</i> La supposta complessità del tellurio (pres. dal Socio <i>Ciammician</i> ) (*) . . . . .	" 124
<i>Pellini e Anadori.</i> Sulla esistenza di complessi tra sostanze piridiche e il silicilato sodico (pres. <i>Id.</i> ) (*) . . . . .	" "
<i>Puzzeddu.</i> Isomeria negli eteri del diisocugeno (pres. dal Corrisp. <i>Peratoner</i> ) . . . . .	" "
<i>Quartaroli.</i> Sulle soluzioni citrofosfatice (pres. dal Socio <i>Paterna</i> ) . . . . .	" 130
<i>Sandonnini.</i> Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti (pres. dal Socio <i>Ciammician</i> ) (*) . . . . .	" 135
<i>Storzi.</i> Sul comportamento chimico dell'uranio (pres. dal Socio <i>Nasini</i> ) . . . . .	" "
<i>Lumia.</i> Siderazione o Biocultura? (pres. dal Socio <i>Pivotta</i> ) . . . . .	" 140
<i>Mascarelli e Toschi.</i> Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente (pres. dal Socio <i>Ciammician</i> ) . . . . .	" 145
BULLETTINO BIBLIOGRAFICO . . . . .	" 152

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

Abbonamento postale.



ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

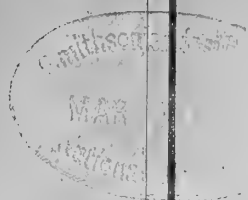
RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 4 febbraio 1912.*

Volume XXI.° — Fascicolo 3.°

I.° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAPOV. SALVIUCCI

1912

## 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 6 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 4 febbraio 1912.*

P. BLASERNA Presidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Fotosintesi di un alcaloide dall'acetofenone e da l'ammoniaca.* Nota del Socio E. PATERNÒ e C. MOSELLI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *La materia allo stato di sovrapposizione e discontinuità in alcune sue proprietà fisiche col variare della temperatura.* Memoria del Socio R. NASINI e del dott. BRESCIANI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

Chimica. — *Nuovi studi sopra gli azossicomposti* <sup>(1)</sup>. Nota del Socio A. ANGELI e di BRUNO VALORI.

Nell'ultima comunicazione <sup>(2)</sup> sopra questo argomento venne dimostrato che, per azione dell'acqua ossigenata sopra il paranitrozobenzolo



si ottiene un azossicomposto isomero a quello che molti anni addietro venne preparato da Zinin <sup>(3)</sup>, facendo reagire l'acido nitrico sopra l'azossibenzolo.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., pag. 170.

<sup>(3)</sup> Annalen der Chemie, 114, pag. 28.

Le due sostanze differiscono nelle proprietà fisiche, e, soprattutto nel comportamento chimico; non si possono in nessun modo trasformare l'una nell'altra e perciò si tratta di due isomeri, ai quali vennero assegnate le formule di struttura:



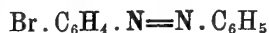
In questo caso, per azione dell'acqua ossigenata, si ottiene solamente una delle due forme possibili. Siccome lo studio ulteriore di questi prodotti presenta diverse difficoltà sperimentali, dovute in gran parte alla presenza del gruppo nitrico, che rendono quasi impossibile un esame più approfondito, così noi abbiamo rivolta la nostra attenzione ad altri derivati asimmetrici, ma che fossero del pari facilmente accessibili.

Come termine particolarmente adatto, si presentava uno dei derivati bromurati dell'azossibenzolo, ma sebbene questo campo sia stato tanto coltivato, non ne trovammo menzione nella letteratura; è accennato solamente ad una esperienza di A. Wohl<sup>(1)</sup>, che si riferisce ad un prodotto di addizione dell'azossibenzolo con una molecola di bromo:

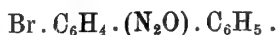


ma che però facilmente perde l'alogeno.

Invece, come venne già accennato da Angeli e Alessandri, noi trovammo che l'azossibenzolo, trattato con bromo, senza impiego di solvente, fornisce con tutta facilità un derivato monoalogenato, che fonde a 73°; siccome esso, per riduzione, perde facilmente l'atomo di ossigeno, per dare il parabromoazobenzolo:



così il composto da noi ottenuto, si deve considerare come un parabromoazossibenzolo:



Stabilito questo, ed avendo avuto in tal modo uno degli eventuali termini di confronto, siamo passati a studiare l'azione dell'acqua ossigenata sopra il parabromoazobenzolo, cui prima si è accennato.

Evidentemente le possibilità erano tre: si poteva arrivare ad un prodotto identico all'azossicomposto ottenuto come prima si è detto, che fonde a 73°; ovvero, come nel caso dei nitroderivati, pervenire ad un isomero; oppure,

(<sup>1</sup>) Berliner Berichte, 36 (1903) pag. 4140.

infine, era possibile arrivare contemporaneamente a due prodotti: alla sostanza che fonde a 73° assieme all'isomero da noi previsto.

L'esperienza ha subito dimostrato che è appunto quest'ultimo caso quello che si realizza.

Il p-bromo-azobenzolo, sciolto in acido acetico glaciale, addizionato di acqua ossigenata (peridrol della casa Merck), assume rapidamente un atomo di ossigeno per dare un miscuglio, costituito dai prodotti, che chiameremo:

*α*-parabromoazossibenzolo, che fonde a 73°,

*β*-parabromoazossibenzolo, che fonde a 92°,

e che facilmente si separano l'uno dall'altro per la diversa solubilità nell'etere di petrolio; come al solito, anche in questo caso, la forma che fonde più alta è anche la meno solubile.

Entrambe le forme, per riduzione, forniscono lo stesso p-bromoazobenzolo, da cui si è partiti, ma in nessun modo ci fu possibile trasformarle l'una nell'altra. Esse però non hanno nulla di comune con gli azossicomposti descritti da Reissert (1) e che facilmente si trasformano gli uni negli altri e che perciò sono da considerarsi come stereoisomeri. Anche il loro comportamento chimico è molto diverso, e delle due, la forma *β* è quella che più facilmente reagisce. Così, mentre la forma *α*, com'era da aspettarsi, è indifferente all'azione del bromo, la forma *β* fornisce immediatamente il parabi-bromoazossibenzolo

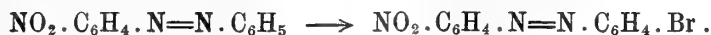


A questo riguardo faremo notare, che i prodotti di sostituzione che menzioneremo nelle righe seguenti sono tutti paraderivati; essi sono meno solubili degli altri isomeri che eventualmente possono formarsi contemporaneamente, si purificano in modo più facile e perciò torna anche più agevole l'isolarli ed il caratterizzarli. Questi fatti per noi sono stati di grande interesse, giacchè appunto dallo studio del modo di comportarsi delle forme *α* e *β* rispetto al bromo ed all'acido nitrico, abbiamo potuto avere dei dati, i quali ci hanno permesso di fissare la loro più probabile forma di struttura.

Noi abbiamo osservato, infatti, che il parabromoazobenzolo, per azione diretta del bromo, fornisce il para-bromoazobenzolo



Similmente fa il p-nitroazobenzolo, che dà il p-nitro-p-bromoazobenzolo.



identico a quello che si può avere per azione dell'acido nitrico sul p-bromo-azobenzolo.

(1) Berliner Berichte, 42 (1909) pag. 1364.

L'azobenzolo ordinario invece, per analogo trattamento, può dare il parabibromoazobenzolo, eguale a quello cui prima si è accennato:

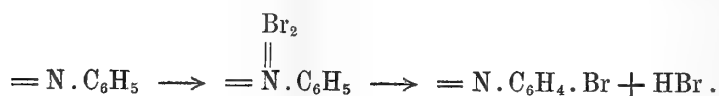


Questi esempi dimostrano che un atomo di bromo in posizione para entra per ogni residuo:

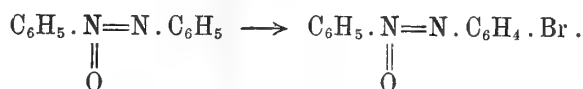


contenuto nel composto da cui si parte.

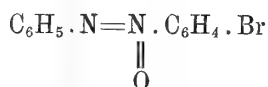
Ciò dipende molto probabilmente dal fatto che in una prima fase, si forma un bibromuro che poi si scinde in bromoderivato ed acido bromidrico:



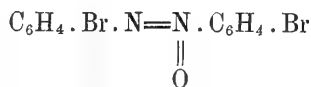
Tenendo conto del fatto scoperto da A. Wohl (1), che l'ordinario azossibenzolo fornisce facilmente un tale bibromuro, ne risulta fissata con grande probabilità anche la struttura dell' $\alpha$ -bromoderivato da noi ottenuto:



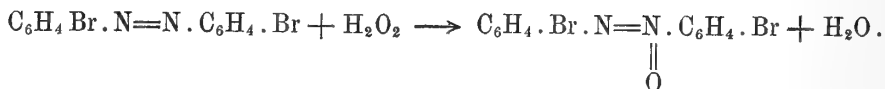
Al  $\beta$ -bromoderivato invece spetterà l'altra



e come tale esso fornisce, per l'analogo trattamento, un bibromoderivato



identico a quello già noto e che noi pure ottenemmo anche per azione dell'acqua ossigenata sul p-bibromoazobenzolo:

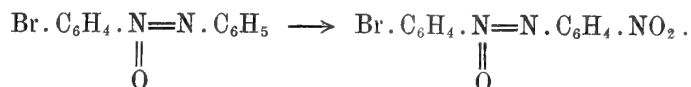


Trattandosi di un azocomposto simmetrico, questa è l'unica forma che si ottiene.

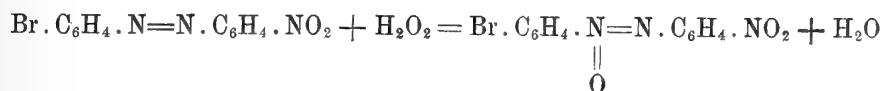
(1) Berliner Berichte, 36 (1903), pag. 4140.

In modo analogo al bromo, noi abbiamo trovato che in molti casi reagisce anche l'acido nitrico; anche qui vennero presi in considerazione i soli paraderivati.

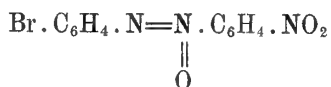
Come esempi, diremo che il  $\beta$ -bromoazossibenzolo fornisce per trattamento con questo reattivo il p-bromo-p-nitroazossibenzolo



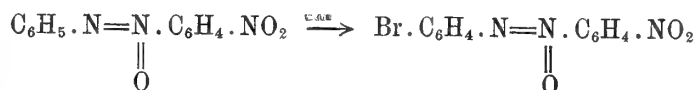
Esso è identico al prodotto che si ottiene anche ossidando con acqua ossigenata il p-bromo-p-nitroazobenzolo



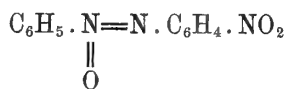
e dà ciò ne segue anche la struttura dell'azossicomposto:



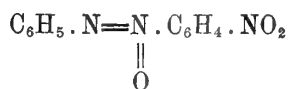
che si prepara facendo agire il bromo sopra il  $\beta$ -paranitroazossibenzolo di Angeli e Alessandri:



Le stesse considerazioni permettono pure di fissare la struttura:



per il p-nitroazossibenzolo di Zinin (forma  $\alpha$ ), e l'altra:



per il p-nitroazossibenzolo (forma  $\beta$ ) di Angeli e Alessandri.

Per maggiore chiarezza, riuniremo in questa tabella le formule di struttura dei principali composti, che si riferiscono alla presente Nota:

|                                                                                                                                         |                                                                                                                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-parabromoazossibenzolo} \\ \text{p. f. } 73^{\circ} \end{array} \right.$                         | $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$                   |
|                                                                                                                                         | $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$                   |
| $\left\{ \begin{array}{l} \beta\text{-parabromoazossibenzolo} \\ \text{p. f. } 92^{\circ} \end{array} \right.$                          | $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$                   |
|                                                                                                                                         | $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$                   |
| $\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-parabromoparanitroazossibenzolo} \\ \text{p. f. } 194^{\circ} \end{array} \right.$               | $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$ |
|                                                                                                                                         | $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$ |
| $\left\{ \begin{array}{l} \beta\text{-parabromoparanitroazossibenzolo} \\ \text{p. f. } 203^{\circ} \end{array} \right.$                | $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$ |
|                                                                                                                                         | $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$ |
| $\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-paranitroazossibenzolo di Zinin} \\ \text{p. f. } 153^{\circ} \end{array} \right.$               | $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$                 |
|                                                                                                                                         | $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$                 |
| $\left\{ \begin{array}{l} \beta\text{-paranitroazossibenzolo di Angeli} \\ \text{e Alessandri, p. f. } 148^{\circ} \end{array} \right.$ | $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$                 |
|                                                                                                                                         | $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$<br>$\parallel$<br>$\text{O}$                 |

PARTI SPERIMENTALE.

1. *Azione del bromo sull'azossibenzolo* ( $\alpha$ . parabromoazossibenzolo). — Sopra gr. 12 di azossibenzolo vengono versati cc. 4 di bromo. Lasciato a sè per qualche tempo, viene in seguito eliminato completamente il bromo con bisolfito ed il derivato, ripetutamente cristallizzato da alcool, si presenta in lunghi aghi sottili, colorati in giallo paglierino, che fondono a  $73^{\circ}$ .

Gr. 0,2102 della sostanza danno cc. 18.5 di azoto a  $13^{\circ}$  e 737 mm.

In 100 parti:

|   |         |                                                              |
|---|---------|--------------------------------------------------------------|
|   | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O Br}$ |
| N | 10.19   | 10.11                                                        |

2. *Riduzione dell' $\alpha$ -p-bromoazossibenzolo a p-bromoazobenzolo*. — Il prodotto viene trattato, in soluzione eterea, con eccesso di amalgama di alluminio. Alla soluzione, poco colorata e separata per filtrazione, viene aggiunto a poco a poco, dell'ossido giallo di mercurio, fino a che questo non annerisce ulteriormente. La soluzione eterea si colora in rosso-ranciato.



Evaporato il solvente, il residuo viene cristallizzato da alcool. I cristalli appaiono sotto forma di squame lucenti, colorate in rosso, che fondono a 89°.

Gr. 0,2249 di sostanza danno cc. 19,8 di azoto a 13°5 e 770 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_9N_2Br$ |
|---|---------|--------------------------------|
| N | 10.63   | 10.73                          |

È identico al para-bromoazobenzolo già noto.

3. *Ossidazione del parabromoazobenzolo con acqua ossigenata* ( $\alpha$  e  $\beta$ -parabromoazossibenzolo). — Siamo partiti da para-bromoazobenzolo, preparato secondo Bamberger. La soluzione del prodotto in acido acetico glaciale viene addizionata con peridrol (Merck) in eccesso. Il colore rosso del liquido alla temperatura invernale passa lentissimamente al color giallo arancio; perciò la soluzione si mantenne per qualche giorno alla temperatura di 40-50°, per affrettare e completare la reazione. La soluzione giallo-chiara avuta, viene diluita con acqua ed il precipitato cristallino, lavato e asciugato, viene ripreso con etere di petrolio, a punto di ebullizione basso. Per mezzo di cristallizzazioni successive da tale solvente, si accertò che si era in presenza di una mescolanza di due prodotti. Il meno solubile si presenta in cristalli gialli, che fondono a 92°, l'altro in scaglie gialle più chiare che fondono a 73°.

Per l'analisi, il prodotto di punto di fusione 92°, venne seccato in stufa, verso 80°.

I. Gr. 0,2365 di sostanza danno gr. 0,0714 di acqua e gr. 0,4497 di  $CO_2$ .

II. Gr. 0,1502 di sostanza danno cc. 12.9 di azoto a 13°,5 e 765 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato |       | Calcolato per $C_{12}H_9N_2OBr$ |
|---|---------|-------|---------------------------------|
|   | I       | II    |                                 |
| C | 51.86   | —     | 52.00                           |
| H | 3.38    | —     | 3.25                            |
| N | —       | 10.30 | 10.11                           |

Per l'analisi, il prodotto di punto di fusione 73° viene purificato, cristallizzandolo ripetutamente da alcool, che meglio si presta alla purificazione.

Gr. 0,1457 di sostanza danno cc. 12.8 di azoto a 15° e 750 mm.

In 100 parti:

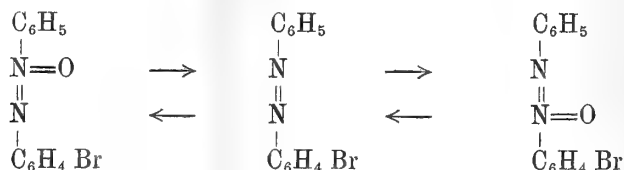
|   | Trovato | Calcolato $C_{12}H_9N_2OBr$ |
|---|---------|-----------------------------|
| N | 10.28   | 10.11                       |

La sostanza analizzata, mescolata con quella ottenuta per bromurazione dell'azossibenzolo, ha per punto di fusione 73°. È dunque identica con essa.

Il prodotto di punto di fusione 92°, disciolto in acido acetico ed ad-  
dizionato con alcune gocce di bromo, viene lasciato a sè per sei ore. La  
soluzione, decolorata con bisolfito e diluita con eccesso di acqua, da cristalli  
che fondono esattamente come il prodotto di partenza. Neppure scaldando  
più volte il prodotto medesimo a 200°, lasciando raffreddare e ripetendo il  
punto di fusione, si ebbe variazione. Queste esperienze mostrano che il pro-  
dotto non si trasforma nel suo isomero con punto di fusione: 73°.

4. *Riduzione del β-parabromoazossibenzolo a parabromoazobenzolo.* —  
Il composto è ridotto con amalgama di alluminio, quindi ossidato con ossido  
giallo di mercurio, come abbiamo già descritto, e si ottiene il parabromo-  
azobenzolo, che fonde a 89°. La mescolanza del composto così ottenuto col  
parabromoazobenzolo di partenza, fonde pure a 89°.

In tal modo restano quindi realizzati i passaggi:



La trasformazione della forma α nella forma β è quindi possibile; essa,  
però, non si può fare direttamente, ma soltanto passando per l'azocomposto.

5. *Bromurazione del β-parabromoazossibenzolo.* — Sopra una piccola  
quantità del composto si versa una molecola di bromo in lieve eccesso. Il  
prodotto, ripreso con acqua e lavato con bisolfito sodico, viene cristallizzato  
da alcool, ove è poco solubile. Fonde a 168-169° ed è parabromoazossi-  
benzolo identico a quello già noto.

Gr. 0,1913 di sostanza danno cc. 12.6 di azoto a 11° e 764 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O Br <sub>2</sub> |
|---|---------|-------------------------------------------------------------------------------|
| N | 7.96    | 7.87                                                                          |

6. *Azione del bromo sul paranitroazobenzolo* (paranitroparabromoazo-  
benzolo). — Il bromo non agisce sul paranitroazobenzolo sciolto in acido  
acetico, neppure per azione della luce solare. Si aggiunge allora direttamente  
eccesso di bromo al composto, in presenza di tracce di iodio, e si lascia  
a sè per un'ora e mezzo circa. Lavato con acqua e tolto il bromo con bi-  
solfito sodico, si ottiene il prodotto da benzolo, in cristalli rosso-scuro, che  
fondono a 203°.

Gr. 0,1490 di sostanza danno cc. 17.5 di azoto a 14° e 753 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br |
|---|---------|-------------------------------------------------------------------------------|
| N | 13.84   | 13.73                                                                         |

7. *Azione dell'acido nitrico sul parabromoazobenzolo* (paranitroparabromoazobenzolo). — Gr. 2 di parabromoazobenzolo vengono sciolti in cc. 20 di acido nitrico di densità 1.45. Dalla soluzione limpida cristallizza presto un prodotto. Dopo un quarto d'ora viene addizionata acqua, ed il composto si purifica cristallizzando molte volte da acido acetico ed infine da benzolo. Cristalli rosso scuri, che hanno i caratteri del precedente.

Gr. 0,1645 di sostanza danno cc. 18.8 a 12° e 760 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_3O_2Br$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 13.69   | 13.73                             |

Questa sostanza, mescolata con quella avuta per bromurazione del paranitroazobenzolo, fonde alla stessa temperatura. In questo modo è più difficile arrivare ad un prodotto puro, molto probabilmente perchè, in seguito alla azione ossidante dell'acido nitrico, si forma contemporaneamente l'azossicomposto, forse isomorfo.

8. *Azione dell'acqua ossigenata sul paranitroparabromoazobenzolo* ( $\alpha$ -paranitroparabromoazossibenzolo). — Alla soluzione in acido acetico glaciale viene aggiunto peridrol in eccesso. La soluzione, mantenuta per una giornata verso 100° per tenere sciolto il composto, assume lentamente un color giallo chiaro. Precipitato e lavato con acqua e cristallizzato da alcool, il composto fonde a 194°.

Gr. 0,1809 di sostanza danno cc. 19.8 di azoto a 12°5 e 765 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_3O_2Br$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 13.17   | 13.05                             |

9. *Azione del bromo sul  $\beta$ -paranitroazossibenzolo*. — Una piccola quantità di composto finamente polverizzato si tratta con eccesso di bromo, in presenza di qualche cristallino di iodio. La reazione viene accelerata, scaldando leggermente a bagnomaria. Dopo eliminazione della maggior parte del bromo, il prodotto, lavato con soluzione di bisolfito sodico ed acqua, viene ripreso con alcool caldo, nel quale una parte rimane indisciolta. Separata per decantazione e sciolta in molto alcool bollente, questa porzione di prodotto cristallizza in prismi minutissimi, giallo chiari che fondono a 203°.

Gr. 0,1741 di sostanza danno cc. 19.3 di azoto a 14° e 750 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_3O_2Br$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 13.01   | 13.05                             |

10. *Azione dell'acido nitrico sul  $\beta$ -parabromoazossibenzolo* ( $\alpha$ -paranitroparabromoazossibenzolo). — Il composto, sciolto in acido nitrico di densità 1.45 da un prodotto che, purificato da alcool, ove è poco solubile, fonde a 194°.

Gr. 0,1436 di sostanza danno cc. 15.6 a 11° e 762 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_2Br$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 13.09   | 13.05                             |

Mescolato col prodotto avuto per azione di acqua ossigenata sul paranitro-parabromoazobenzolo, fonde pure alla stessa temperatura, ed è perciò identico a quello.

11. *Formazione di parabibromoazobenzolo e sua ossidazione con acqua ossigenata.* — Sul parabromoazobenzolo si versa bromo in eccesso. Il prodotto, lavato con acqua e con soluzione di acido solforoso, cristallizza bene da benzolo bollente. I suoi cristalli, di colore giallo-arancio scuro, fondono a 204°.

Gr. 0,2029 di sostanza danno cc. 14.4 di azoto a 9° e 761 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2Br_2$ |
|---|---------|----------------------------------|
| N | 8.60    | 8.24                             |

Il parabibromoazobenzolo così avuto, viene disciolto in acido acetico glaciale; a tale soluzione si aggiunge peridrol in eccesso. Mantenuta la soluzione per dodici ore circa, verso 100°, fino a che il colore dal rosso passa al giallo-chiaro, per aggiunta di acqua si separa un prodotto che, cristallizzato da alcool, fonde a 168-169°.

Gr. 0,1943 di sostanza danno cc. 12.8 di azoto a 11° e 767 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2OBr_2$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 7.99    | 7.87                              |

Questo prodotto è identico quindi col derivato avuto bromurando il  $\beta$ -parabromoazossibenzolo.

12. *Azione dell'acido nitrico sull' $\alpha$ -parabromoazossibenzolo.* A gr. 0,5 del prodotto vengono aggiunti cc. 5 di acido nitrico di densità 1.45. Il composto passa in soluzione per debole riscaldamento, e dopo breve tempo, si separa il derivato. Ripreso con acqua, filtrato e cristallizzato da alcool, il composto fonde a 99°.

Gr. 0,1858 di sostanza danno cc. 19.7 di azoto a 11° e 764 mm.

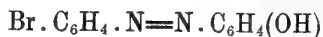
In 100 parti

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_2Br$ |
|---|---------|-----------------------------------|
| N | 12.81   | 13.05                             |

Molto probabilmente, in questo derivato il bromo ed il residuo nitrico si trovano in uno stesso anello benzolico.

13. *Azione dell'acido solforico concentrato sull' $\alpha$ -parabromoazossibenzolo (parabromoossiazobenzolo).* — Gr. 3 del composto vengono disciolti in

20 cc. di acido solforico concentrato e riscaldati a bagnomaria per circa un'ora. Si versa allora in acqua ed il prodotto che si separa viene seccato e ricristallizzato da benzolo bollente. Si ottiene una sostanza giallo-bruna, cristallina, che fonde a 157°, solubile negli alcali e che è identica al parabromoossiazobenzolo:



già noto.

Gr. 0,0843 di sostanza danno cc. 7 di azoto a 8° e 769 mm.

In 100 parti:

|   | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{OBr}$ |
|---|---------|-------------------------------------------------------------|
| N | 10.21   | 10.11                                                       |

Il benzolo da cui venne separata la sostanza, concentrato fortemente, lascia una massa cristallina rossa, costituita da parabromoazobenzolo, che rappresenta la maggior parte del prodotto. La reazione è quindi poco netta e fornisce scarso rendimento.

**Fisica-matematica.** — *Sulla risoluzione delle equazioni integro-differenziali dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti in superficie.* Nota del CORRISP. G. LAURICELLA.

Il prof. Volterra, in una serie di Note inserite in questi Rendiconti, ha istituita la teoria matematica generale della fisica ereditaria, studiando sistematicamente le equazioni integro-differenziali, dalle quali essa può farsi dipendere, mediante una nuova analisi, avente origine dal concetto del passaggio al limite, in base al quale egli aveva già da molti anni fondata la teoria delle funzioni di linea e successivamente quella delle equazioni integrali. Uno dei problemi di fisica-ereditaria, particolarmente considerato dal Volterra, è quello dell'equilibrio dei corpi elastici, relativamente al quale egli ha generalizzato le classiche teorie di Betti e di Somigliana, illustrando i risultati generali ottenuti con lo studio della deformazione di una sfera elastica isotropa per dati spostamenti in superficie e per date tensioni pure in superficie.

In alcune mie Note di questi Rendiconti, i cui risultati furono poi raccolti in una Memoria del Nuovo Cimento <sup>(1)</sup> risolvetti i problemi interno ed esterno dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti in superficie e per altri dati analoghi alle tensioni, applicando la teoria delle equazioni integrali di Fredholm. La prima difficoltà, che si incontra nell'applicare questa teoria ai problemi di elasticità, consiste nel fatto che i

<sup>(1)</sup> Serie V, vol. XIII, 1907 (*Alcune applicazioni della teoria delle equazioni funzionali alla fisica-matematica*).

nuclei del sistema di equazioni integrali, tratto dalle formole di Somigliana, hanno delle singolarità tali che i risultati di Fredholm non possono essere applicati; e nelle mie citate Note, come nella mia detta Memoria, essa è superata mediante l'introduzione del concetto di pseudo-tensione <sup>(1)</sup>. Qualora si vogliano risolvere con metodo analogo i problemi di equilibrio elastico nel caso ereditario, se si ricorre ai doppi strati generali, contenuti nelle formole del Volterra, generalizzazione di quelle del Somigliana, la detta difficoltà si presenta ancora, aggravata dalle condizioni di ereditarietà; però essa può similmente essere superata, mediante una conveniente generalizzazione del concetto di pseudo-tensione, la quale richiede la risoluzione di un'equazione integrale di 1<sup>a</sup> specie di Volterra.

Bisogna avvertire che le equazioni integrali, che in questo modo si hanno per la risoluzione dei problemi di equilibrio nel caso ereditario, non sono più del tipo di quelle studiate da Fredholm; ma sono di natura più complessa; però possono facilmente ricondursi al detto tipo mediante artifici assai semplici, che saranno qui spiegati.

Per brevità nella presente Nota sarà considerato il solo problema dell'equilibrio di un corpo elastico isotropo finito per dati spostamenti in superficie nel caso ereditario, e saranno omissi gli altri problemi analoghi che potrebbero essere similmente risolti. Per la medesima ragione mi varrò qui dei risultati e delle notazioni contenute nelle due Note del prof. Volterra: *Sulle equazioni integro-differenziali della teoria dell'elasticità* <sup>(2)</sup>; *Equazioni integro-differenziali dell'elasticità nel caso della isotropia* <sup>(3)</sup>, che indicherò rispettivamente con Nota I e Nota II, e dei risultati e delle notazioni contenute nella mia citata Memoria; inoltre in qualche punto le dimostrazioni, che non presentano difficoltà, saranno risparmiate, e qualche volta i teoremi stessi non saranno enunciati.

1. Le equazioni indefinite tra le componenti  $u, v, w$  della deformazione di un solido elastico isotropo nel caso ereditario e nel caso in cui le forze di massa (come si può sempre supporre senza togliere nulla alla generalità) sono nulle, si possono scrivere <sup>(4)</sup>:

<sup>(1)</sup> Effettivamente l'introduzione delle pseudo-tensioni non è necessaria per vincere questa difficoltà; infatti i doppi strati corrispondenti alle pseudo-tensioni erano stati da me scritti per applicare il metodo di Neumann, indipendentemente dal concetto di pseudo-tensione, nella mia tesi di abilitazione *Equilibrio dei corpi elastici isotropi* (Cap. IV, § 1; Annali della R. Scuola Normale Superiore di Pisa, 1894). Il concetto di pseudo-tensione invece è necessario per discutere in modo esauriente le equazioni integrali relative al problema che si vuole risolvere. Analoga osservazione può ripetersi nel caso ereditario.

<sup>(2)</sup> Rendiconti dei Lincei, vol. XVIII, 2<sup>o</sup> sem., 1909, fasc. 9.

<sup>(3)</sup> Ibid., fasc. 12.

<sup>(4)</sup> Ibid., form. (3).

$$(1) \left\{ \begin{aligned} & \Delta^2 u(t) + k \frac{\partial \theta(t)}{\partial x} + \\ & + \int_{t_0}^t \left[ \psi(t, \tau) \cdot \Delta^2 u(\tau) + \{\varphi(t, \tau) + \psi(t, \tau)\} \frac{\partial \theta(\tau)}{\partial x} \right] d\tau = 0, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

Sia  $i$  una costante finita qualsiasi; e sia  $j(t, \tau)$  una funzione qualsiasi della medesima natura delle funzioni  $\varphi(t, \tau)$ ,  $\psi(t, \tau)$ . Posto:

$$(2) \left\{ \begin{aligned} X_{\sigma, i, j} &= \frac{du(t)}{dn} + k\theta(t) \cos \widehat{nx} + \\ & + i \left( \frac{\partial v(t)}{\partial x} \cos \widehat{ny} + \frac{\partial w(t)}{\partial x} \cos \widehat{nz} - \frac{\partial v(t)}{\partial y} \cos \widehat{nx} - \frac{\partial w(t)}{\partial z} \cos \widehat{nx} \right) + \\ & + \int_{t_0}^t \left\{ \psi(t, \tau) \frac{du(\tau)}{dn} + (\varphi + \psi) \theta(\tau) \cos \widehat{nx} + \right. \\ & \left. + j(t, \tau) \left( \frac{\partial v(\tau)}{\partial x} \cos \widehat{ny} + \frac{\partial w(\tau)}{\partial x} \cos \widehat{nz} - \dots \right) \right\} d\tau, \\ Y_{\sigma, i, j} &= \dots \dots \dots \\ Z_{\sigma, i, j} &= \dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

si ha dalle (1), integrando per parti,

$$(3) \left\{ \begin{aligned} 0 &= \int_S \Sigma u(t) \left\{ \Delta^2 u(t) + k \frac{\partial \theta(t)}{\partial x} + \right. \\ & + \int_{t_0}^t \left[ \psi(t, \tau) \cdot \Delta^2 u(\tau) + \{\varphi + \psi\} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] d\tau \left. \right\} dS = \\ &= \int_S \Sigma u \left\{ \Delta^2 u(t) + k \frac{\partial \theta}{\partial x} + i \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} - \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x} - \frac{\partial^2 w}{\partial z \partial x} \right) + \right. \\ & + \int_{t_0}^t \left[ \psi(t, \tau) \cdot \Delta^2 u(\tau) + (\varphi + \psi) \frac{\partial \theta}{\partial x} + \right. \\ & \left. + j(t, \tau) \left( \frac{\partial^2 v(\tau)}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} - \dots \right) \right] d\tau \left. \right\} dS = \\ &= - \int_S \left\{ \Delta u(t) + \Delta v + \Delta w + k\theta^2 + \right. \\ & + 2i \left( \frac{\partial u(t)}{\partial y} \frac{\partial v(t)}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial z} \frac{\partial u}{\partial x} \right) \left. \right\} dS + \\ & - \int_{t_0}^t d\tau \int_S \left\{ \psi(t, \tau) [\Delta(u(\tau), u(t)) + \Delta(v(\tau), v(t)) + \Delta(w(\tau), w(t))] + \right. \\ & + (\varphi + \psi) \theta(\tau) \theta(t) + j(t, \tau) \left( \frac{\partial u(t)}{\partial y} \frac{\partial v(\tau)}{\partial x} + \dots + \frac{\partial u(\tau)}{\partial y} \frac{\partial v(t)}{\partial x} + \dots - \right. \\ & \left. \left. - \frac{\partial u(t)}{\partial x} \frac{\partial v(\tau)}{\partial y} - \dots - \frac{\partial u(\tau)}{\partial x} \frac{\partial v(t)}{\partial y} - \dots \right) \right\} dS + \\ & - \int_{\sigma} \Sigma u(t) \cdot X_{\sigma, i, j} d\sigma. \end{aligned} \right.$$

Insieme alle equazioni (1) è utile considerare le equazioni aggiunte (1)', che per brevità non scriveremo, e insieme alle (2), che chiameremo *componenti delle tensioni generali ereditarie*, converrà pure considerare le *componenti aggiunte*, che senza qui scrivere esplicitamente, indicheremo con  $X'_{\sigma,i,j}$ ,  $Y'_{\sigma,i,j}$ ,  $Z'_{\sigma,i,j}$ .

2. Le espressioni:

$$(4) \quad u' = \alpha \frac{1}{r} + \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\partial^2 r}{\partial x^2}, \quad v' = \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial y}, \quad w' = \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial z},$$

dove  $\alpha$  e  $\beta$  sono legate dalla condizione integrale:

$$(5) \quad (1 + h) \beta(T, t) + \int_t^T [\varphi(\tau, t) + 2\psi(\tau, t)] \beta(T, \tau) d\tau + h\alpha(T, t) + \int_t^T [\varphi(\tau, t) + \psi(\tau, t)] \alpha(T, \tau) d\tau = 0,$$

formano (1) una soluzione delle equazioni (1)'; e se, oltre alle posizioni contenute nella Nota II (§ 10) del prof. Volterra, facciamo le altre analoghe:

$$(6) \quad P(T, t) = i\beta(T, t) + \int_t^T j(\tau, t) \beta(T, \tau) d\tau,$$

$$(7) \quad Q(T, t) = i\alpha(T, t) + \int_t^T j(\tau, t) \alpha(T, \tau) d\tau,$$

si avrà, per le componenti aggiunte delle tensioni generali ereditarie corrispondenti alle (4).

$$(2)' \left\{ \begin{aligned} X'_{\sigma,i,j} &= \frac{d \frac{1}{r}}{dn} + \frac{N(T, t) + P(T, t)}{2} \left\{ 1 - 3 \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 \right\} \frac{d \frac{1}{r}}{dn}, \\ Y'_{\sigma,i,j} &= \left( \frac{N + P}{2} + Q \right) \left( \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} \cos \widehat{nx} - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos \widehat{ny} \right) + \\ &\quad - 3 \frac{N + P}{2} \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial y} \frac{d \frac{1}{r}}{dn}, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

3. Tra le soluzioni  $u, v, w$  delle equazioni (1), le soluzioni  $u', v', w'$  delle equazioni aggiunte (1)', e le corrispondenti espressioni  $X_{\sigma,i,j}, Y_{\sigma,i,j}, \dots; X'_{\sigma,i,j}, \dots, \dots$  sussiste una formola di reciprocità, generalizzazione di quella di Betti, identica alla (1) della Nota I del prof. Volterra. Allora, isolando

(1) Volterra, Nota II, § 10.



il punto  $(\xi, \eta, \zeta)$  dell'interno del corpo elastico  $S$  ed applicando nel campo rimanente tale formola di reciprocità ad una soluzione qualsiasi della (1) e alle (4), si avrà, mediante artifici ben noti (1),

$$(8) \quad -4\pi u(\xi, \eta, \zeta, T) = \frac{d}{dT} \int_{t_0}^T dt \left\{ \int_{\sigma} \Sigma u' X_{\sigma, i, j} d\sigma - \int_{\sigma} \Sigma u X'_{\sigma, i, j} d\sigma \right\}.$$

Posto poi:

$$\varphi(t) = if(t) + \int_{t_0}^t j(t, \tau) f(\tau) d\tau = A_2 f,$$

si ricava (2):

$$\frac{d}{dT} \int_{t_0}^T P(T, t) F(t) dt = (A_2^{-1} - A_1^{-1}) A_2 F(T),$$

$$\frac{d}{dT} \int_{t_0}^T Q(T, t) F(t) dt = A_1^{-1} A_3 F(T);$$

e quindi (3):

$$(8') \quad \left\{ \begin{aligned} & -4\pi u(\xi, \eta, \zeta, t) = \int_{\sigma} \left\{ \frac{1}{r} A_1^{-1} X_{\sigma, i, j} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} (A_2^{-1} - A_1^{-1}) X_{\sigma, i, j} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial y} (A_2^{-1} - A_1^{-1}) Y_{\sigma, i, j} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial z} (A_2^{-1} - A_1^{-1}) Z_{\sigma, i, j} \right\} d\sigma + \\ & - \int_{\sigma} \left\{ \frac{d}{dn} \frac{1}{r} u + \frac{1}{2} \left\{ 1 - 3 \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 \right\} \frac{d}{dn} \frac{1}{r} (A_2^{-1} A_1 + A_2^{-1} A_3 - A_1^{-1} A_3 - 1) u + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{r} \cos \widehat{nx} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \cos \widehat{ny} \right) (A_2^{-1} A_1 + A_2^{-1} A_3 + A_1^{-1} A_3 - 1) v + \right. \\ & \quad \left. - \frac{3}{2} \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial y} \frac{d}{dn} \frac{1}{r} (A_2^{-1} A_1 + A_2^{-1} A_3 - A_1^{-1} A_3 - 1) v + \dots \right\} d\sigma. \end{aligned} \right.$$

4. Si determini la funzione  $j(\tau, t)$  in modo che sia soddisfatta la condizione:

$$(9) \quad \frac{N + P}{2} + Q = 0,$$

ossia in modo che sia soddisfatta l'equazione integrale:

$$(9') \quad \beta(T, t) + i \{ 2\alpha(T, t) + \beta(T, t) \} + \int_t^T \psi(\tau, t) \beta(T, \tau) d\tau + \\ + \int_t^T j(\tau, t) \{ 2\alpha(T, \tau) + \beta(T, \tau) \} d\tau = 0.$$

(1) Volterra, Nota II, § 10.

(2) Volterra, Nota II, § 11.

(3) Volterra, Nota II, § 12.

Poichè, come risulta dalla (5) e dalla (15) contenuta nella Nota II del Volterra,

$$\alpha(t, t) = 1, \quad \beta(t, t) = -\frac{k}{1+k}, \quad 2\alpha(t, t) + \beta(t, t) = \frac{2+k}{1+k},$$

supposto:

$$(10) \quad i = \frac{k}{2+k},$$

risulta dalla teoria delle equazioni integrali di 1ª specie di Volterra (1) che per  $k \geq -\frac{2}{3}$  si può certamente assegnare un limite superiore finito dei valori di  $j(\tau, t)$ .

Distingueremo il caso relativo alle ipotesi (9), (10), chiamandolo delle *pseudo tensioni ereditarie*.

In questo caso, valendosi di trasformazioni identiche a quelle contenute nei §§ 7 e 8 al Cap. I della mia citata Memoria e seguendo il procedimento tenuto dal prof. Volterra al § 3 della sua Nota: *Sulle equazioni integro-differenziali* (2), si ottengono alcuni teoremi di unicità, analoghi a quelli contenuti nei §§ 7, 8 e 9 della mia citata Memoria. Ci limiteremo qui ad enunciare solo il seguente:

*u, v, w siano integrali delle equazioni (1) nel campo S, tali che valga per essi la formola di integrazione per parti (3), e tali ancora che per un certo intervallo di tempo si abbia:*

$$\text{(nei punti di } \sigma) \quad u = v = w = 0,$$

*si avrà per  $k \geq -\frac{2}{3}$  e per tutto l'intervallo di tempo:*

$$\text{(nei punti di S)} \quad u = v = w = 0.$$

5. Osserviamo che nel caso delle pseudo-tensioni ereditarie, in virtù della (9'), si ha, qualunque sia la funzione F(T),

$$(A_2^{-1}A_1 + A_2^{-1}A_3 + A_1^{-1}A_3 - 1) F(T) = 0,$$

$$(A_2^{-1}A_1 + A_2^{-1}A_3 - A_1^{-1}A_3 - 1) F(T) = -2 A_1^{-1}A_3 F(T); \quad (11)$$

e così, posto:

$$(11) \quad L_{\sigma}' = \left\{ 1 - 3 \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 \right\} \frac{d}{dn} \frac{1}{r}, \quad M_{\sigma}' = -3 \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial y} \frac{d}{dn} \frac{1}{r},$$

$$N_{\sigma}' = -3 \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial z} \frac{d}{dn} \frac{1}{r},$$

(1) Annali di Matematica, t. XXV, serie II, pag. 153, § 11 (anno 1897).

(2) Rendiconti dei Lincei, vol. XVIII, serie 5ª, 1º sem., fasc. 4.

il secondo integrale al secondo membro della formola (8') diviene in questo caso:

$$\int_{\sigma} \left\{ \frac{d}{dn} u - \Sigma L_{\sigma'} A_1^{-1} A_3 u \right\} d\sigma.$$

Ciò premesso, si considerino le tre espressioni (*pseudo-doppi strati elastici ereditari*):

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} U(\xi, \eta, \zeta, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \left\{ \frac{d}{dn} u(t) - \Sigma L_{\sigma'} A_1^{-1} A_3 u \right\} d\sigma, \\ V(\xi, \eta, \zeta, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \left\{ \frac{d}{dn} v(t) - \Sigma L_{\sigma''} A_1^{-1} A_3 v \right\} d\sigma, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

dove  $L_{\sigma''}, \dots, L_{\sigma'''}, \dots$  sono le espressioni analoghe alle (11), e dove  $u(t), v(t), w(t)$  sono funzioni finite e continue dei punti di  $\sigma$  e del tempo  $t$ , date ad arbitrio. Le espressioni (12) formano una soluzione delle equazioni (1) in tutto il campo S; e se si considera sulla superficie  $\sigma$  un sistema di coordinate curvilinee  $\alpha, \beta$ ; e se si indicano con  $U(\alpha', \beta', t), V(\alpha', \beta', t), W(\alpha', \beta', t)$  rispettivamente ciò che divengono le (12), quando il punto  $P \equiv (\xi, \eta, \zeta)$  coincide col punto  $P' \equiv (\alpha', \beta')$  di  $\sigma$ , avremo, ripetendo i ragionamenti contenuti nel § 7 (Cap. II) della mia citata Memoria,

se il punto  $P \equiv (\xi, \eta, \zeta)$  si avvicina indefinitamente al punto  $P' \equiv (\alpha', \beta')$  di  $\sigma$ , mantenendosi sempre nell'interno del campo finito S, varranno le formole:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \lim_{P=P'} U(\xi, \eta, \zeta, t) &= u(\alpha', \beta', t) + U(\alpha', \beta', t), \\ &\dots \dots \dots \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

per qualunque valore del tempo  $t$ .

Altri risultati analoghi si hanno, come estensione dei noti teoremi sui doppi strati e sugli strati semplici (cfr. mia cit. Memoria, §§ 7, 8, 9, 10 del Cap. II), che ci risparmiamo di enunciare.

Tutti i risultati fin qui considerati relativamente al sistema di equazioni integro-differenziali (1) possono ripetersi, con le dovute modificazioni, per il sistema aggiunto (1').

6. Per la determinazione di una soluzione  $u, v, w$  delle equazioni (1), nel campo S corrispondente a dati valori di queste funzioni nei punti di

$\sigma$  durante un certo intervallo di tempo, osserviamo anzitutto che nel caso delle pseudo-tensioni ereditarie si ha, qualunque sia la funzione  $F(t)$ ,

$$\begin{aligned} -A_1^{-1}A_3 F(t) &= -iF(t) + \int_{t_0}^t H(t, \tau) F(\tau) d\tau = \\ &= -\frac{k}{2+k} F(t) + \int_{t_0}^t H(t, \tau) F(\tau) d\tau \end{aligned}$$

con  $H(t, \tau)$  funzione finita e continua dipendente da  $\varphi(t, \tau)$  e  $\psi(t, \tau)$ .

Indichiamo poi con  $r'$  e con  $L'(\alpha, \beta; \alpha', \beta')$ ,  $M'(\alpha, \beta; \alpha', \beta')$ ,  $N'(\alpha, \beta; \alpha', \beta')$  ciò che divengono rispettivamente  $r$  e le espressioni (11), quando il punto  $(x, y, z)$  coincide col punto  $(\alpha, \beta)$  di  $\sigma$  ed il punto  $P \equiv (\xi, \eta, \zeta)$  col punto  $P' \equiv (\alpha', \beta')$ ; e poniamo:

$$\begin{aligned} X_{\sigma'}(\alpha, \beta; \alpha', \beta') &= \frac{d}{dn} \frac{1}{r'} - \frac{k}{2+k} L'(\alpha, \beta; \alpha', \beta'), \\ Y_{\sigma'}(\alpha, \beta; \alpha', \beta') &= -\frac{k}{2+k} M'(\alpha, \beta; \alpha', \beta'), \dots \end{aligned}$$

Risulterà:

$$\begin{aligned} U(\alpha', \beta', t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X_{\sigma'}(\alpha, \beta; \alpha', \beta') u \cdot d\sigma + \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_{t_0}^t H(t, \tau) d\tau \int_{\sigma} \Sigma L'(\alpha, \beta; \alpha', \beta') u(\tau) d\sigma; \end{aligned}$$

e similmente, mediante notazioni analoghe, si avrà:

$$\begin{aligned} V(\alpha', \beta', t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X_{\sigma''}(\alpha, \beta; \alpha', \beta') u \cdot d\sigma + \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_{t_0}^t H(t, \tau) d\tau \int_{\sigma} \Sigma L''(\alpha, \beta; \alpha', \beta') u(\tau) d\sigma, \end{aligned}$$

$$W(\alpha', \beta', t) = \dots$$

Ciò premesso, si consideri il sistema di equazioni integrali:

$$(14) \left\{ \begin{aligned} &\varphi(\alpha', \beta', t) + \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X_{\sigma'}(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \varphi(\alpha, \beta, t) d\sigma + \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_{t_0}^t H(t, \tau) d\tau \int_{\sigma} \Sigma L'(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \varphi(\alpha, \beta, \tau) d\sigma = u(\alpha', \beta', t), \\ &\psi(\alpha', \beta', t) + \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma} \Sigma X_{\sigma''}(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \varphi(\alpha, \beta, t) d\sigma + \\ &+ \frac{1}{2\pi} \int_{t_0}^t H(t, \tau) d\tau \int_{\sigma} \Sigma L''(\alpha, \beta; \alpha', \beta') \varphi(\alpha, \beta, \tau) d\sigma = v(\alpha', \beta', t), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$



sistema omogeneo corrispondente al sistema (16'), che è equivalente al sistema omogeneo corrispondente al sistema (14), ed il sistema omogeneo aggiunto. Introducendo gli strati elastici aggiunti e le corrispondenti pseudotensioni ereditarie, e valendosi di ragionamenti analoghi a quelli contenuti nel § 2 (Cap. IV) della mia citata Memoria, si dimostra che il sistema omogeneo aggiunto del sistema (14), e quindi ancora il sistema omogeneo aggiunto del sistema (16'), non ammettono per  $k \geq -\frac{2}{3}$  soluzione alcuna; allora neppure il sistema omogeneo corrispondente al sistema (16') ammette soluzione alcuna. Di qui si deduce, in virtù della teoria di Fredholm, che il sistema (16'), ossia il sistema (14) per  $k \geq \frac{2}{3}$  ammette una soluzione finita e continua  $\varphi(\alpha', \beta', t)$ ,  $\psi(\alpha', \beta', t)$ ,  $\chi(\alpha', \beta', t)$  ed una solamente.

Ciò premesso, è facile dimostrare <sup>(1)</sup>, valendosi del teorema sui doppi strati generali, enunciato al § 5, e delle equazioni (14), che il sistema di pseudo-doppi strati elastici ereditari aventi per densità le funzioni  $\varphi(\alpha', \beta', t)$ ,  $\psi(\alpha', \beta', t)$ ,  $\chi(\alpha', \beta', t)$ , risolve per  $k \geq -\frac{2}{3}$  il problema interno proposto.

*Fisica. — I conduttori a più periodi e la loro possibile applicazione nella pratica della telegrafia senza filo.* Nota del Corrisp. A. GARBASSO.

*Chimica fisica. — Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla.* Nota del Corrisp. A. PIUTTI.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

*Matematica. — Sul vantaggio che presenta un'estensione delle funzioni di Green.* Nota della Sig.<sup>na</sup> A. M. MOLINARI, presentata dal Corrisp. A. DI LEGGE.

Il metodo delle immagini di Lord Kelvin, lascia speditamente risolvere il problema della  $\Delta^2$  per un campo limitato da due piani paralleli; esso si presta, infatti, ad una facile determinazione della cosiddetta funzione di Green relativa a tale campo. Ma dobbiamo, purtroppo, osservare che, non ostante l'eleganza del metodo e la semplicità del risultato, noi non possiamo contentarcene, per la lentissima convergenza della serie che esprime la funzione di Green.

<sup>(1)</sup> Cfr. mia cit. Memoria, Cap. IV, § 3.

Il metodo di Fourier (sul quale ho in corso di stampa un lavoro negli Annali dell'Accademia Politecnica di Oporto) conduce, è vero, ad un risultato di più breve apparenza; e, forse, anche effettivamente più breve dal punto di vista pratico: ma il vantaggio non è tanto, quanto quello che può ricavarsi da un procedimento, già da un pezzo esistente, che ha servito ad applicare il metodo delle immagini a casi ai quali pareva inapplicabile.

Tale metodo è un'estensione naturale del metodo di Green.

Esso si trova esposto in una Memoria del dott. Luciano Orlando: *Sopra alcuni problemi di Fisica Matematica*, inserita negli Atti della R. Accademia di Messina del 1905.

Noi vogliamo qui brevemente farne cenno.

Se  $u(\xi, \eta, \zeta)$  e  $H(\xi, \eta, \zeta)$  rappresentano, in un campo  $S$  a tre dimensioni, due funzioni regolari, valgono tanto il teorema di Green

$$(1) \quad 4\pi u(x, y, z) = \int_{\sigma} \left( u \frac{d}{dn} \frac{1}{r} - \frac{1}{r} \frac{du}{dn} \right) d\sigma - \int_S \frac{1}{r} \Delta^2 u dS$$

quanto il lemma

$$(2) \quad 0 = \int_{\sigma} \left( u \frac{dH}{dn} - H \frac{du}{dn} \right) d\sigma + \int_S (u \Delta^2 H - H \Delta^2 u) dS,$$

intendendo per  $n$  la normale rivolta verso l'interno di  $S$ , e che gli integrali in  $dS$ ,  $d\sigma$  siano riferiti ad elementi che circondano  $A(\xi, \eta, \zeta)$  e, rispettivamente estesi a tutto  $S$  od a tutto  $\sigma$ .

Per sottrazione, si ricava

$$(3) \quad 4\pi u(x, y, z) = \int_{\sigma} \left[ u \left( \frac{d}{dn} \frac{1}{r} - \frac{dH}{dn} \right) - \frac{du}{dn} \left( \frac{1}{r} - H \right) \right] d\sigma - \int_S \left[ \left( \frac{1}{r} - H \right) \Delta^2 u + u \Delta^2 H \right] dS.$$

Supponiamo ora che della funzione  $u$  regolare in  $S$  sia noto

$\Delta^2 u$  in ogni punto del campo,

$u$  in ogni punto del contorno:

allora risulta incognita nell'espressione (3) la quantità

$$(4) \quad \int_{\sigma} \frac{du}{dn} \left( \frac{1}{r} - H \right) d\sigma + \int_S u \Delta^2 H dS$$

poichè incognite sono  $(u)_s \left( \frac{du}{dn} \right)_{\sigma}$ .

Se ora conosciamo una funzione  $H$  tale che nel secondo membro della (3) rimangano soltanto da determinarsi alcune *costanti*, allora diremo  $H$  *prima funzione ausiliare*.

Per esempio, se

$$\frac{1}{r} - H \quad \text{in ogni punto del contorno,}$$

$$\Delta^2 H \quad \text{in ogni punto del campo}$$

fossero polinomî nelle coordinate del polo  $A(x, y, z)$ , anche la grandezza (4) sarebbe un polinomio nelle coordinate del polo. I coefficienti (*costanti*) si potrebbero calcolare facendo successivamente tendere il polo verso altrettanti punti del contorno (ove  $u$  è nota).

La nostra ipotesi è più generale di quella di Green, poichè, posto al contorno

$$\left(\frac{1}{r} - H\right)_\sigma = 0,$$

e nel campo  $(\Delta^2 H)_s = 0$ ; la funzione regolare  $H$  diventa la funzione di Green.

Per un campo  $S$  limitato da due piani paralleli si determina facilmente la funzione di Green, cioè, dunque, la funzione ausiliare che verifica regolarmente la  $\Delta^2 = 0$  in ogni punto, e acquista in ogni punto del contorno un valore eguale a quello ivi acquistato dalla funzione  $\frac{1}{r}$  (che è invece discontinua nel polo).

Siano  $\zeta = h$ ,  $\zeta = -h$  i due rispettivi piani; sia  $A_0(x, y, z)$  un polo in  $S$ ,  $A_1$  il punto simmetrico di  $A_0$  rispetto a  $\sigma_1$ , e  $A'_1$  il punto simmetrico di  $A_0$  rispetto a  $\sigma_2$ ; diremo in generale  $A_{2i}$  il punto simmetrico di  $A_{2i-1}$  rispetto a  $\sigma_2$  (lasciando che  $i$  prenda i valori dei numeri naturali): e diremo  $A_{2i+1}$  il punto simmetrico di  $A_{2i}$  rispetto a  $\sigma_1$ .

In modo analogo  $A'_{2i+1}$ ,  $A'_{2i}$  saranno fra di loro simmetrici rispetto a  $\sigma_2$ , e  $A'_{2i-1}$ ,  $A'_{2i}$  rispetto al piano  $\sigma_1$ .

La distanza fra  $A_0$  ed un punto  $A$  di coordinate  $(\xi, \eta, \zeta)$  indichiamola con  $r$ ; poi con  $r_\nu, r'_\nu$  le rispettive distanze di  $A$  da  $A_\nu, A'_\nu$ ; cioè scriveremo

$$(5) \quad r_\nu^2 = (\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + [\xi + (-1)^\nu (2h\nu - z)]^2$$

$$(6) \quad r'_\nu{}^2 = (\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + [\xi - (-1)^\nu (2h\nu + z)]^2.$$

Ciò premesso, la serie

$$(7) \quad G_1 = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+1}}{r_\nu} + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+1}}{r'_\nu}$$



somma di due serie che, come è chiaro, convergono uniformemente in  $S$ , è la prima funzione di Green; noi la possiamo anche scrivere

$$(8) \quad G_1 = s_1 + s'_1,$$

avendo posto

$$s_1 = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_4} + \dots$$

$$s'_1 = \frac{1}{r'_1} - \frac{1}{r'_2} + \frac{1}{r'_3} - \frac{1}{r'_4} + \dots$$

Poichè le due serie  $s_1, s'_1$  sono perfettamente analoghe, ci basterà considerare la prima.

Supponiamo di voler ottenere l'approssimazione  $1/1000$  nella valutazione della serie  $G_1$ .

Si sa che i termini di  $s_1$  sono, in valore assoluto, decrescenti, hanno i segni alternati, e che l'errore è più piccolo del modulo del primo termine trascurato. Chiamandolo  $r_\nu$ , possiamo scrivere

$$(9) \quad r_\nu > 2h\nu,$$

cioè deve essere

$$2h\nu > 1000$$

Se ne ricava

$$(10) \quad \nu h > 500.$$

Per  $h = 1$  occorrerebbero, 500 termini della serie  $s_1$  per avere l'approssimazione di  $1/1000$  che non ne occorrono meno si dimostra molto facilmente con considerazioni analoghe a quelle che seguiranno.

Per ovviare all'inconveniente di dover sommare tanti termini per avere una approssimazione molto modesta, osserviamo che l'introduzione delle funzioni ausiliari, più generali delle funzioni di Green, lascia raggiungere, con maggior rapidità, un'approssimazione migliore.

Scriviamo

$$(11) \quad \left[ \frac{1}{r_1} - \left( \frac{1}{r_1} \right)_0 \right] - \left[ \frac{1}{r_2} - \left( \frac{1}{r_2} \right)_0 \right] - \left[ \frac{1}{r_3} - \left( \frac{1}{r_3} \right)_0 \right]$$

intendendo per  $(r_\nu)_0$  il valore di  $r_\nu$  in un polo ausiliare (per esempio a metà distanza fra i due piani); essa equivarrà per la convergenza a

$$\sum_\nu \frac{k}{(r_\nu)^2}.$$

Ma possiamo anche proseguire, adoperando, per esempio la serie

$$(12) \quad \sum_\nu \left\{ \frac{1}{r_\nu} - \left( \frac{1}{r_\nu} \right)_0 - z \left( \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r} \right)_0 - \dots - \frac{z^{n-1}}{\pi(n-1)} \left( \frac{\partial^{n-1}}{\partial z^{n-1}} \frac{1}{r_\nu} \right)_0 \right\}.$$

Osserviamo che il termine generale di questa serie rappresenta

$$(13) \quad \frac{z^n}{\pi(n)} \left( \frac{\partial^n \frac{1}{r}}{\partial z^n} \right)^m$$

dove  $m$  denota un opportuno punto intermedio: esso non supera dunque certamente, in valore assoluto, il valore

$$(14) \quad \frac{h^n}{(r_v)^{n+1}}$$

come si può vedere dalla formula

$$\left| \frac{\partial^n \frac{1}{r}}{\partial t^n} \right| \leq \frac{\pi(n)}{r^{n+1}},$$

che è la (6) del citato lavoro del dott. Orlando.

La formula (9) mostra allora che, se consideriamo la serie

$$(15) \quad \sum_v \frac{h^n}{(2hv)^{n+1}}$$

noi avremo considerato una serie maggiorante. L'integrale definito

$$\int_m^\infty \frac{h^n}{(2hx)^{n+1}} dx = \frac{n}{2^{n+1} h m^n}$$

serve (come è noto da un teorema generale di Cauchy) a dare un'idea dell'approssimazione del resto della serie (15).

È facile vedere con quanta rapidità si possa, disponendo opportunamente di  $m$ , o di  $n$ , o di  $m, n$  insieme, raggiungere la richiesta approssimazione.

Anche nel caso semplicissimo del semispazio, si può sostituire alla funzione di Green (rappresentata dall'inversa della distanza del punto mobile dal simmetrico del polo) una funzione ausiliare del tipo indicato dal termine che si trova nella formula (12).

Con ciò non si semplifica certamente la funzione di Green, che è semplicissima, essendo costituita da un termine solo, ma si rende più facilmente valutabile per approssimazione l'integrale sotto cui questa funzione verrà a figurare nella formula risolutiva, nel caso (frequentissimo) nel quale la valutazione di questo integrale non si possa fare esattamente.

**Astronomia.** — *La sincronizzazione elettrica ordinaria usata intermittenemente, per subordinare un pendolo oscillante secondo il tempo medio, ad uno oscillante secondo il tempo siderale.* Nota del dott. GUIDO HORN, presentata dal Corrisp. M. RAJNA.

Il problema della compensazione del pendolo, studiato e risolto in varie maniere negli ultimi 200 anni, dall'epoca di Harrison in poi, fu affrontato nell'anno 1847 anche dall'astronomo Faye (1), il quale pensò che collocando un orologio in quello strato della crosta terrestre (circa 25 metri sotto il suolo, per la latitudine ed il clima di Parigi), per il quale le variazioni di temperatura sono quasi nulle, sarebbe stata soppressa la causa principale degli andamenti irregolari. Per trasmettere poi all'osservatore il tempo dell'orologio, relegato a quella profondità, egli proponeva di servirsi (come sovente ancora si fa) d'un quadrante animato non già dal solito meccanismo d'orologeria, ma da un elettromagnete, congiunto con l'orologio sotterraneo in modo, che gli scatti dell'ancora e dell'indice dei secondi fossero sincroni alle oscillazioni del pendolo.

L'inconveniente presentato dal quadrante, che cessa di segnare il tempo quando s'arresti l'orologio motore, indusse il Foucault (2) a modificare il progetto del Faye: egli sostituì al quadrante vuoto un orologio completo il cui pendolo era munito alla sua estremità libera d'un'ancora di ferro dolce, che s'incontrava in due elettromagneti, fissati sulla cassa dell'orologio, a breve distanza dalle massime elongazioni dell'ancora. Congiungendo quindi gli elettromagneti con l'orologio principale in modo, che la corrente vi passasse nel momento in cui il pendolo principale raggiungeva le sue elongazioni massime, il pendolo secondario veniva ricondotto ogni secondo, se non vi si trovava già di per sè, nella posizione che avrebbe dovuto occupare, quando il suo andamento fosse stato identico a quello del pendolo principale.

L'utilità di questo sistema fu riconosciuta subito e dovunque; si ottiene la perfetta sincronizzazione con una corrente debolissima (15 m. amp.), anche quando l'orologio secondario sia di mediocre costruzione, e raggiunge lo scopo mirato da Foucault, d'assicurare all'osservatore l'ininterrotta segnalazione del tempo, pur quando s'arresti l'orologio principale. I diversi costruttori introdussero qualche variante sia nel numero che nella disposizione degli elettromagneti, ed il sistema fu applicato finora per sincronizzare pendoli che oscillano secondo il medesimo tempo.

(1) Comptes rendus d. s. de l'Acad. des Sciences, 1847, pag. 380.

(2) Comptes rendus, loc. cit.

Ma esso può servire anche per subordinare l'un l'altro due orologi i cui pendoli oscillino, l'uno secondo il tempo medio e l'altro secondo il tempo siderale, approfittando della circostanza che questi due pendoli si trovano contemporaneamente nella medesima fase d'oscillazione ogni  $6^m 6^s, 242$  di tempo siderale (ossia ogni  $6^m 5^s, 242$  di tempo medio); quindi facendo agire il congegno della sincronizzazione ordinaria non già ogni secondo, ma ogni  $6^m 6^s, 242$  di tempo siderale (per la durata di qualche secondo), l'andamento del pendolo di tempo medio sincronizzato sarà legato a quello del pendolo di tempo siderale sincronizzante.

Quest'intermittenza della corrente s'ottiene inserendo nel circuito della sincronizzazione ordinaria due ruote, ingrananti l'una nell'altra, la minore delle quali è imperniata nell'asse che porta l'indice dei secondi dell'orologio di tempo siderale ed è munita di 10 denti; la maggiore ne ha invece 61 e ruota intorno ad un asse indipendente, chiudendo ogni volta che compie una rotazione il circuito della sincronizzazione ordinaria, per la durata di 4 o 5 secondi.

Per ottenere tra due ruote dentate un rapporto uguale a  $6^m 6^s, 242$ , il numero dei denti dovrebbe essere troppo grande e sarebbe praticamente impossibile introdurre ruote di tali dimensioni nel meccanismo d'orologeria, mentre ruote di 61 e 10 denti che danno il rapporto  $6^m 6^s, 0$  sono di facile adattamento anche in un orologio di piccole dimensioni. La frazione di tempo che si trascura così è di  $0^s, 00066$ , essendo 366 secondi di tempo siderale uguali a  $365,00066$  di tempo medio. Il pendolo di tempo medio sarà quindi costretto ad oscillare, durante 366 secondi di tempo siderale, 365 volte, invece di  $365,00066$ ; esso ritarderà ogni 6 minuti circa:  $0^s, 00066$ , ossia in un giorno medio  $0^s, 156$  secondi di tempo medio, vale a dire: ammesso che la variazione diurna del pendolo di tempo siderale sincronizzante sia eguale a zero, il pendolo di tempo medio sincronizzato ritarderà giornalmente rispetto al tempo medio esatto:  $0^s, 156$  secondi.

Il sincronismo dei due pendoli ha luogo naturalmente durante un'unica oscillazione; nell'oscillazione successiva il pendolo di tempo siderale precede già l'altro di  $1/366$ : converrà quindi abbreviare al minimo tempo possibile l'azione della sincronizzazione ordinaria. Facendola agire, per es., per cinque secondi successivi, l'accelerazione provocata al quinto secondo dal pendolo di tempo siderale sarà appena d'un centesimo di secondo, praticamente inavvertibile.

L'esperienza ha dimostrato che la sincronizzazione ordinaria può rimanere esclusa per più di due ore senza che il pendolo sincronizzato muti il suo andamento, purchè questo, privato il pendolo della sincronizzazione, non ecceda i 15 secondi giornalieri; e si può a ragione prevedere che neanche l'esclusione della corrente per la durata di 6 minuti permetterà al pendolo sincronizzato di riacquistare la sua indipendenza.

Modificando convenientemente il rapporto tra i denti delle due ruote si potrà subordinare invece il pendolo di tempo siderale a quello di tempo medio; tuttavia il primo sistema sarà preferito, essendo il tempo siderale la conseguenza immediata della rotazione perfettamente uniforme della terra e perciò molto più agevole a determinarsi del tempo medio, non rappresentato dal movimento di nessun corpo celeste.

*Matematica.* — *Sopra alcune questioni riguardanti due fasci di curve dati in una superficie algebrica.* Nota del prof. M. PANNELLI, presentata dal Corrisp. G. CASTELNUOVO.

*Meccanica celeste.* — *Sulle orbite periodiche.* Nota di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

*Economia matematica.* — *Contributo alla teoria matematica della dinamica economica.* Nota del dott. L. AMOROSO, presentata dal Corrisp. M. PANTALEONI.

Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

*Fisica.* — *Sulla misura del calore specifico dei metalli a temperature elevate.* Nota di O. M. CORBINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

1. Ho avuto due volte l'occasione di riferire all'Accademia <sup>(1)</sup> su alcune proprietà dei filamenti molto sottili percorsi da correnti elettriche variabili.

Ebbi allora a dimostrare che alle oscillazioni periodiche della potenza elettrica consumata nel filo corrispondono variazioni periodiche nella sua temperatura, e quindi nella sua resistenza; le oscillazioni di temperatura si compiono con uno spostamento di fase rispetto a quelle della potenza; tale ritardo di fase, e la escursione massima, dipendono da alcune costanti caratteristiche del filo, in modo che la teoria esattamente prevede.

Le variazioni periodiche di resistenza, con pulsazione doppia di quella della f. e. m., creano un terzo armonico nella corrente che traversa il filo, e la teoria ne prevede l'ampiezza e la fase in funzione degli elementi sopra

<sup>(1)</sup> O. M. Corbino, Rend. Lincei, XIX, 1° sem., pag. 133, 1910; ibid. XX, 1° sem., pag. 222, 1911.

indicati. L'esperienza, eseguita con un particolare dispositivo delicatissimo atto all'esame col tubo di Braun del terzo armonico introdotto, diede il risultato previsto, e si potè dalle fotografie delle curve di Lissajous ottenute dedurre il valore di  $\frac{c}{\alpha}$ , cioè del rapporto tra la capacità calorifica e il coefficiente termico di variabilità della resistenza del filo, nei limiti in cui ne variava la temperatura.

L'esperienza mi aveva già dato la conferma di un'altra previsione della teoria, che cioè il filamento possiede un effetto parzialmente raddrizzatore sulla corrente alternata, e dà luogo perciò alla produzione di una componente di corrente continua, quando la f. e. m. agente non è puramente sinusoidale, ma contiene il secondo armonico.

Il risultato naturale di tutte queste ricerche doveva essere lo studio sistematico dei valori di  $\frac{c}{\alpha}$  per diversi filamenti, e a tutte le temperature possibili; quel rapporto rappresenta, come ebbi allora a notare, una costante fisica ben definita del corpo, indipendente dalla conoscenza così difficile della temperatura vera di esso; e precisamente esprime il rapporto tra la quantità di calore assorbita dal filo nel riscaldarsi e la corrispondente alterazione *relativa* della resistenza. Così si ottenne allora che alla temperatura di regime della lampada Osram occorrono circa 0,1 piccole calorie per scaldare di tanto ogni grammo della sua massa che la sua resistenza risulti variata di un millesimo. Un dato numerico di questo genere resta assolutamente incontrollabile, non esistendo altri metodi che permettano di ottenere indicazioni qualsiasi sulla capacità calorifica del filo a quelle temperature elevate. Ma ciò accresce l'interesse a estendere le ricerche, atta a fornirci dei dati inaccessibili per altra via. Purtroppo la ricerca col tubo Braun richiede un numero rilevante di lampade, con funzionamento a temperatura elevata; diminuendo la temperatura di funzionamento l'ampiezza del terzo armonico diviene invero troppo piccola per essere misurata; occorre inoltre che il filamento sia di estrema sottigliezza, qualora non si possa abbassare convenientemente la frequenza della corrente alternata.

2. Dopo una serie di tentativi in varie direzioni mi son fermato a un nuovo metodo che passo a descrivere, e che sembra il più adatto a una ricerca sistematica, perchè di sensibilità quasi illimitata, e di impiego agevole e sicuro, richiedendo solo una lampadina montata col filo in esame, e un ponte di Wheatstone.

Si considerano in questo metodo i processi termici che hanno luogo nel filamento quando trovandosi esso inserito, oltre a una resistenza zavorra  $R$ , in un circuito nel quale agisce la f. e. m.  $e$ , si opera una piccola e brusca diminuzione —  $\Delta R$  nella resistenza  $R$ .

La temperatura del filamento passa da  $T_0$  a  $T_0 + \Theta$ ; ma il passaggio non è istantaneo a causa della sua inerzia calorifica.

Indicando con  $\vartheta$  l'eccesso raggiunto al tempo  $t$  sulla temperatura iniziale  $T_0$ , con  $c$  la capacità calorifica (in unità meccaniche), con  $a$  il coefficiente di variazione della resistenza  $r_0$  con la temperatura, fra i limiti  $T_0$  e  $T_0 + \Theta$  e riferito a  $r_0$ , ed esprimendo infine con  $f(T)$  la quantità di energia emessa per unità di tempo alla temperatura attuale  $T = T_0 + \vartheta$ , si avrà:

$$(1) \quad f(T_0) = \frac{e^2}{(R + r_0)^2} r_0 = W$$

$$(2) \quad c \frac{d\vartheta}{dt} + f(T_0 + \vartheta) = \frac{e^2 r_0 (1 + a\vartheta)}{[R - \mathcal{A}R + r_0(1 + a\vartheta)]^2}.$$

Si noti che  $a$  denota, come si è detto, il coefficiente di variazione riferito alla resistenza  $r_0$  a  $T_0$ , e non alla resistenza allo zero centigrado. Il coefficiente  $a$ , che fu da me già adoperato nelle due Note citate, si identifica perciò col coefficiente termico *vero* considerato recentemente dal Pirani (<sup>1</sup>).

Il numero  $a\vartheta$  rappresenta così la variazione relativa al tempo  $t$  della resistenza iniziale  $r_0$ : essa sarà molto piccola se si suppone piccola  $\mathcal{A}R$ ; noi riterremo perciò trascurabili i termini di second'ordine in  $\frac{\mathcal{A}R}{R + r_0}$  e in  $a\vartheta$ . Si potrà allora scrivere:

$$c \frac{d\vartheta}{dt} + f(T_0 + \vartheta) = \frac{e^2}{(R + r_0)^2} \left[ 1 + 2 \frac{\mathcal{A}R - r_0 a\vartheta}{R + r_0} + a\vartheta \right].$$

Si sviluppi  $f(T_0 + \vartheta)$  in serie di Taylor limitandola al 2° termine; e si tenga presente la (1) nella quale  $W$  denota l'energia consumata nelle condizioni iniziali. Si avrà:

$$c \frac{d\vartheta}{dt} + \vartheta f'(T_0) = W \left( 1 - 2 \frac{r_0}{R + r_0} \right) a\vartheta + 2W \frac{\mathcal{A}R}{R + r_0}$$

o anche, ponendo

$$(3) \quad P = W \frac{r_0 - R}{r_0 + R} + \frac{1}{a} f'(T_0)$$

potremo scrivere

$$\frac{c}{a} \frac{d\vartheta}{dt} + P\vartheta = 2 \frac{W}{a} \frac{\mathcal{A}R}{r_0 + R}.$$

Questa relazione ci dice che la temperatura aumenta nel filamento, a partire da  $T_0$ , con la stessa legge con cui aumenta la corrente nel periodo variabile in un circuito induttivo di resistenza  $P$  e autoinduzione  $\frac{c}{a}$ .

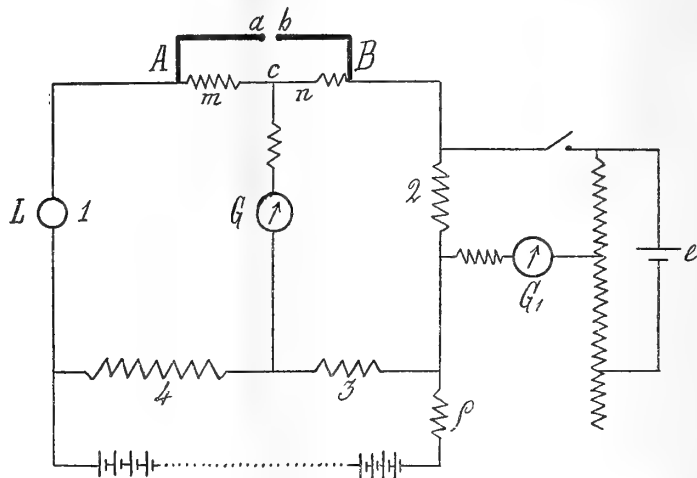
(<sup>1</sup>) Pirani v. M., Berichte der Deutsch. Physik. Gesell., XIII Jahrg., pag. 929, 1911.

E perciò, detto  $\Theta$  l'accrescimento totale di temperatura al di sopra della temperatura iniziale  $T_0$ , si avrà

$$(4) \quad \Theta = \Theta \left( 1 - e^{-\frac{P}{c/a} t} \right).$$

Si conserva cioè ancora in questo caso l'analogia tra le variazioni di temperatura del filamento e la corrente nei circuiti induttivi, analogia messa in luce nelle mie precedenti Note per il caso delle f. e. m. alternate.

3. Si supponga adesso che il filamento costituisca una delle branche di un ponte di Wheatstone, e che a un certo istante, mentre il ponte è in equilibrio, si faccia corto circuito tra i punti  $a$  e  $b$ , mettendo così fuori delle branche del ponte le resistenze  $m, n$ .



Si modificherà, allora, la resistenza complessiva del tratto 1, 2, e perciò muterà la temperatura e la resistenza del filamento  $L$ , poichè esso viene percorso da una corrente alquanto più intensa. Ma scegliendo opportunamente le resistenze  $m$  ed  $n$ , soppresse a destra e a sinistra di  $C$ , si può facilmente ottenere che malgrado la mutata resistenza di  $L$  si abbia ancora l'equilibrio *finale* nel ponte, poichè vengono anche mutate le resistenze totali dei rami 1 e 2. Si siano realizzate queste condizioni di duplice equilibrio *permanente* nel ponte; comunque, cioè, si trovi chiuso o aperto il corto circuito  $a b$ . La chiusura di  $a b$  modifica bruscamente la resistenza zavorra del circuito di cui fa parte la lampada, e modifica contemporaneamente le resistenze delle branche 1 e 2 del ponte; ma poichè il filamento non assume istantaneamente la nuova temperatura, per cui è regolato l'equilibrio, in tutto il breve tempo impiegato a raggiungerla il galvanometro sarà traversato da una corrente variabile, che comunicherà all'equipaggio un impulso temporaneo, come se una delle branche fosse provveduta di forte auto-induzione.



Si può facilmente calcolare la quantità di elettricità che traversa il galvanometro in questo periodo che precede il nuovo regime di equilibrio. Sia  $i_g$  l'intensità della corrente costante che traverserebbe il galvanometro per una data variazione  $\Delta r$  di resistenza nel ramo 1 del ponte, a tasto  $ab$  chiuso, e si ponga

$$i_g = k \Delta r.$$

L'alterazione  $\Delta r$  di resistenza nel ramo 1, rispetto al regime finale per cui è stabilito l'equilibrio con la chiusura di  $ab$ , è data da

$$\Delta r = r_0 a (\mathcal{F} - \Theta),$$

ove  $\mathcal{F}$  è espresso dalla (4).

Si avrà perciò nel galvanometro la corrente variabile

$$i_g = k r_0 a \Theta e^{-\frac{P}{c/a} t}$$

e perciò nell'intero periodo variabile il galvanometro sarà traversato dalla quantità di elettricità

$$q = \int_0^{\infty} i_g dt = k r_0 a \Theta \frac{c/a}{P}.$$

Si indichi con  $I$  la corrente permanente che si avrebbe al galvanometro per la variazione di resistenza finale  $r_0 a \Theta$  avvenuta nel filamento, qualora non la si fosse compensata col giuoco delle resistenze  $m, n$  a sinistra e a destra di  $C$ . Sarà

$$I = k r_0 a \Theta$$

e perciò

$$q = I \frac{c/a}{P}$$

da cui

$$\frac{c}{a} = P \frac{q}{I}.$$

La misura degli elementi  $P, q$  e  $I$  ci darà quindi, in modo semplicissimo, il valore cercato di  $\frac{c}{a}$ , ricavabile così intorno a una temperatura  $T_0$  qualsiasi. Si noti infine che in luogo del corto circuito assoluto, che sopprime le resistenze  $m, n$ , si può, attraverso al tasto  $ab$ , derivare un circuito di resistenza non nulla; al variare di questa si potranno produrre diverse variazioni, sempre piccole, nell'intensità della corrente che traversa la lampada, e quindi diverse variazioni finali  $\Theta$  della sua temperatura  $T_0$ .

4. *Misura di  $q$  e di  $I$ .* — Si può ricorrere all'unico galvanometro inserito nel ponte, purchè lo si sia tarato, *nelle condizioni attuali di smorzamento*, per le correnti e per le quantità di elettricità. Con ciò la misura di  $q$  non offre alcuna difficoltà, bastando solo regolare le resistenze  $m, n$  in modo che aprendo o chiudendo il tasto  $ab$  si abbia una deviazione brusca al galvanometro, ma questo ritorni subito a zero.

Per la misura di  $I$ , corrente permanente che si avrebbe nel galvanometro per la stessa variazione finale non compensata  $r_0, a \odot$  di resistenza nel ramo 1, ho proceduto nel modo seguente. Con un dispositivo potenziometrico connesso alla piccola resistenza 2 del ponte si equilibrava la tensione ai poli di 2, servendosi di una tensione derivata su un circuito percorso dalla corrente di una coppia di accumulatori  $e$ .

Il galvanometro  $G_1$  serviva a constatare la compensazione. Chiuso il tasto  $ab$  (fig. 1) aumentava un poco la corrente nel ramo 2, e il galvanometro  $G_1$  deviava fortemente; si inseriva allora una resistenza crescente  $\rho$ , nel circuito principale, regolandola in modo che il galvanometro  $G_1$  della compensazione tornasse a zero. In tal modo con la soppressione della resistenza  $\rho$ , a tasto  $ab$  chiuso, o con la chiusura del tasto  $ab$ , mentre la resistenza  $\rho$  è soppressa, si produceva l'identica variazione della corrente nella lampada; ma mentre la prima manovra perturbava l'equilibrio nel ponte *permanentemente*, la seconda lo perturbava solo nei primi istanti che seguono la chiusura del tasto  $ab$ . La prima deviazione permanente dava l'intensità  $I$  che compare nella formola, la seconda, impulsiva, dava invece la quantità  $q$ .

5. *Misura di  $P$ .* — Resta solo da misurare  $P$  per avere la grandezza cercata.

Abbiamo intanto per la (3)

$$P = W \frac{r_0 - R}{r_0 + R} + \frac{1}{a} \left( \frac{dW}{dT} \right)_{T_0} = W \frac{r_0 - R}{r_0 + R} + r_0 \frac{dW}{dr_0},$$

poichè

$$a = \frac{1}{r_0} \frac{dr_0}{dT}.$$

Supponiamo che a una variazione  $\Delta i$  della intensità della corrente nella lampada corrisponda la variazione permanente  $\Delta r_0$  della resistenza di questa. Sarà nelle prime condizioni di regime del filamento

$$W = i^2 r_0$$

e nelle successive

$$W + \Delta W = (i + \Delta i)^2 (r_0 + \Delta r_0).$$

Si ottiene così

$$r_0 \frac{\Delta W}{\Delta r_0} = W \left( 1 + 2 \frac{\Delta i/i}{\Delta r_0/r_0} \right)$$

e quindi

$$P = 2W \left[ \frac{r_0}{r_0 + R} + \frac{\Delta i/i}{\Delta r_0/r_0} \right].$$

E si riconosce subito che la disposizione sperimentale adottata fornisce tosto tutti gli elementi che occorrono per la misura di  $P$ , *in perfetta indipendenza dalla legge sconosciuta con cui il filamento perde energia alle varie temperature*. E infatti, mantenendo chiuso il tasto  $ab$ , basterà inserire ed escludere, successivamente, una resistenza  $q$  nel circuito principale, e misurare col sistema compensatore derivato su 2 la variazione relativa  $\Delta i/i$  della intensità, e col ponte la variazione relativa corrispondente della resistenza  $\Delta r_0/r_0$  nel ramo della lampada. Quanto a  $W$  essa risulta immediatamente determinata, solo che si inserisca nel ramo 1 della lampada un buon amperometro.

6. *Condizioni sperimentali*. — Descriverò le condizioni quali sono state da me disposte per lo studio di una lampadina Osram da 32 candele e 105 volt.

La batteria è costituita da 50 accumulatori; si prende cura che altre correnti non ne siano distratte nel tempo della misura, poichè si manifesta uno squilibrio nel ponte a ogni variazione anche lieve della tensione.

Le branche 2, 3, 4 (fig. 1) hanno il valore rispettivamente di 4, 3900, 50 ohm. La branca 3 è variabile per decimi di ohm, ed è quella che si manovra per raggiungere l'equilibrio.

Delle resistenze  $m$  ed  $n$  la prima è variabile in modo continuo fino a 10 ohm; la seconda è fissa e molto piccola.

Il galvanometro è un ottimo aperiodico Siemens e Halske a bobina mobile; questa ha circa 25 ohm di resistenza, ma si aggiungono in serie circa 1200 ohm, con che la sensibilità è ancora più che sufficiente, e si attenua lo smorzamento.

In queste condizioni di smorzamento, cioè con l'equipaggio chiuso su circa 1200 ohm, si determina la sensibilità dell'apparecchio al passaggio di un micro-ampère o alla scarica di un micro-coulomb.

Come si riconosce dalla (4), l'intensità decorre nel ramo del galvanometro secondo un'esponenziale, la cui costante di rapidità è  $\frac{P}{c/a}$ . E poichè nel caso mio questo rapporto era circa 35, già dopo una piccola frazione di secondo la quantità di elettricità è passata quasi interamente. Non occorre perciò ricorrere ad un galvanometro con grande periodo di oscilla-

zione, essendosi verificato che con scariche esponenziali della stessa rapidità esso conservava la sensibilità normale.

Trascrivo qui i risultati di una misura che può eseguirsi, disposte bene le cose, in breve tempo.

Lampadina Osram da 32 candele, e 105 volt. Tensione agli estremi  $V = 95$  volt;  $i = 0,310$  ampère:

$$R = 5 ; \Delta i/i = \frac{11,7}{1000} ; \frac{\Delta r}{r} = \frac{8,4}{1000} ; P = 140.$$

Dalle deviazioni ottenute si deduce:

$$\frac{c}{a} = P \frac{q}{I} = 4,0.$$

Una determinazione a 103 Volt diede il valore

$$\frac{c}{a} = 4,38$$

che è in ottimo accordo con quello ottenuto l'anno precedente per mezzo del tubo Brau (4,4) alla stessa tensione di 103 Volt.

Di maggior interesse sono i risultati ottenuti sperimentando con un filamento di nota costituzione, come quello delle lampade a tungsteno; poichè per questi filamenti, e così anche per quelli di platino e di tantalio, esistono delle misure assai pregevoli di Pirani, da cui si può desumere il valore del coefficiente termico  $a$ ; e quindi, noto il rapporto  $\frac{c}{a}$ , si può calcolare la capacità calorifica  $c$  a diverse temperature. Ma richiedendosi per la discussione dei risultati tutto un ordine di considerazioni diverso, ne riferirò all'Accademia in un'altra Nota.

*Fisica. — Le costanti termiche del tungsteno ad alta temperatura.* Nota di O. M. CORBINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

In una Nota precedente ho esposto all'Accademia la teoria e la realizzazione di un metodo elettrico per la misura della capacità calorifica di un filamento sottile conduttore; esso è fondato sullo studio, col ponte di Wheatstone, del periodo variabile nel quale, per una brusca e piccola diminuzione della resistenza complessiva nel circuito contenente il filamento, la temperatura di questo si porta dalla temperatura  $T_0$  a quella  $T_0 + \Theta$ , poco diversa. Il metodo fu applicato allo studio di una lampadina Osram, per la quale avevo in precedenza ottenuto, con un metodo elettrico più indiretto, il

valore del rapporto  $\frac{c}{a}$  tra la capacità calorifica del filamento e il coefficiente vero di variazione della sua resistenza con la temperatura.

In questa seconda Nota comunico i risultati di una ricerca analoga eseguita con filamento di nota composizione, e precisamente di una lampada in tungsteno da 50 candele e 105 volt.

Essa era stata tenuta in funzione per un tempo molto lungo: in queste condizioni, com'è noto per le ricerche del Pirani (1), i filamenti di tungsteno delle più diverse provenienze finiscono con l'assumere la stessa resistenza specifica e un eguale coefficiente di variazione della resistenza con la temperatura.

Effettivamente, riscaldando la lampada con una stufa ad acqua da 17° a 96°, si trovò un coefficiente medio molto prossimo al valore ottenuto coi suoi filamenti dal Pirani. La lampada fu poscia studiata col dispositivo del ponte descritto nella Nota precedente, sotto tensioni diverse ai poli. La piccola e brusca variazione di tensione poteva modificarsi entro larghi limiti, senza che si alterasse sensibilmente il valore dedotto per  $\frac{c}{a}$ . La seguente tabella I riassume i risultati ottenuti; in essa  $\Delta i/i$  e  $\Delta r/r$  denotano le alterazioni relative della corrente che traversa la lampada, e della sua resistenza: la grandezza P rappresenta l'espressione

$$P = 2W \left[ \frac{r_0}{r_0 + R} + \frac{\Delta i/i}{\Delta r/r} \right]$$

ove W denota la potenza consumata nel filamento,  $r_0$  la resistenza di questo e R la resistenza zavorra contenuta nel circuito complessivo che fa capo agli accumulatori.

TABELLA I.

| Tensione<br>volt | Corrente<br>ampère | $\frac{\Delta i/i}{\Delta r/r}$ | P     | $\frac{c}{a}$ | $\frac{P}{c/a}$ |
|------------------|--------------------|---------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| 10,9             | 0,132              | 1,50                            | 7,1   | <b>4,6</b>    | 1,5             |
| 22,0             | 0,200              | 1,54                            | 29,5  | <b>6,0</b>    | 3,8             |
| 29,2             | 0,252              | 1,54                            | 32,0  | <b>6,9</b>    | 4,6             |
| 49,2             | 0,328              | 1,49                            | 80,0  | <b>8,4</b>    | 9,5             |
| 94,5             | 0,481              | 1,46                            | 220,0 | <b>11,4</b>   | 19,4            |
| 109,0            | 0,513              | 1,41                            | 267,0 | <b>11,8</b>   | 23,6            |

Nell'ultima colonna sono riportati i coefficienti del tempo nella esponenziale secondo cui, com'ebbi a dimostrare, decorre la temperatura da  $T_0$  a

(1) Pirani v. M., Berichte der D. Phys. Ges. 12, pag. 301, an. 1910.

$T_0 + \Theta$ . Come si vede, essi sono molto più piccoli di quelli ottenuti con la lampada Osram; e, specialmente nelle basse tensioni, danno un troppo lento decrescimento della esponenziale che rappresenta la corrente nel galvanometro. Per questo fui obbligato a servirmi, per le tre tensioni più basse, di un galvanometro diverso, un Hartmann e Braun, a periodo più lento; e fu pur tuttavia necessario di tracciare la curva rappresentante le sensibilità per scariche più o meno lente, quali si possono ottenere modificando la resistenza del circuito di scarica di un condensatore. La sensibilità si alterava fino al 10 per cento quando il coefficiente di  $t$  nell'esponenziale di scarica scendeva fino a 2.

Questi risultati si prestano già a qualche osservazione d'importanza notevole. Com'è noto, il Pirani, dopo aver studiato l'andamento della resistenza colla temperatura, misurando questa coi metodi diretti fino a circa  $1500^\circ$ , estese la curva rappresentatrice anche per le temperature più elevate, misurando queste indirettamente, per estrapolazione della legge di Stefan con esponente caratteristico del metallo; questa legge egli aveva trovato verificata abbastanza bene fino a che la temperatura potè misurarsi direttamente.

Tracciata così la intera curva delle resistenze che assume il tungsteno in funzione della temperatura, da essa si possono desumere i valori del coefficiente  $\alpha$  alle diverse temperature, o anche in corrispondenza dei valori assunti dalla resistenza a caldo del filo riferita a quella a freddo. E si può così calcolare, dal valore noto di  $\frac{c}{a}$ , quello di  $c$ .

Volendo tener conto dell'azione raffreddatrice dei piccoli sostegni del filamento, che fan giudicare la temperatura dedotta dalle variazioni di resistenza più bassa del vero, son venuto, dopo un esame analitico alquanto laborioso, alla seguente conclusione. Se una parte non troppo grande del filamento trovasi a temperatura più bassa del resto (per azione raffreddatrice dei sostegni) e si valuta l'energia  $W$  che comparisce nel coefficiente  $P$  servendosi della resistenza *totale* del filamento, e il coefficiente  $\alpha$  in corrispondenza di questa resistenza totale riferendola a quella a  $20^\circ$  e ricorrendo alla tabella di Pirani *valida per fili a temperatura uniforme*, si commettono alquanto piccoli errori; questi però *si compensano tra loro*, in modo che la capacità calorifica misurata risulta esattamente quella che è propria dell'*intero* filamento.

Si ottengono così per le sei tensioni sperimentate i seguenti valori della resistenza  $r$ , presa come unità la resistenza, a  $20^\circ$ , della temperatura approssimativa, e di  $\frac{c}{a}$ ,  $a$  e  $c$ :

TABELLA II.

| Tensione | $r$  | Temperatura<br>media | $\frac{c}{a}$ | $a \times 10^4$ | $c \times 10^4$ |
|----------|------|----------------------|---------------|-----------------|-----------------|
| 10,9     | 4,74 | 800°                 | 4,6           | 12,4            | 57,0            |
| 22,00    | 6,3  | 1050°                | 6,00          | 9,4             | 56,4            |
| 29,2     | 7,3  | 1250°                | 6,9           | 8,1             | 55,9            |
| 49,2     | 8,7  | 1450°                | 8,4           | 6,7             | 56,3            |
| 94,5     | 11,3 | 1800°                | 11,4          | 7,5             | 85,5            |
| 109,00   | 11,7 | 1850°                | 11,8          | 7,6             | 89,7            |

Una prima constatazione, indipendente da ogni incertezza, relativa alla conoscenza del coefficiente  $a$ , riguarda la *proporzionalità evidente tra i valori di  $\frac{c}{a}$  e quelli della resistenza  $r$* . I lievissimi scarti, non ostante il loro andamento sistematico, non meritano molto peso, poichè dall'esame delle condizioni e dei risultati dell'esperienza ho dovuto riconoscere che i valori di  $\frac{c}{a}$  sono affetti da un errore complessivo, il quale può elevarsi talvolta fino al due o al tre per cento.

Se poi si tengono presenti i valori di  $a$ , che, come si è detto, sono da considerare come veramente sicuri solo fino a 1500°, allora si riconosce dall'ultima colonna che: *il valore ottenuto per la capacità calorifica del filo resta costante fino a che la temperatura è determinata con metodi diretti*. Si manifesta invece un aumento molto sensibile della capacità calorifica nel campo in cui la temperatura venne dedotta, dal Pirani, coi metodi di estrapolazione.

Ora un aumento così pronunziato del calore specifico oltre ai 1500°, sembra in verità assai improbabile, poichè esso si manifesta solo quando la conoscenza di  $a$  diviene malsicura; mentre d'altra parte, secondo le vedute di Einstein, aumentando la temperatura, il calore specifico atomico dovrebbe tendere, come limite massimo, verso il valore teorico sei, limite che si raggiunge già, pel tungsteno, a temperatura ordinaria.

Questa previsione della teoria risulta confermata dalle mie esperienze, finchè si è veramente sicuri del valore di  $a$  cioè fino a 1500°; sembra quindi ragionevole ammettere che la costanza del valore limite del calore specifico si continuerebbe a verificare anche al di là, se fossero attendibili le determinazioni del coefficiente medesimo.

Non sarà inutile a questo proposito l'osservare che la invariabilità di  $c$  si sarebbe verificata fino alla temperatura estrema di circa 2000° se il Pirani, anzichè prolungare la curva delle resistenze in funzione della temperatura, ricavando queste per estrapolazione dalla legge di Stefan, si fosse

accontentato di estendere direttamente la curva delle resistenze, prolungando fino a 2000° l'andamento *perfettamente rettilineo* ch'essa presenta da 700° a 1500°, cioè fino al limite direttamente sperimentato. Nella tabellina III che segue sono indicati, accanto ai valori di  $\frac{c}{a}$ , due serie dei valori di  $a$ : cioè quella (1) di pag. 191 e l'altra (2) ottenuta estrapolando direttamente dalla curva delle resistenze col criterio ora esposto; seguono i valori corrispondenti di  $c$ :

TABELLA III.

| $r$  | $\frac{c}{a}$ | 1                 |                   | 2                 |                   |
|------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|      |               | $a_1 \times 10^4$ | $c_1 \times 10^4$ | $a_2 \times 10^4$ | $c_2 \times 10^4$ |
| 4,74 | 4,6           | 12,               | 57,0              | 12,4              | 57,0              |
| 6,3  | 6,04          | 9,4               | 56,4              | 9,4               | 56,4              |
| 7,3  | 6,9           | 8,1               | 55,9              | 8,1               | 55,9              |
| 8,7  | 8,4           | 6,7               | 56,3              | 6,7               | 56,3              |
| 11,3 | 11,4          | 7,5               | 85,5              | 5,2               | 59,3              |
| 11,7 | 11,8          | 7,6               | 89,7              | 5,0               | 59,5              |

Come si riconosce dalla tabella, basta seguire questo altro criterio di estrapolazione, prolungare cioè la curva delle resistenze  $r = r(T)$  anziché la curva logaritmica dell'energia  $W = W(T \text{ ass.})$ , per eliminare la singolarità constatata nell'andamento del calore specifico, e per poterne affermare la invariabilità da 800° a 2000° circa.

Or non c'è dubbio che si tratta sempre di un procedimento arbitrario: tanto se si prolunga la curva logaritmica  $W(T \text{ ass.})$ , quanto se si estende la curva  $r(T)$ . Sembra tuttavia, che il primo criterio, seguito dal Pirani, sia menò legittimo, poichè noi siamo già ben sicuri che la curva  $W(T \text{ ass.})$  deve modificarsi alle temperature altissime, senza di che, a un certo punto, si potrebbe perfino superare l'emissione del corpo nero, avendosi per  $T$  un esponente eguale a 5 all'incirca. Perciò, mentre questa estrapolazione della legge esponenziale per  $W$  è, *a priori*, sospetta, l'altra relativa alla curva  $r(T)$  non ha nulla, in principio, di assurdo: ed essa conduce, come si vede dalla tabella, al risultato semplicissimo di confermare la costanza del calore specifico, nelle temperature elevate, richiesta dalle vedute di Einstein.

Posto ciò, le ricerche riferite in questa Nota, oltre a costituire una verifica di queste vedute di Einstein nel campo delle temperature elevate (come si va facendo dal Nernst e dai suoi allievi per le temperature bassissime), forniscono un nuovo modo per attaccare il problema della pirometria dei metalli incandescenti. Basta invero ammettere che la capacità calorifica  $c$  sia costante, a temperature elevate: e allora la determinazione sperimentale



di  $\frac{c}{\alpha}$ , fatta col metodo sopra esposto, permette di dedurre  $\alpha$ , e quindi la temperatura vera del metallo. Si preciserebbe con ciò in modo notevole la nozione così incerta di temperatura vera di un filo incandescente: eguali innalzamenti di temperatura corrisponderebbero, cioè, a eguali quantità di calore assorbite nella elevazione termica. E come la pirometria del corpo perfettamente nero, che si fonda sull'impiego della legge di Stefan o di quella di Wien, ha la sua base nelle teorie dell'irraggiamento, così la termometria dei corpi reali, fondata sulla ipotesi ora verificata della costanza del calore specifico, avrebbe per giustificazione la teoria di Einstein.

Così nel caso del tungsteno in fili a temperatura uniforme, da questa ipotesi e dalle esperienze descritte, risultano le seguenti temperature in corrispondenza dei diversi valori della resistenza riferita alla resistenza a 20° presa come unità:

TABELLA IV.

| Resistenza | Temperatura | Temperatura secondo Pirani |
|------------|-------------|----------------------------|
| 4          | 650         | 650                        |
| 5          | 820         | 820                        |
| 6          | 1000        | 1000                       |
| 7          | 1160        | 1160                       |
| 8          | 1330        | 1330                       |
| 9          | 1500        | 1500                       |
| 10         | 1665        | 1650                       |
| 11         | 1835        | 1780                       |
| 12         | 2000        | 1890                       |

Si noti che se veramente, com'è prevedibile, la legge analoga a quella di Stefan,  $W = \sigma T^{m_{\text{ass}}}$ , con  $m > 4$ , comincia a non essere più valida per temperature molto alte, ciò avverrà nel senso d'una progressiva diminuzione di  $m$ ; è quindi naturale che le temperature siano stimate dal Pirani, nella ipotesi di  $m$  costante, come più basse del vero. E a giustificare la divergenza massima a 2000° basterebbe ammettere una lievissima diminuzione di  $m$ , la quale diminuzione raggiunga, all'estremo, appena il sei per mille del suo valore.

Resterebbe da verificare ancora in un altro punto la teoria di Einstein: provare, cioè, che veramente il calore atomico del metallo acquista ad alta temperatura il valore teorico 6, eguale al numero di gradi di libertà delle molecole.

Non volendo per adesso spezzare la lampadina e pesarne il filamento, ciò che mi riserbo di fare a esperienze finite, ho tentato sin da ora una

ricerca indiretta del suo peso, misurandone le dimensioni e tenendo conto del peso specifico noto del tungsteno.

A tal fine si produsse, per mezzo d'una grande lente acromatica Zeiss, una immagine ingrandita del filo incandescente al rosso, e la si misurò con un buon micrometro oculare, tarando il dispositivo ottico con la misura di 1 millimetro, collocato nella posizione del filo. Si ottenne, così, come valore del diametro vero, mm. 0,063. La lunghezza del filo fu stimata 710 millimetri; ne risulta un volume di mm.<sup>3</sup> 2,2 e un peso di 41 milligrammi, posto eguale a 18,7 il peso specifico. Ora, assumendo per la capacità calorifica il valore  $57,4 \times 10^{-4}$  joule, che è esattamente la media tra i valori trovati, si ottiene in piccole calorie  $13,7 \times 10^{-4}$ ; e quindi, come numero esprimente il calore specifico, **0,0334**.

Risulta così per il calore atomico il valore  $0,0334 \times 182,5 = 6,09$ , che dal valore teorico 6 differisce appena dell'uno e mezzo per cento.

Ed è veramente notevole che il valore ottenuto pel calore specifico, malgrado l'altissima temperatura, sia in così buon accordo con quelli già noti per la temperatura ordinaria.

Esperienze su diversi filamenti, spinte fino alle temperature vicino alla fusione, e altre sul ferro, per il riconoscimento delle anomalie del calore specifico alla temperatura d'annullamento del magnetismo, sono attualmente in corso di esecuzione.

Fisica. — *Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti e sulla teoria della pila.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Dalla relazione  $V = (C - c)/e$  (dove  $V$  è la differenza di potenziale che si produce fra un metallo e la soluzione d'un suo sale), quello stesso che si forma quando la corrente passa dal metallo alla soluzione ( $C$  il calore dovuto alla formazione di esso sale corrispondente al passaggio di una quantità  $e$  d'elettricità,  $c$  il corrispondente calore locale), si possono dedurre parecchie conseguenze importanti.

1°. Essa dimostra l'inesistenza di una differenza di potenziale (fuorchè piccolissima) al contatto dei due metalli di una coppia voltaica. Difatti consideriamo una coppia Daniell completa, cioè: Zinco-SO<sub>4</sub> Zn-SO<sub>4</sub>Cu-Rame-Zinco, e siano ordinatamente  $V$ ,  $x$ ,  $-V'$ ,  $y$  le differenze di potenziale ai successivi contatti,  $V''$  la differenza di potenziale degli zинchi estremi cioè la forza elettromotrice della coppia, questa sarà uguale alla somma algebrica delle suddette singole differenze di potenziale, cioè sarà:  $V'' = V + x - V' + y$ . Ora risulta da molte determinazioni che, se  $C$  e  $c$  sono il calore di combi-

nazione e quello locale per lo zinco, e  $C'$ ,  $c'$  quelli per il rame, si ha per la coppia Daniell. con molta approssimazione,  $V'' = (C - C')/e$  quindi a  $V$  e  $V'$  sostituendo  $(C - c)/e$ ,  $(C' - c')/e$  si avrà:

$$V'' = (C - C')/e = (C - c)/e + x - (C' - c')/e + y$$

ossia

$$x + y = (c - c')/e,$$

e siccome dalle esperienze di Jahn e di altri fisici risulta che i calori locali  $c'$  e  $c''$  per lo zinco e pel rame sono approssimativamente uguali ed è inoltre generalmente ammesso che la differenza di potenziale fra le due soluzioni è trascurabile (ciò che risulta anche dalla diffusibilità quasi uguale dei due ioni Cu e Zn e dalla identità degli anioni) ne consegue  $y = 0$ , ossia la differenza di potenziale dello zinco e del rame a contatto è nulla.

Questa dimostrazione è più completa di quelle termodinamiche dirette, (fra le quali credo sotto ogni aspetto inoppugnabile quella che ho data recentemente) perchè esse dimostrano bensì che la corrente prodotta da una coppia voltaica non può esser dovuta ad una differenza di potenziale fra i due metalli a contatto, ma rimane tuttavia possibile che questa esista e sia inefficace.

Così nell'identità:  $V'' = V + x - V' + y$  possiamo aggiungere ad  $y$  una differenza di potenziale  $Y$  qualsiasi, purchè a  $V$  e  $V'$  aggiungiamo rispettivamente le differenze di potenziale  $v$  e  $v'$  tali che sia  $v - v' = -Y$ ; la somma  $V''$ , cioè la forza elettromotrice della coppia, e quindi la corrente che questa fornisce in determinate condizioni non ne rimangono alterate, quindi le suddette dimostrazioni rimangono valide, ma i nuovi valori  $V + v$  e  $V' + v'$  non soddisfacendo più alla relazione generale  $V = (C - c)/e$  non potranno essere ammessi. È necessario dunque che sia  $v = v' = 0$  e quindi come è stato dimostrato poc'anzi  $Y + y = 0$ , cioè che la differenza di potenziale fra zinco e rame a contatto sia approssimativamente nulla.

Siccome al contatto di due metalli esiste certamente una differenza di potenziale (molto piccola) causa dei fenomeni termoelettrici, si presenta il dubbio se essa sia o no efficace nelle coppie idroelettriche (vale a dire se la legge di Volta vale anche quando nel circuito dei metalli siano interposti degli elettroliti, e si faccia astrazione dalle f. e. elettrochimiche), dubbio che potrà esser risolto solo quando si conoscano con grandissima esattezza  $C, c, C', c'$  per due metalli termoelettricamente molto più attivi di quello che lo siano lo zinco ed il rame a contatto.

2°. Nella relazione  $eV = C - c$ ,  $eV$  rappresenta il calore Joule prodotto dalla corrente, il quale non può mai esser negativo, quindi il calore locale  $c$  dev'esser sempre minore del calore  $C$  dovuto alla reazione che si produce ed inoltre la differenza di potenziale  $V$  fra metallo e soluzione non

può mai cambiar segno, quindi: *qualsiasi metallo a contatto di una soluzione di un suo sale, prende un potenziale inferiore a quello della soluzione* ossia seguendo la teoria osmotica della pila: *in qualsiasi metallo non elettrizzato, la pressione degli ioni (metallici, elettropositivi), supposti persistenti, è maggiore di quella degli stessi ioni in qualsiasi soluzione, onde ne segue che posti a contatto soluzione e metallo questo emetterà degli ioni (elettropositivi) caricando la soluzione di elettricità positiva e rimanendo carico di elettricità negativa finchè la differenza di potenziale che così si produce non impedisca un'ulteriore emissione di ioni [Pare probabile che una simile emissione di ioni avvenga anche nell'aria, producendo la relativa differenza di potenziale ripetutamente constatata, e che questi ioni emessi, trovandosi principalmente nello strato d'aria aderente al metallo, non possano facilmente essere asportati da correnti d'aria, ma solo lentissimamente si diffondano all'esterno].*

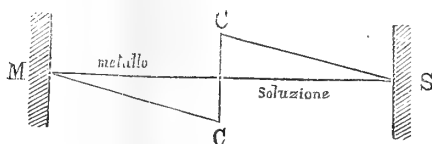


FIG. 1.

Generalmente viene ammesso invece che i metalli nobili a contatto con le soluzioni dei rispettivi sali, si carichino positivamente e queste invece negativamente, dimodochè il potenziale del metallo sarebbe più alto di quello della soluzione; si ammette cioè che la pressione degli ioni elettropositivi nel metallo non elettrizzato sia minore di quella degli stessi ioni nella soluzione, pure non elettrizzata (la quale potrebbe esser considerata come sovratura di essi ioni rispetto al metallo), laonde su di esso avverrebbe un deposito di essi ioni e quindi una carica elettropositiva, mentre la soluzione rimarrebbe carica elettronegativamente.

Si può dimostrare anche nel modo seguente che il potenziale di un metallo qualsiasi, nobile o no, a contatto colla soluzione di un suo sale è più basso del potenziale di questa.

Considero due masse infinite o grandissime M ed S rispettivamente di metallo e di soluzione, di capacità elettrica che per semplicità suppongo infinita, senza carica elettrica ed a potenziale zero, e suppongo che esse vengano messe in comunicazione mediante due fili rispettivamente di metallo MC e di soluzione CS con ingrossamenti nel punto di contatto C.

Se si ammette che nel punto di contatto il potenziale del metallo sia più basso di quello della soluzione, l'andamento del potenziale nei fili di comunicazione sarà rappresentato nel modo solito delle ordinate della linea spezzata MCCS, si produrrà una corrente elettrica da M verso di S e quindi

anche la soluzione dello zinco, ed appar chiaro che le variazioni di energia del si compensano in conformità del 1° principio di Termodinamica.

Difatti l'elettricità passando da M ad S, entrambi a potenziale zero, non guadagna nè perde energia, però in C essa passa da un potenziale più basso ad uno più alto acquistando energia a spese di un'altra energia che è quella chimica perduta dal metallo che si scioglie (o reciprocamente il metallo si combina perdendo energia chimica senza la corrispondente produzione di calore che è impiegato nel far passare l'elettricità ad un potenziale più alto): lungo i fili di comunicazione, da M ad S, l'elettricità passa gradatamente ad un potenziale sempre più basso perdendo energia ma producendo in compenso calore Joule; è utile notare che la totalità di questo calore è necessariamente uguale a quello richiesto perchè l'elettricità superi la differenza di potenziale di contatto.

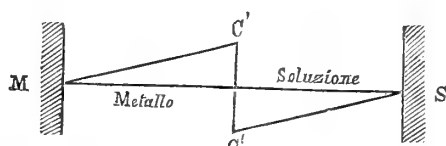


FIG. 2.

Supponiamo ora invece che il potenziale del metallo, p. es. rame, sia più alto di quello della soluzione adiacente, l'andamento del potenziale nei fili di comunicazione dovrà essere rappresentato dalla spezzata  $MC'C'S$ , la corrente andrà dalla soluzione al metallo, depositando su di esso nuovo metallo, e si avranno le seguenti variazioni di energia. L'elettricità andando da S ad M passa gradatamente ad un potenziale sempre più basso quindi perde energia che si manifesta come calore Joule, come nel caso precedente, ma inoltre si ha che essa elettricità passando in  $C'$  da un potenziale più basso ad uno più alto acquista energia, mentre il metallo deponendosi per elettroliti acquista energia chimica; nel caso precedente queste due variazioni d'energia erano contrarie e si compensavano, nel caso attuale invece si sommano, non sono compensate da nessuna perdita d'energia, equivalgono ad una creazione d'energia e sono quindi impossibili, ed è impossibile che il potenziale del metallo possa essere più in alto di quello della soluzione.

3°. Se si calcola colle formole suddette, la differenza di potenziale zinco-soluzione di solfato, oppure quella dell'elettrodo normale mercurio-calomelano in soluzione di KCl, con quel grado di esattezza che solo consentono i dati disponibili, si trova nel primo caso  $+ 2,10$  Volt, nel secondo  $+ 1,20$  Volt invece di  $+ 0,49$  e  $- 0,56$  generalmente ammessi, e quindi ne segue che questi valori e quelli di tutte le singole diverse differenze di potenziale, misurate riferendosi all'elettrodo normale o allo zinco in soluzione di solfato, devono esser corrette coll'aggiunta di circa  $1,70$  Volt.

Effettuata questa correzione appare manifesta una semplice e notevole regola cui obbediscono le differenze di potenziale fra metallo e soluzione, cioè i metalli più ossidabili, quelli il cui calore di combinazione (coll'ossigeno col cloro, con  $\text{SO}_4$  ecc.) è maggiore (in una soluzione p. es. di cloruro), presentano, dal potassio all'oro, una maggior differenza di potenziale, ciò che d'altronde risulta dalla formula:

$$V = (C - c)/e$$

quando si supponga  $c$  molto piccolo. Un'esatta proporzionalità fra  $V$  e  $C$  non credo che si osservi mai, quindi  $c$  non è mai nullo, si osservano inoltre varie irregolarità che indicano che  $c$  non è neppure costante.

Non è certo supponibile che questa regolarità sia dovuta al caso, e per spiegarla si presentano due modi: uno basato sull'antica teoria chimica della pila e sull'antica teoria dell'affinità chimica e l'altro basato sulla teoria osmotica della pila; credo utile esporre entrambe le spiegazioni sebbene la prima sia certamente inammissibile.

Considerando che la combinazione di due corpi è generalmente accompagnata da produzione di calore, e quindi da perdita d'energia potenziale, si può credere che quest'energia sia dovuta ad un'attrazione fra gli atomi che si combinano. Da ciò deriva quasi necessariamente che immerso un metallo ossidabile, p. es. zinco, in una soluzione parzialmente dissociata, per es. di solfato, il metallo eserciti una attrazione sugli ioni  $\text{SO}_4$  (a preferenza di quelli  $\text{Zn}$ ) coi quali si combini formando molecole di sale senza elettricità libera, che potranno sciogliersi e dissociarsi, ma col risultato che il metallo perdendo  $\text{Zn}$  (+) si carica d'elettricità negativa, e la soluzione perdendo  $\text{SO}_4$  (—) si carica d'elettricità positiva, ossia di  $\text{Zn}$  (+) in eccesso. L'equilibrio dinamico o statistico si avrà quando la forza elettrica derivante dalla differenza di potenziale così prodottasi, compenserà l'effetto della forza chimica suddetta, ed è chiaro che quanto maggiore sarà questo, tanto maggiore dovrà essere la forza d'origine elettrica cioè la differenza di potenziale che la produce.

Due gravissime obiezioni possono farsi a questa spiegazione così semplice e chiara. Secondo essa l'affinità o l'attrazione che tiene unita ciascuna molecola di nitrato o di cloruro di potassio è notevolmente maggiore di quella che tiene unita ciascuna molecola di nitrato d'argento o cloruro d'oro, poichè il calore di combinazione per queste due molecole è assai minore, e perchè esse facilmente si decompongono. Ne segue che esse in soluzione dovrebbero più facilmente dissociarsi e si dovrebbe osservare in generale che il grado di dissociazione, e quindi a parità delle altre condizioni la conducibilità elettrica, aumenta col decrescer dell'affinità fra gli ioni, ciò che non si verifica.

Inoltre l'affinità fra l'elettrodo e l'ione elettronegativo dipende anche dalla natura di questo e proporzionalmente o almeno nello stesso senso do-

vrebbe variare la differenza di potenziale fra uno stesso metallo e soluzioni di diversi sali dello stesso, mentre invece risulta che la natura dell'ione elettronegativo, sia esso iodio o fluoro, radicale dell'acido acetico o dell'acido solforico non ha influenza sulla differenza di potenziale suddetta.

[Non avendo a mia disposizione i molti lavori su questo argomento, e siccome i vari trattati si limitano a brevi affermazioni alquanto dogmatiche, ho eseguito varie esperienze in proposito e credo utile riferire i risultati di qualcuna di esse.

Preparata una soluzione di 3 gr. di ioduro di zinco in 50 gr. d'acqua (1 gr. mol. in 300 gr. mol.) lasciata lungamente a contatto ed agitata con limatura di zinco, determinai la differenza di potenziale dei poli della coppia zinco, soluzione di ioduro, elettrodo normale, mediante l'elettrometro a quadranti, in confronto con un campione di Volt ed ottenni 1,04 Volt da cui risulta per la differenza di potenziale zinco-soluzione di ioduro, 2,74 Volt, trascurando la differenza di potenziale fra le soluzioni a contatto di ioduro di zinco e di cloruro di potassio.

Preparata invece una soluzione di fluoruro di zinco, sciogliendo zinco puro in acido fluoridrico contenuto in un crogiolo di piombo, lasciando un eccesso di acido per aumentare la solubilità del fluoruro e quindi concentrazione incognita della soluzione, ottenni per la differenza di potenziale fra i poli della coppia zinco-soluzione acida di fluoruro-elettrodo normale 1,03 Volt ossia per la differenza di potenziale fra lo zinco e la soluzione di fluoruro 2,73 Volt, trascurando ancora la differenza di potenziale fra le soluzioni.

Quindi questa differenza di potenziale non risente affatto l'influenza della natura dell'ione elettronegativo nonostante la grande differenza del calore di combinazione dello zinco coll'iodio e col fluoro. La stessa indipendenza risultò colle soluzioni di fluoruro e di ioduro di cadmio.

Dubitando che la differenza di potenziale osservata si riferisse allo zinco in presenza non di Cl (—) o di Fl (—) ma bensì di HO (—) che non cambia in entrambe le soluzioni, ed anche per assicurarmi della reversibilità del fenomeno elettrolitico (in vista dell'applicabilità della formula di Helmholtz) ho fatto passare la corrente di 1 Grenet (in media 0,4 Ampère) nella soluzione suddetta di ioduro di zinco, mediante elettrodi di zinco puro. Il catodo si coprì rapidamente di cristalli o pagliette brillanti, di zinco metallico e l'anodo si sciolse conservando inalterato il suo splendore quindi senza nessuna traccia di formazione di ossido o idrato di zinco].

Risulta dunque in modo indubbio che la differenza di potenziale fra soluzione e metallo non è dovuta ad una azione reciproca fra questo e gli ioni elettronegativi ma bensì è una proprietà specifica del metallo, poichè dipende solo dalla natura di questo; secondo la teoria osmotica di Nernst tale differenza è prodotta dalla pressione degli ioni, elettropositivi nel metallo, sempre maggiore, come s'è visto, di quella degli stessi ioni nella so-

lazione, donde risulta un emissione di essi ioni dal metallo nella soluzione e quindi le cariche elettriche opposte di questi due corpi a contatto, e la relativa differenza di potenziale.

La regola suesposta diviene così: *La pressione degli ioni elettropositivi in ogni metallo, ossia la forza viva ionica elettropositiva, (perchè questa pressione non potrebbe esser spiegata altrimenti) cresce al crescere dell'ossidabilità del metallo, ossia al crescer del calore di combinazione, coll'ossigeno, col cloro ecc.*

Una formulazione più precisa di questa regola sarà possibile quando si conoscano più esattamente i valori delle differenze di potenziale in questione.

Questa regola si spiega facilmente, tantochè diventa una tautologia, quando si ammetta che il calore di combinazione di due corpi sia dovuto, in tutto o in massima parte, non già, come si è supposto per molto tempo, alla perdita d'energia potenziale degli atomi (o piuttosto dei relativi ioni) che si attirano, ma bensì alla perdita di energia cinetica degli ioni elettropositivi, perdita che si produce nel modo e secondo le norme date dalla teoria di Nernst. Così p. es. il potassio combinandosi coll'ossigeno produrrebbe molto più calore per grammo molecola che non l'argento perchè nel potassio ciascun ione elettropositivo possiede e perde una forza viva molto maggiore che nell'argento, e reciprocamente la difficoltà notevole della decomposizione dell'ossido di potassio deriverebbe non dall'attrazione del  $K_2$  (+) e dell'O (—) ma bensì dal fatto che per effettuare la riduzione dobbiamo fornire al potassio che è messo in libertà una notevole quantità di energia ionica.

La stessa spiegazione vale certamente anche se la combinazione dei due corpi avviene fuori d'una coppia voltaica, p. es. se il potassio o lo zinco in vapore si combinano coll'ossigeno o col cloro gazo, quindi pare che si possa estendere al caso di qualunque combinazione come p. es. dell'idrogeno coll'ossigeno o col cloro o del carbonio coll'ossigeno ecc. ecc. nei quali casi tutta la produzione di calore sarebbe dovuta a una perdita dell'energia interna (ionica) della molecola.

È probabile che nello stesso modo possa esser spiegata la diversa affinità dei corpi elettronegativi, sebbene per essi non valga la suddetta dimostrazione.

Questa energia non è certo da confondere coll'energia esterna della molecola, semimassa  $\times$  quadrato dell'ave locità di traslazione, che nei gaz si manifesta nella pressione esterna, e che nei liquidi è collegata colla coesione, e neppure deve essere confusa colla forza viva del movimento rotatorio (o vibratorio) quale risulta dai valori dei calori specifici dei gaz a pressione o volume costanti, la quale è nulla per le molecole monoatomiche. Piuttosto par probabile che a questo movimento ionico si debbano le onde termiche o luminose (se la temperatura è abbastanza elevata) emesse dai corpi semplici o composti; la variazione della lunghezza d'onda al crescer della tempera-



tura indicherebbe che questa influisce anche su questo movimento ionico. Coi dati che attualmente si possiedono, cioè massa e forza viva media (dedotta dalla differenza di potenziale suddetta) di ciascun ione, e lunghezza d'onda o durata della vibrazione è forse possibile ricavare dati interessanti, ciò che potrà esser oggetto di un ulteriore studio.

4°. Rimarrebbe ora da calcolare mediante le formole (1) e (2) il valore numerico di qualche differenza di potenziale fra metallo e soluzione, e da esporre i risultati di molte esperienze fatte a tale scopo; siccome queste devono essere completate e lo spazio concesso a questa Nota è esaurito, esperienze e calcoli saranno oggetto di una prossima Nota. Sono altresì in corso esperienze per determinare la produzione e l'assorbimento di calore, tanto all'anodo che al catodo.

Fisica terrestre. — *Sulla velocità di propagazione del terremoto Laziale del 10 aprile 1911.* Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

In una Nota precedente <sup>(1)</sup> ho comunicato alcune notizie sul terremoto in questione ed ho terminato coll'assegnare la posizione dell'epicentro al NW del Vulcano Laziale, alla distanza di c. km. 6 da Rocca di Papa e di 18 da Roma, basandomi tanto sulla distribuzione dell'intensità nell'area colpita, quanto sulle ore esatte che si sono potute determinare questa volta così a Roma come a Rocca di Papa.

Per la determinazione delle velocità superficiali  $V_1$  e  $V_2$ , supposte costanti, delle onde sismiche che produssero l'inizio ed il rinforzo nei sismogrammi, riprendo le equazioni generali allora adoperate, e cioè:

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{x^2 + y^2} &= V_1 t_A \\ \sqrt{x^2 + y^2} &= V_2 \theta_A \end{aligned} \right\} (\alpha) \qquad \left. \begin{aligned} \sqrt{(d-x)^2 + y^2} &= V_1 t_B \\ \sqrt{(d-x)^2 + y^2} &= V_2 \theta_B \end{aligned} \right\} (\beta)$$

dove  $t_A$  e  $\theta_A$  indicano i tempi presi dalle due specie d'onde per propagarsi dall'epicentro fino a Roma e  $t_B$  e  $\theta_B$  dall'epicentro a Rocca di Papa,  $d$  la distanza tra queste due località, e  $x$  ed  $y$  le coordinate cartesiane rettangolari dell'epicentro. Sottraendo le  $(\beta)$  dalle  $(\alpha)$ , si avrà rispettivamente

$$V_1 = \frac{\sqrt{x^2 + y^2} - \sqrt{(d-x)^2 + y^2}}{t_A - t_B}, \quad V_2 = \frac{\sqrt{x^2 + y^2} - \sqrt{(d-x)^2 + y^2}}{\theta_A - \theta_B}$$

(1) G. Agamennone, *Il terremoto laziale del 10 aprile 1911.* (Rend. della R. Acc. dei Lincei, seduta del 2 luglio 1911, ser. 5<sup>a</sup>, vol. XX, pag. 12).

e quindi

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\theta_A - \theta_B}{t_A - t_B} = \text{costante.}$$

Nel caso speciale di  $y = 0$ , già contemplato nella Nota citata, e cioè che l'epicentro cada proprio tra le due località, si avrà:

$$V_1 = \frac{2x - d}{t_A - t_B} \quad \text{e} \quad V_2 = \frac{2x - d}{\theta_A - \theta_B}.$$

E poichè abbiain già trovato  $x = 18$  km. e conosciamo, come dati d'osservazione, le differenze  $t_A - t_B = 2^s$  c. e  $\theta_A - \theta_B = 4^s$  c., così si otterrà:

$$V_1 = 6 \text{ km.} \quad , \quad V_2 = 3 \text{ km.} \quad , \quad \frac{V_1}{V_2} = 2 \quad (1).$$

In base a queste velocità, l'ora all'epicentro risulta  $10^h 43^m 38^s$ , e perciò le onde sismiche più veloci avrebbero impiegato rispettivamente  $1^s$  e  $3^s$  c. per propagarsi dall'epicentro a Rocca di Papa ed a Roma, e quelle meno veloci rispettivamente  $2^s$  e  $6^s$  c. Nel terremoto da noi considerato, a seconda della posizione che potrebbe assumere l'epicentro sulla circonferenza, luogo geometrico, la velocità delle onde più veloci avrebbe potuto variare da un massimo di 12 km. ad un minimo di 6 km. al secondo; ma per le considerazioni già da noi esposte sulla posizione più probabile dell'epicentro, vien fuori, nel nostro caso, giusto la velocità più piccola (6 km.). Malgrado ciò, questo valore è di molto superiore a quelli ordinariamente accettati quando si tratti di distanze così piccole quali sono quelle da noi prese in esame.

Eppure posso assicurare che i dati orari per Rocca di Papa e Roma sono esatissimi, dappoichè l'ora dell'inizio ( $10, 43, 39$ ) si ebbe concordemente nella 1<sup>a</sup> località non solo da numerosi sismoscopi sensibilissimi, ma anche da due microsismometrografi, nei quali il tempo è segnato di minuto in minuto sopra le zone da un buon cronometro di marina, e le zone stesse si spostano con una velocità sufficiente ( $10^{\text{mm}}$  nell'una e  $12^{\text{mm}}$  nell'altra per ogni minuto). In quanto a Roma, l'ora dell'inizio ( $10^h 43^m 41^s$ ) fu ricavata da un sismografo in cui la velocità del registratore è più che doppia delle precedenti, ed il tempo vi è pure tracciato ogni minuto da un eccellente cronometro. Nè si può sollevare il minimo dubbio sulla attendibilità del tempo campione, se non altro per la ragione che i cronometri registratori di Roma e Rocca di Papa sono ogni giorno confrontati con lo stesso segnale del mezzodì, fatto dalla R. Specola del Collegio Romano in Roma.

(1) Evidentemente, a questi stessi risultati si poteva subito giungere, basandosi sulla differenza dei dati orari delle due località e su quella delle loro distanze per rispetto all'epicentro, già calcolate nella precedente Nota.

A proposito dell'alta velocità da me trovata, mi piace ricordare come, essendomi risultata pel terremoto di Paramythia del 14-15 maggio 1895 <sup>(1)</sup> una velocità di quasi 4 km. al secondo per le onde più veloci e per una distanza massima di km. 1250 (Nicolaiew), il mio risultato parve allora meritevole di conferma <sup>(2)</sup>. E lo stesso prof. J. Milne aveva assegnato fin dal 1898 per i tremiti preliminari una velocità superficiale non superiore a km. 2,75 al secondo fino a distanze di ben 2220 km. dall'epicentro <sup>(3)</sup>. Questa stessa velocità era da lui confermata nel *Seventh Report* (Belfort, 1902, pag. 7). Soltanto nell'*Eighth Report* (Southport, 1903, pag. 7) il pag. 7, il Milne ammetteva per i tremiti preliminari una velocità di 3-5 km. fino a distanze di un buon migliaio di chilometri.

\* \* \*

A questo punto sarà utile di esaminare anche i dati orari di altri Osservatori italiani e di alcuni pochi esteri, fino ai quali si è propagata, sotto forma microsismica, la scossa di cui ci occupiamo <sup>(4)</sup>. I dati si trovano riportati nella seguente tabella, la cui 4<sup>a</sup> colonna contiene le velocità superficiali, quali risultano dal confronto dell'inizio della registrazione nelle varie località con l'ora calcolata per l'epicentro:

<sup>(1)</sup> G. Agamennone, *Vitesse de propagation du tremblement de terre de Paramythia (Epire) dans la nuit 13-14 Mai 1895*. (Boll. della Soc. Sism. Ital., Vol. I 1885, pag. 121).

<sup>(2)</sup> Il dott. A. Battandier, infatti, terminava così la recensione del mio lavoro in un suo articolo intitolato *Vitesse de propagation des tremblements de terre*: « Ces conclusions de M. Agamennone, répondent aux diverses données sur lesquelles il les étaye, et « semblent logiques. Il faudra toutefois de nombreuses observations faites dans les circonstances les plus diverses avant que la théorie admise et les chiffres trouvés passent « dans la pratique » (Le Cosmos, *Revue des Sc. et de leurs applications*. T. XXXV. Nouvelle série, 1896, pag. 448, Paris).

<sup>(3)</sup> *On Certain Characteristics of Earthquake Motion*. (Third Report of the Committee on Seism. Investigation. — Bristol Meeting, 1898, pag. 218).

<sup>(4)</sup> Nessuna registrazione s'ebbe negli osservatori di *Valle di Pompei* (presso Napoli), *Quarto-Castello* (presso Firenze), *Foggia*, *Taranto*, *Padova*, *Catania* e *Moncalieri*. Non era in azione in quel giorno il sismografo Agamennone a pendoli orizzontali dell'osservatorio « Moris » a *Massa Marittima*, e si trovarono perturbati artificialmente, al momento della scossa, i tromometrografi di *Mileto*. Non si ha ancora notizia di qualche altro osservatorio italiano ed estero; ma è assai probabile che la scossa non sia stata registrata in alcuna altra località.

| Distanza<br>dall'epi-<br>centro | Località                          | Inizio<br>della<br>registrazione                   | Velocità<br>a<br>secondo | Intervallo                        |                         |                          |
|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|
|                                 |                                   |                                                    |                          | Inizio —<br>seconda fase          | Inizio —<br>massimo     | Inizio —<br>fine         |
| 0 km.                           | Epicentro . .                     | <sup>h</sup> <sup>m</sup> <sup>s</sup><br>10 43.38 | —                        | —                                 | —                       | —                        |
| 6 c.                            | Rocca di P.                       | " 43.39                                            | 6,0 c.                   | 1 <sup>sec.</sup>                 | <sup>sec.</sup><br>3 c. | > 140 <sup>sec.</sup> c. |
| 18 c.                           | Roma . . . .                      | " 43 41                                            | 6,0 c.                   | 3                                 | 4 c.                    | 337 c.                   |
| 105 c.                          | M. Cassino .                      | " 44. 6                                            | 3,8 c.                   | 12                                | 24 c.                   | 156 c.                   |
| 160 c.                          | Ischia . . . .                    | N " 43.58 c.                                       | 8,0 c.                   | 14 <sup>1</sup> / <sub>a</sub> c. | 69 c.                   | 182 c.                   |
|                                 |                                   | E " 44. 0 c.                                       | 7,3 c.                   | 12 <sup>1</sup> / <sub>a</sub> c. | —                       | 180 c.                   |
| 190 c.                          | Benevento . .                     | " 45. 0                                            | 2,3 c.                   | —                                 | —                       | > 60 c.                  |
| 200 c.                          | Siena . . . .<br>(Osservanza)     | Macro s. " 43.48                                   | 20,0 c.                  | —                                 | 102 c.                  | 972 c.                   |
|                                 |                                   | Omori " 43.50                                      | 16,7 c.                  | —                                 | 130 c.                  | 1090 c.                  |
|                                 |                                   | Vicent. " 43.50                                    | 16,7 c.                  | 10                                | 100 c.                  | 228 c.                   |
| 200 c.                          | Siena . . . .<br>(Università)     | " 44.45                                            | 3,0 c.                   | —                                 | —                       | 15 c.                    |
| 220 c.                          | Urbino . . . .                    | " 42.44                                            | — 4,1 c.                 | —                                 | —                       | 16 c.                    |
| 250 c.                          | Firenze . . . .<br>(Coll. Querce) | NE " 43.42                                         | 62,5 c.                  | —                                 | —                       | 199 c.                   |
|                                 |                                   | NW " 44.24                                         | 5,4 c.                   | —                                 | —                       | 116 c.                   |
| 250 c.                          | Firenze . . . .<br>(Oss. Xim.)    | " 43.52 <sup>p</sup>                               | 0,8 c.                   | —                                 | 45 c.                   | 192 c.                   |
| 255 c.                          | Capannoli . .<br>(presso Pisa)    | " 44.35                                            | 4,5 c.                   | —                                 | —                       | —                        |
| 440 c.                          | Trieste . . . .                   | " 45.42                                            | 3,6 c.                   | —                                 | 19 c.                   | 78 c.                    |
| 495 c.                          | Laibach . . . .                   | " 52. 0??                                          | 1,0 c.                   | —                                 | 75 c.                   | 180 c.                   |
| 510 c.                          | Agram . . . .                     | " 45. 0 c.                                         | 6,2 c.                   | 48                                | {NW 85 c.<br>{NE 120 c. | 300 c.                   |

I valori, così discordanti tra loro, che risultano, nella 4<sup>a</sup> colonna, e che sussistono anzi per differenti osservatori esistenti nella stessa località, come Siena e Firenze, possono essere spiegati in vari modi (1). Anzitutto, dev'essere tener presente la diversa sensibilità degli strumenti adoperati, ed anche la diversa distanza dei medesimi dall'epicentro, ciò che ha fatto sì che in taluni osservatori (forse quelli dell'Università di *Siena*, di *Capannoli* e di *Trieste*) abbia potuto sfuggire la 1<sup>a</sup> fase preliminare ed a *Benevento* forse anche la 2<sup>a</sup> fase. In qualche osservatorio poi, ad es. *Urbino*, dev'essere

(1) Pur troppo, queste discordanze così rilevanti si sono sempre verificate anche in altri terremoti, ed ebbi a riscontrarle anche per quello Calabro dell'8 settembre 1905. Tutto ciò dovrebbe convincere dell'inutilità di far funzionare gli strumenti sismici, quando non si possa disporre d'un esatto tempo campione, oppure non si posseggano buoni registratori che permettano la registrazione esatta dei minuti sulle zone, dotate di sufficiente velocità, o infine non si abbia il tempo disponibile per dedicarsi al buon funzionamento degli strumenti posseduti, specialmente quando questi sono troppo numerosi.

addirittura manchevole il tempo campione, dedotto appunto da una meridiana solare non bene controllata; e in taluni altri, come in quello « Ximeniano » di *Firenze*, dev'essersi per lo meno incorso in qualche grosso equivoco o nella correzione dell'orologio o nel calcolo delle ore sul sismogramma. Una qualche incertezza nel tempo parrebbe doversi ammettere anche per l'osservatorio di *M. Cassino* <sup>(1)</sup> e per quello dell'« Osservanza » a *Siena* <sup>(2)</sup>. Finalmente è probabile — nel caso che non vogliasi ammettere alcuna delle altre cause d'errore testè accennate — che in qualche osservatorio, ad es. quello del « Collegio alla Querce » in *Firenze*, siasi potuto scambiare, per il tracciato NE, l'inizio della lieve perturbazione sismica con qualche irregolarità del tracciato, dovuta a tutt'altra causa; e non è impossibile che all'osservatorio di *Laibach* si tratti effettivamente di qualche lievissima accidentale irregolarità del tracciato press'a poco corrispondente all'ora del terremoto laziale.

Per tutte queste considerazioni, è prudente di tralasciare molti dei dati sopra riportati, i quali non possono dare un sufficiente affidamento. Nella seguente tabella sono ordinati tutti gli altri dati orari, riferiti alle varie fasi nel modo che a me è sembrato più rispondente alla effettiva propagazione del movimento sismico nelle varie località. Le colonne 4<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> ed 8<sup>a</sup> contengono le velocità superficiali  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_m$  con cui rispettivamente si propagarono le onde sismiche costituenti l'inizio dei primi e dei secondi tremiti preliminari, e quelle relative alla fase massima <sup>(3)</sup>:

(<sup>1</sup>) La poca regolarità nella rotazione del tamburo, sul quale scorre la zona a ragguardevole velocità, ed un'occasionale interruzione nel tracciamento dei minuti hanno potuto produrre un'incertezza nei dati orari per lo meno di  $\pm 6^s$ .

(<sup>2</sup>) Infatti, a *M. Cassino*, assai più vicino all'epicentro per rispetto ad *Ischia*, e pur trovandosi quasi sullo stesso percorso delle onde sismiche, la perturbazione sarebbe cominciata 6-8<sup>s</sup> più tardi; e viceversa, a quello dell'« Osservanza » (*Siena*), il quale è notevolmente più lontano dall'epicentro rispetto ad *Ischia*, sebbene in opposta direzione, l'inizio del sismogramma sarebbe avvenuto 10-12<sup>s</sup> prima! Trattandosi di una grande velocità di propagazione per le onde costituenti la fase preliminare d'una perturbazione sismica, egli è evidente che un'incertezza, anche di pochi secondi, può avere una grande influenza sul valore della velocità, quando s'abbia da fare, come nel caso nostro, con distanze relativamente tenui.

(<sup>3</sup>) Data la grande vicinanza di *Rocca di Papa* all'epicentro, si sarebbero avuti sensibilmente gli stessi risultati, nel caso che i dati delle altre località, invece che con l'ora calcolata per l'epicentro, fossero senz'altro stati confrontati con quelli stessi di *Rocca di Papa*.

| Distanza dall'epicentro | Località                      | Inizio prima fase   | $V_1$    | Inizio seconda fase | $V_2$    | Ora del massimo     | $V_m$    |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|
| km. 0                   | Epicentro . .                 | h m s<br>10. 43. 38 | —<br>km. | h m s<br>10. 43. 38 | —<br>km. | h m s<br>10. 43. 38 | —<br>km. |
| 6                       | Rocca di P.                   | " 43. 39            | 6,0 c.   | " 43. 40            | 3,0 c.   | " 43. 42 c.         | 1,5 c.   |
| 18                      | Roma . . . .                  | " 43. 41            | 6,0 c.   | " 43. 44            | 3,0 c.   | " 43. 45 c.         | 2,6 c.   |
| 105                     | M. Cassino .                  | —                   | —        | —                   | —        | " 44. 30            | 2,0 c.   |
| 160                     | Ischia . . . .                | N " 43. 58 c.       | 8,0 c.   | " 44. 12-13         | 4,6 c.   | " 45. 7             | 1,8 c.   |
|                         |                               | E " 44. 0 c.        | 7,3 c.   |                     |          |                     |          |
| 190                     | Benevento . .                 | —                   | —        | —                   | —        | " 45. 0 ?           | 2,3 c.   |
| 200                     | Siena . . . .<br>(Osservanza) | —                   | —        | —                   | —        | " 45. 30            | 1,8 c.   |
| 200                     | Siena . . . .<br>(Università) | —                   | —        | " 44. 45            | 3,0 c.   | —                   | —        |
| 255                     | Capannoli . .                 | —                   | —        | " 44. 35            | 4,5 c.   | —                   | —        |
| 440                     | Trieste . . . .               | —                   | —        | " 45. 42            | 3,6 c.   | " 46. 1             | 3,1 c.   |
| 510                     | Agram . . . .                 | " 45. 0 c.          | 6,2 c.   | " 45. 48            | 3,9 c.   | NW " 46. 25         | 3,1 c.   |
|                         |                               |                     |          |                     |          | NE " 47. 0          |          |

Risulta da questa tabella che nel nostro caso la velocità superficiale delle onde costituenti l'inizio dei sismogrammi è stata di ben 6-8 km., quella delle onde costituenti il principio della cosiddetta 2<sup>a</sup> fase preliminare, di 3-4  $\frac{1}{2}$  km., e quella delle onde costituenti il massimo, di 2-3 km. L'importanza di questi risultati consiste in ciò, che si sono trovate velocità così ragguardevoli, specie per le prime onde, non solo per distanze di c. 500 km.; (Agram), ma anche per altre assai minori: ad es., di 160 km. (Ischia) e perfino di 18 km. (Roma) (1). E poichè questo è uno dei rari casi in cui

(1) Abbiám sempre parlato di velocità superficiali, e perciò si potrebbe giustamente sospettare che la notevole velocità di c. 6 km., che vien fuori, per le onde più veloci, dal combinare l'ora di Rocca di Papa con quella di Roma, possa essere notevolmente superiore a quella effettiva, quando cioè si tenga conto della profondità del focolare sismico e della tenue distanza di entrambe le località dall'epicentro. Per molte ragioni io sono portato a credere che si tratti, nel nostro caso, d'un focolare relativamente poco profondo, avuto anche riguardo alla rapida decrescenza dell'intensità sismica a partire dalla *zona macrosismica*; ma anche volendo ammettere per l'*ipocentro*, o focolare sismico, una profondità di ben 6 km., ciò che per me costituisce già un'esagerazione, in tale ipotesi la velocità superficiale da noi trovata tra Rocca di Papa e Roma non potrebbe che diminuire assai poco. Infatti, se, invece della differenza tra le distanze di queste due località dall'*epicentro* (cioè 18 km. — 6 km. = 12 km.), si assumesse quella delle rispettive distanze dall'*ipocentro* (cioè km. 18,97 c. — km. 8,48 c. = 10 km, 5 c.) verrebbe fuori una velocità effettiva di

$$\text{km. } 10,5 \text{ c. : } 2^{\circ} = \text{km. } 5 \frac{1}{4} \text{ c.}$$

un osservatorio di 1° ordine s'è trovato quasi all'epicentro, e per conseguenza se ne è potuta conoscere l'ora con tutta sicurezza, così è naturale che si debba accogliere i predetti risultati con grande fiducia (¹).

Mi piace, in ultimo, di comunicare come a valori che si avvicinano ai miei, per ciò che riguarda la velocità dei tremiti preliminari, è giunto recentemente il sig. G. Negri, sebbene per altra via. Ecco quello che egli conclude nel suo lavoro (²): « Dalla considerazione, dunque, tanto delle formole « giapponesi dedotte da numerose osservazioni con sismogrammi relativi a « terremoti vicini giapponesi, quanto dalle formole italiane rispetto a terre- « moti vicini italiani, si scorge che la velocità dei primi tremiti preliminari « si mantiene pressochè costante fino verso i 1000 km. circa, costante rap- « presentata da 6 km. per secondo circa pei terremoti giapponesi, e di 5 km. « per secondo pei terremoti italiani ».

Però, stando alle mie misure, le velocità giapponesi sarebbero perfino sorpassate da quelle italiane, e ciò proverebbe, una volta di più, quanto bisogna andar cauti nell'attribuire importanza a piccole divergenze in tal genere di ricerche, per loro natura difficilissime.

Chimica-fisica. — *Sulla dissociazione dei sali misti idrati.*

Nota di LUIGI ROLLA e GIOVANNI ANSALDO, presentata dal Corrisp.

A. GARBASSO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(¹) È vero che un caso simile s'ebbe pure per l'altra scossa laziale del 19 luglio 1899, quasi con lo stesso epicentro, quantunque più forte; ma disgraziatamente i dati orari dell'osservatorio di Rocca di Papa, non ancora sotto la mia direzione, non poterono in quel tempo essere inappuntabili, come avrò occasione di provare in un altro lavoro in corso.

(²) *Sulla velocità media apparente dei primi tremiti preliminari di terremoti vicini* (Anales de la Sociedad Científica Argentina, tom. LXXII, pag. 97. Buenos Aires, 1911).

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti* (1). Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

1. *Il sistema BaCl<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub>* (2).

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro di bario sino a 540° e a 52 molecole % di cloruro manganoso ove si nota un evidente gomito, per ridiscendere poi a 503° ad un punto eutettico a 63 molecole % di cloruro manganoso, e risalire quindi al punto di solidificazione del cloruro manganoso puro. Per tutte le miscele da 10 a 52 molecole % nelle curve di raffreddamento si nota un punto di arresto che oscilla da 533° a 554°, la cui durata non è calcolabile in causa dei frequenti sopraraffreddamenti; oltre a questo per quasi tutte queste miscele si nota ancora l'arresto eutettico a 503°.

Assai verosimilmente l'arresto tra 533° e 544° è dovuto alla formazione di un composto decomponibile alla fusione, la cui composizione non si può dedurre nè dalle durate di arresto nè dallo scomparire dell'eutettico esattamente, ma che tuttavia deve essere compresa tra 30 e 40 mol. % di cloruro manganoso (Tabella 1, fig. 1). La miscela eutettica giace circa a 64 mol. % di MnCl<sub>2</sub>. Vennero sempre usati 20 gr. di miscela.

TABELLA 1<sup>a</sup>.

| Molecole %<br>di Mn Cl <sub>2</sub> | Temperature<br>di cristallizz.<br>primaria | 1° arresto | 2° arresto | Durate<br>del secondo<br>arresto | Punto<br>di trasform.<br>di Ba Cl <sub>2</sub> |
|-------------------------------------|--------------------------------------------|------------|------------|----------------------------------|------------------------------------------------|
| 0                                   | 960°                                       | —          | —          | —                                | 923°                                           |
| 3                                   | 943                                        | 540°       | —          | —                                | 923                                            |
| 10                                  | 904                                        | ?          | 500°       | —                                | —                                              |
| 20                                  | 853                                        | 533        | —          | —                                | —                                              |
| 30                                  | 770                                        | 534        | 497        | 30''                             | —                                              |
| 35                                  | 720                                        | 554        | 493        | —                                | —                                              |
| 40                                  | 667                                        | 554        | 496        | —                                | —                                              |
| 45                                  | ?                                          | 534        | 495        | 40                               | —                                              |
| 50                                  | 554                                        | —          | 498        | 50                               | —                                              |
| 55                                  | 532                                        | —          | 505        | 100                              | —                                              |
| 60                                  | 520                                        | —          | 506        | 100                              | —                                              |
| 65                                  | ?                                          | —          | 503        | 120                              | —                                              |
| 70                                  | 556                                        | —          | 508        | 100                              | —                                              |
| 80                                  | 595                                        | —          | 504        | 80                               | —                                              |
| 90                                  | 623                                        | —          | 498        | 50                               | —                                              |
| 95                                  | 693                                        | —          | 495        | 10                               | —                                              |
| 100                                 | 650                                        | —          | —          | —                                | —                                              |

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Vedi Note precedenti. Questi Rendiconti, vol. XX, pp. 61, 496.



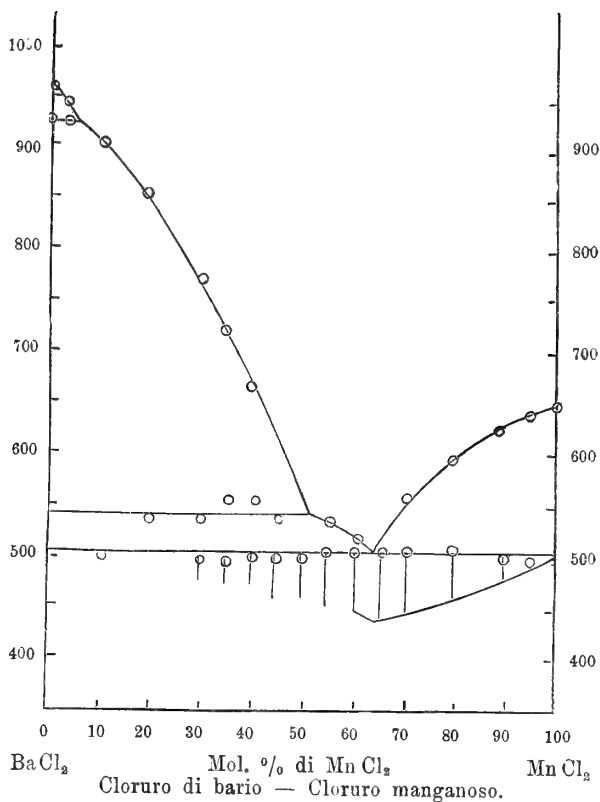


FIG. 1.

Essendo che il cloruro manganoso ed il cloruro di bario cristallizzano dalle loro soluzioni con diverse quantità di acqua di cristallizzazione, non credetti opportuno di ricercare se per soluzione acquosa mista dei due componenti si formasse un composto, non potendo poi trarre dai rapporti dei due sali in soluzione alcuna certa relazione coi loro rapporti ad alta temperatura.

## 2. Il sistema $CdCl_2 - PbCl_2$ .

Il sistema venne già sperimentato da G. Hermann <sup>(1)</sup>. La temperatura di cristallizzazione eutettica secondo questo sperimentatore giace a 585°, cioè un po' più bassa di quella da me trovata; tuttavia le concentrazioni eutettiche praticamente coincidono. Vennero sempre usati 10 gr. di miscela (Tabella 2<sup>a</sup>, fig. 2).

<sup>(1)</sup> Zeit. f. An. Chem. 71, 264, 1911.

TABELLA 2<sup>a</sup>.

| Molecole %<br>di Pb Cl <sub>2</sub> | Temperature<br>di cristalliz.<br>primaria | Temperature<br>dell'arresto<br>eutettico | Durate<br>in<br>secondi |
|-------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| 0                                   | 568°                                      | —                                        | —                       |
| 5                                   | 555                                       | 384°                                     | —                       |
| 10                                  | 543                                       | 385                                      | 20"                     |
| 20                                  | 524                                       | 385                                      | 30                      |
| 30                                  | 510                                       | 388                                      | 50                      |
| 40                                  | 472                                       | 390                                      | 60                      |
| 50                                  | 428                                       | 390                                      | 80                      |
| 60                                  | 400                                       | 389                                      | 90                      |
| 65                                  | eut.                                      | 389                                      | 120                     |
| 70                                  | 405                                       | 389                                      | 60                      |
| 80                                  | 440                                       | 389                                      | 30                      |
| 90                                  | 460                                       | 385                                      | 20                      |
| 95                                  | 485                                       | 385                                      | —                       |
| 100                                 | 495                                       | —                                        | —                       |

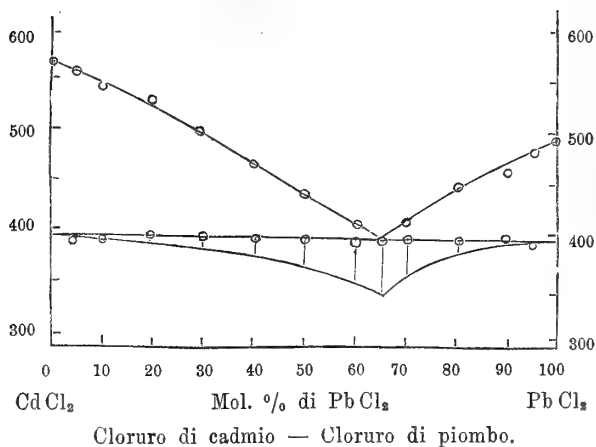


FIG. 2.

### 3. Il sistema CdI<sub>2</sub>-HgI<sub>2</sub>.

Il punto di solidificazione dell'ioduro di cadmio è dato da Carnelley <sup>(1)</sup> a 404° e da Ruff e Plato <sup>(2)</sup> a 350°; dalle mie esperienze esso risultò a 380°. Quello dell'ioduro di mercurio è dato da Reinders <sup>(3)</sup> a 255°,4 ed il suo punto di trasformazione a 127°, da Padoa e Tibaldi <sup>(4)</sup> rispettivamente a 254° e a 131°,9; dalle mie esperienze questi punti risultarono a 253° e a 128°.

I punti di solidificazione di tutte le miscele sono intermedi a quelli

<sup>(1)</sup> Journ. Chem. Soc., 1878.

<sup>(2)</sup> Ber. d. d. Chem. Gesch., 36, 2, 2357, 1903.

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. Phys. Ch., 32, 494, 1900.

<sup>(4)</sup> Gazz. Chim. It. 24, 92, 1904.

dei componenti, che formano così una serie continua di cristalli misti. dei quali si potè cogliere con sicurezza solo l'inizio di cristallizzazione.

TABELLA 3<sup>a</sup>.

| Molecole %<br>di Hg I <sub>2</sub> | Inizio<br>della<br>cristallizzaz. | Trasformaz.<br>di Hg I <sub>2</sub> |
|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 0                                  | 380°                              | —                                   |
| 10                                 | 366                               | —                                   |
| 20                                 | 345                               | —                                   |
| 30                                 | 334                               | —                                   |
| 40                                 | 325                               | —                                   |
| 50                                 | 314                               | —                                   |
| 60                                 | 309                               | —                                   |
| 70                                 | 300                               | 105°                                |
| 80                                 | 290                               | 118                                 |
| 90                                 | 270                               | 124                                 |
| 100                                | 253                               | 128                                 |

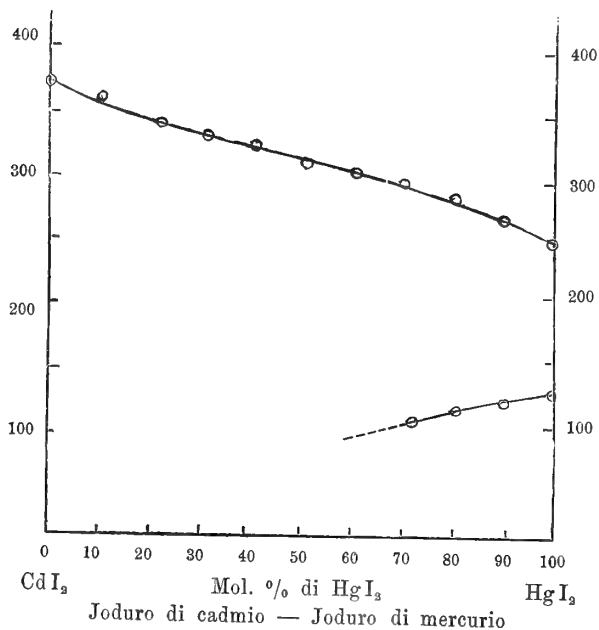


FIG. 3.

Il punto di trasformazione dell'ioduro di mercurio potè essere seguito soltanto sino a miscele contenenti 30 mol. % di ioduro di cadmio e si nota nelle curve di raffreddamento con deboli gomiti.

#### 4. Il sistema Hg Br<sub>2</sub> - Pb Br<sub>2</sub>.

Il punto di solidificazione del bromuro di mercurio è dato da Reinders (l. cit.) a 236°,5: dalle mie esperienze risultò a 238°, quello del bromuro di piombo a 366° (1).

(1) Questi Rendiconti, 20, 61, 191.

Fu possibile sperimentare miscele da 0 a 83.8 mol. % di bromuro di piombo; per miscele più ricche la massa entra in ebollizione prima che tutto il bromuro di piombo sia fuso.

Molto verosimilmente il bromuro di mercurio non scioglie allo stato solido il bromuro di piombo. Non si può però dire se il bromuro di piombo sciolga allo stato solido il bromuro di mercurio, ma certamente una quantità inferiore a 16.2 mol. % di  $\text{HgBr}_2$ , poichè a questa concentrazione l'arresto eutettico è ancora ben evidente.

La miscela eutettica giace a 5 mol. % di bromuro di piombo e a 232°.

TABELLA 4<sup>a</sup>.

| Molecole %<br>di $\text{PbBr}_2$ | Temperature<br>di cristallizz.<br>primaria | Temperature<br>di cristallizz.<br>eutettica | Durata<br>in<br>secondi |
|----------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|
| 0                                | 238°                                       | —                                           | —                       |
| 2.5                              | 236                                        | 232°                                        | 40''                    |
| 5                                | eut.                                       | 232                                         | 200                     |
| 6                                | 240                                        | 233                                         | 120                     |
| 7.5                              | 244                                        | 234                                         | 100                     |
| 10                               | 252                                        | 232                                         | 80                      |
| 20                               | 271                                        | 233                                         | 70                      |
| 30.4                             | 279                                        | 233                                         | 80                      |
| 41.2                             | 283                                        | 232                                         | 60                      |
| 51.1                             | 289                                        | 232                                         | 50                      |
| 63.0                             | 301                                        | 232                                         | 40                      |
| 73.3                             | 214                                        | 232                                         | 30                      |
| 83.8                             | 322                                        | 232                                         | 20                      |
| 100                              | 366                                        | —                                           | —                       |

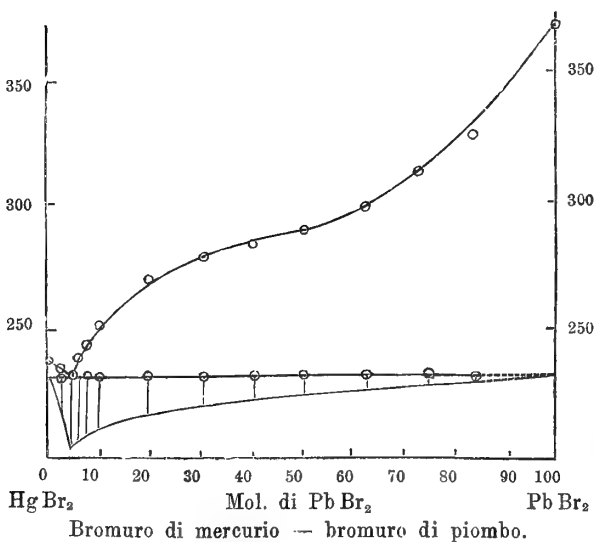


FIG. 4.

Riassumendo:

1. Il cloruro di bario dà col cloruro manganoso assai probabilmente un composto, la cui composizione varia tra 30 e 40 mol. % di cloruro manganoso.

2. Il cloruro di piombo dà col cloruro di cadmio un semplice eutettico; analogamente si comporta il bromuro di piombo col bromuro di mercurio.

3. L'ioduro di cadmio dà cristalli misti in ogni rapporto coll'ioduro di mercurio.

**Chimica agraria.** — *Sull'ufficio fisiologico del Magnesio nella pianta verde.* Nota di LUIGI BERNARDINI e GIUSEPPE MORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

**Chimica agraria.** — *Sulla composizione chimica dell'embrione del riso.* Nota di LUIGI BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

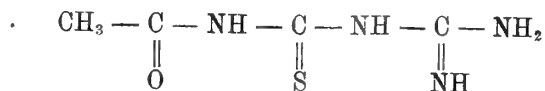
Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Azione dell'acido tioacetico sulla cianguanidina. (Sintesi della metil-imino-tio-triazina).* Nota preliminare di A. OSTROGOVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel 1880, G. Prätorius-Seidler<sup>(1)</sup>, riprendendo in esame un'esperienza fatta sette anni prima dal Baumann<sup>(2)</sup>, dalla quale risultava che l'acido tioacetico reagendo colla cianamide dà origine alla tiourea, potè dimostrare che accanto a questa sostanza si produce anche una certa quantità di *acetil-tiourea*, dovuta all'unione diretta dell'acido tioacetico colla cianamide.

Ora, avendo la cianamide una grande analogia di costituzione colla cianguanidina, mi parve interessante di cercare se l'acido tioacetico non fosse capace di addizionarsi anche a quest'ultima sostanza.

Si poteva sperare di giungere in questo modo alla *acetil-tioureido-guanidina*:



la quale poi, per eliminazione di una molecola d'acqua, avrebbe dovuto tras-

<sup>(1)</sup> J. f. pr. Ch. [2] XXI, 140 e 147 (1880).

<sup>(2)</sup> Ber. VI, 1403 (1873).

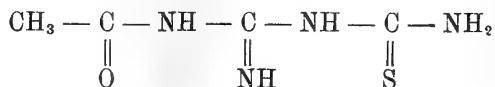
formarsi in *metil-imino-tio-triazina*, nello stesso modo come dall'acetil-guanil-urea e dall'acetil-biureto si passa alla metil-imino-ossi-<sup>(1)</sup> e alla metil-diossi-triazina<sup>(2)</sup>.

L'esperienza mi ha dimostrato infatti che per azione dell'acido tioacetico sulla cianguanidina si ottiene la triazina solfurata prevista e con un rendimento di poco inferiore a quello calcolato.

Finora, però, non posso dare una spiegazione sicura circa il meccanismo della formazione di questa tio-triazina, poichè non sono riuscito ancora ad isolare nè l'acetil-tioureido-guanidina, accennata più sopra, nè alcun altro prodotto intermediario.

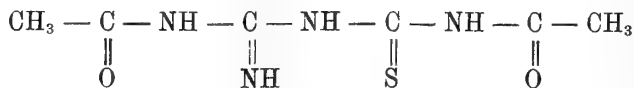
Tuttavia, tenendo conto del fatto che, durante l'operazione, si svolge una grande quantità d'idrogeno solforato, sono indotto a ritenere che debba aver luogo un processo normale di acetilazione della cianguanidina, processo che deve essere preceduto o seguito da un altro di solforazione del gruppo cianogeno, esistente nella cianguanidina stessa.

Ora, siccome il rendimento in tio-triazina è quasi quantitativo, non si può in alcun modo ammettere che questo processo di solforazione si produca per addizione dell'idrogeno solforato al gruppo cianogeno, poichè in questo caso l'idrogeno solforato dovrebbe essere completamente assorbito. Non si può perciò ammettere che l'acetil-cianguanidina, formata in una prima fase, addizioni idrogeno solforato e si trasformi perciò in acetil-guanil-tiourea



e che infine questa, perdendo una molecola d'acqua, dia origine alla tio-triazina.

Io credo, piuttosto, che (sia avanti, sia dopo l'acetilazione normale della cianguanidina) si produca l'addizione di un'intera molecola di acido tioacetico<sup>(3)</sup> al gruppo cianogeno, producendo così la diacetil-guanil-tiourea



la quale, perdendo poi una molecola di acido acetico, darebbe origine alla tio-triazina.

Considerato che tanto l'acetil-tioureido-guanidina, quanto il suo isomero l'acetil-guanil-tiourea, come pure l'acetil-cianguanidina, sono ancora sconosciute,

<sup>(1)</sup> A. Ostrogovich, Gazz. ch., XXXIX, I, 540 (1909).

<sup>(2)</sup> Idem., ibid., XLI, II, 70 (1911).

<sup>(3)</sup> Nelle esperienze eseguite finora, ho adoperato infatti un eccesso forte di acido tioacetico.

mi riserbo di continuare queste ricerche e di istituire altre esperienze per cercare di prepararle, collo scopo appunto di chiarire il meccanismo della formazione di questa tio-triazina. Così, per esempio, facendo reagire il cloruro d'acetile sulla guanil-tiourea, spero di ottenere, almeno sotto forma di cloridrato, una delle due acetil-guanil-tiouree isomere, analogamente a quanto ho ottenuto colla guanil-urea (1).

La metil-imino-tio-triazina è, per quanto io sappia, la prima tio-alchil-triazina che si conosca; i soli composti solforati, di questa serie delle triazine simmetriche, che ho trovato descritti nella letteratura, appartengono tutti al gruppo dell'acido cianurico. Essi sono gli acidi monotio-, ditio- e tritio-cianurico e i loro eteri (2), la ditio-ammelide e la tio-ammelina e i loro eteri (3), come pure gli eteri metilici di alcune alchil-tioammeline e ditioammelidi, aventi gli alchili legati all'amidogeno di queste basi (4).

\* \* \*

In un palloncino, munito di refrigerante a ricadere, si scaldano a bagnomaria, sul principio leggermente, 10 gr. di cianguanidina secca e ben polverizzata, con un miscuglio di 50 c.c. di acido tioacetico e 80 c.c. di etere acetico anidro.

Agitando il palloncino, tutta la sostanza si scioglie in brevissimo tempo, anche prima che l'etere acetico cominci a bollire. Alzando allora la temperatura del bagno, per fare entrare in ebullizione il solvente, comincia quasi subito a svilupparsi una grande quantità d'idrogeno solforato, che si fa arrivare in una boccia di lavaggio contenente una soluzione di permanganato di potassio. A questo punto, il liquido, che dapprima era limpido e di color giallo pallido, comincia ad intorbidarsi e ad acquistare una tinta molto più carica, e dopo breve tempo lascia deporre una sostanza cristallina, la quale aumenta moltissimo col prolungare il riscaldamento, tanto che ad un certo punto è necessario di agitare quasi continuamente il palloncino per evitare sussulti troppo forti. Si seguita così a scaldare fino a che non sia cessato

(1) A. Ostrogovich, loc. cit.

(2) O. Diels e M. Liebermann, Ber., 36, pag. 3196 (1903); Peter Klason, Jour. pr. Ch., [2], 33, pp. 116, 120, 122 (1886); A. W. Hofmann, Ber., 13, pag. 1351 (1880), e 18, pp. 2197, 2201 (1885).

(3) Peter Klason, loc. cit., pag. 296 e seg.; A. W. Hofmann, loc. cit., pag. 2756 e seg.; O. Diels, Ber., 32, pp. 696 (1899); B. Rathke, Ber., 18, pp. 3106 (1885), e 20, pag. 1059 (1887); A. Jamieson, Ann. 59, pag. 339 (1846); J. Ponomarew, Ж. 8, pp. 217 e 222 (1876): vedi anche Bull., 24, pag. 491 (1875).

N. B. — Rispetto alla nomenclatura, ho adottato, per maggiore semplicità, il termine *ammelide* invece di *acido melanurenico*, seguendo la proposta di P. Klason (J. pr. Ch., [2], 33, pag. 295).

(4) A. W. Hofmann, loc. cit., pp. 2761 e seg.

lo sviluppo dell'idrogeno solforato, ciò che richiede all'incirca due ore, e quindi si lascia freddare. Ciò fatto, si filtra alla pompa e si lava con etere acetico e poi con un po' di cloroformio, ottenendo così gr. 13,5 di metil-imino-tio-triazina, sotto forma di piccoli cristallini appena colorati in giallino.

Distillando a pressione ridotta il liquido filtrato, si ottiene una massa cristallina, umettata da un liquido fortemente colorato in rosso. Per aggiunta di cloroformio, la sostanza colorata si scioglie e rimane insolubile una polvere cristallina, la quale, filtrata e lavata con cloroformio, pesa gr. 2,2. Essa è identica al prodotto precedente, ma alquanto più impura e colorata in giallo. Il rendimento in sostanza greggia è quindi di gr. 15,7, pari al 93% circa del calcolato.

Per purificare il prodotto, il miglior modo è di scioglierlo in ammoniaca diluita, di decolorare per quanto si può la soluzione con carbone animale, avendo cura di mantenere sempre un leggero eccesso di ammoniaca in soluzione e di precipitare quindi frazionatamente con acido acetico. La prima porzione è quasi sempre leggerissimamente colorata, mentre il resto della sostanza si precipita sotto forma di piccoli cristallini bianchi. Si ripete, se è necessario, quest'operazione, e così si ottengono circa gr. 12 di sostanza pura e perfettamente bianca. Il rendimento in sostanza pura è quindi di circa il 71% del calcolato.

Scaldata sulla lamina di platino, essa si decompone senza fondere, lasciando un forte residuo di carbone. È assai poco solubile in acqua fredda; discretamente solubile, invece, in acqua bollente, dalla quale per raffreddamento si depono sotto forma di piccoli prismettini incolori e lucenti.

L'analisi, eseguita sulla sostanza ricristallizzata, ha dato valori che corrispondono perfettamente a quelli che si calcolano per la metil-imino-tio-triazina. È da osservare che, per avere valori giusti, bisogna adoperare una lunga spirale di rame ridotto, tanto nella determinazione del C e dell' H, quanto in quella dell' N, perchè durante la combustione si producono quantità rilevanti di vapori rossi.

I Sostanza gr. 0,1120; CO<sub>2</sub> gr. 0,1388; H<sub>2</sub>O gr. 0,0423.

II id. " 0,1852; N c.c. 63,3 a 23° e 757,8<sup>mm</sup>.

III id. " 0,3235; SO<sub>4</sub>Ba gr. 0,5289 (1).

|     | Trovato |       |       | Calcolato per C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> S |
|-----|---------|-------|-------|--------------------------------------------------------------|
|     | I       | II    | III   |                                                              |
| C % | 32,82   | —     | —     | 33,76                                                        |
| H % | 4,20    | —     | —     | 4,25                                                         |
| N % | —       | 39,30 | —     | 39,42                                                        |
| S % | —       | —     | 22,46 | 22,56                                                        |

(1) Lo zolfo è stato dosato col metodo di Antony e Lucchesi (Gazz. Chim., 29. I. pag. 181 (1899)), aumentando però quasi al doppio la quantità di carbonato di sodio, pur mantenendo le quantità di biossido di manganese e di permanganato di potassio date dagli autori.





Chimica. — *Sugli ossisolfuri di Antimonio*. Nota del dott. E. QUERCIGH, presentata dal Corrisp. A. PIUTTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *La supposta complessità del tellurio* <sup>(1)</sup>. Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'esatta conoscenza del peso atomico del tellurio ha ripreso recentemente maggior interesse in seguito ai risultati ottenuti nelle ricerche dei due chimici Browning e Flint. In una prima Nota questi autori <sup>(2)</sup> affermarono che sottoponendo il tellurio a un processo di frazionamento, era possibile separarlo in due parti di cui l'una aveva un peso atomico inferiore al valore noto di 127.5, l'altra un peso atomico maggiore. In una seconda pubblicazione Flint <sup>(3)</sup> non solo confermava i risultati precedenti, ma annunciava di essere riuscito ad ottenere con lo stesso metodo una frazione avente il peso atomico di 124.3.

Fino dalla pubblicazione della prima Nota, mi sono proposto di controllare i dati di Browning e Flint, con lo stesso metodo.

Il processo di frazionamento si basa sul seguente principio: se ad una soluzione di tetracloruro di tellurio (ottenuto per soluzione dell'anidride tellurosa nella minor quantità possibile di acido cloridrico concentrato) si aggiunge una forte quantità di acqua bollente, si precipita per idrolisi una parte dell'anidride tellurosa: il resto rimane in soluzione e si può recuperare per l'aggiunta di ammoniaca in eccesso e poi per aggiunta di acido acetico fino a lievissima acidità.

Browning e Flint procedendo con gr. 114 di  $\text{TeO}_2$  ad un frazionamento per precipitazione abbastanza numeroso, con metodo analogo a quello in uso per la separazione delle terre rare, sarebbero riusciti a ottenere, nelle frazioni di capo, dei prodotti a basso peso atomico, nelle frazioni di coda dei prodotti ad alto peso atomico. E precisamente nelle frazioni di capo il peso atomico medio di 126.49; nelle frazioni di coda il peso atomico medio di 128.85.

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

<sup>(2)</sup> American Journal of Science, vol. XXVIII, 112 e 347 (1909); Zeit. Anorg. Chemie 64, 112 (1909).

<sup>(3)</sup> American Journal of Science, vol. XXX, 209 (1910); Zeit. Anorg. Chemie 68, 251 (1910).

In seguito Flint operando sopra una maggiore quantità di tellurio, gr. 500, ottenne per l'ultima frazione di capo il peso atomico di 124.3: delle frazioni di coda non fece nessuna analisi, mentre ciò sarebbe stato molto importante. Si accontentò di un esame sommario qualitativo senza risultati sicuri. Il comportamento analitico corrispondeva a quello del tellurio.

È opportuno di far notare a questo punto, che l'idea di idrolizzare il tetracloruro di tellurio non è nuova. Venne già compiuta su pochi grammi di tetracloruro da Baker e Bennett <sup>(1)</sup> spingendo l'idrolisi fino ad ottenere la precipitazione dell'ossicloruro. Il risultato era stato che le quattro frazioni avevano un ugual peso atomico.  $Te = 127.6$ .

Negli ultimi mesi è apparsa una Nota di Harcourt e Baker <sup>(2)</sup> nella quale si nega la complessità del tellurio pretesa dal Flint. Questi autori trasformarono gr. 200 di acido tellurico puro, impiegato altra volta dal prof. Marckwald <sup>(3)</sup> per determinazione di peso atomico, in tetracloruro e lo idrolizzarono per quattro volte nel preciso modo di Flint. La quarta frazione di capo analizzata con grande esattezza diede per il tellurio il peso atomico di 127.54: mentre che il tellurio puro, ma senza frazionamento, aveva il peso atomico di 127.53.

Sebbene le analisi eseguite tanto per il metodo quanto per l'esattezza siano oltremodo soddisfacenti, sarebbe stato tuttavia desiderabile che i signori Harcourt e Baker avessero proseguito nel frazionamento ed avessero analizzato frazioni di capo e di coda. La loro ricerca sarebbe stata in tal caso più convincente.

Invece io ho proceduto a un frazionamento più completo ed ho inoltre analizzato frazioni di capo e di coda: tuttavia il risultato finale è in completo accordo con quello di Harcourt e Baker.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Il frazionamento del tellurio per idrolisi del tetracloruro.* — Gr. 200 di tellurio puro e fuso, di Kahlbaum, vennero distillati nel vuoto e poi sciolti in acido nitrico ( $d = 1.255$ ) e per evaporazione a 70-80° in capsula di porcellana si ottenne il nitrato basico in cristalli. Questo venne ridisciolto in acido nitrico e riottenuto per nuova evaporazione. Il nitrato lavato e asciugato alla pompa venne calcinato a biossido in crogiuolo di porcellana.

Con gr. 222 di  $TeO_2$ , ho proceduto al frazionamento, nell'ordine indicato dalla figura 1.

<sup>(1)</sup> Journal Chem. Soc. 1907, 91, 1849.

<sup>(2)</sup> Journal Chem. Soc. 1911, 99, 1311.

<sup>(3)</sup> Ber. 1910, 43, 1710.

Il biossido sciolto nella minore quantità possibile di acido cloridrico venne diluito con litri 7,7 di acqua bollente, cioè nella proporzione di Browning e Flint. Il precipitato raccolto e lavato con acqua venne nuovamente sciolto e precipitato per sei volte con una quantità d'acqua in proporzione di 3 litri per gr. 100 di  $\text{TeO}_2$ . L'anidride tellurosa rimasta nelle sei soluzioni venne recuperata con ammoniaca ed acido acetico: poi la 6<sup>a</sup> frazione

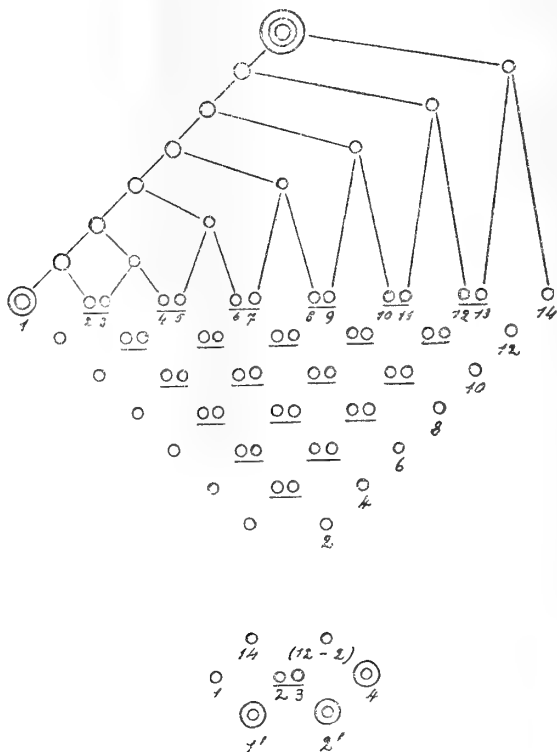


FIG. 1.

di capo e le sei recuperate vennero di nuovo idrolizzate. Si ottennero così 14 frazioni. La prima venne messa a parte e chiamata *frazione di capo*. Le altre vennero riunite a due a due, cioè 2 e 3, 4 e 5, 6 e 7, 8 e 9, 10 e 11, 12 e 13. La 14<sup>a</sup> frazione venne messa a parte. Si procedette ad un nuovo frazionamento: la frazione prima ed ultima vennero separate. Le altre riunite e frazionate di nuovo fino a ridursi a due frazioni: l'una prodotto dell'idrolisi, l'altra recuperata nel solito modo.

Le frazioni di coda furono di nuovo idrolizzate. La frazione 14<sup>a</sup> (gr. 6.55) a parte; le frazioni 12, 10, 8, 6, 4, 2 riunite (gr. 6,47) pure idrolizzate. Si ottennero così 4 frazioni nuove. La seconda e la terza riunite, furono pure idrolizzate. La frazione 1' venne chiamata *frazione penultima di coda*. Le frazioni 4 e 2' riunite vennero chiamate *frazione ultima di coda*.

Procedendo nel frazionamento in modo analogo a Browning e Flint ho riscontrato una *notevole differenza*, nel rapporto esistente fra le quantità di anidride tellurosa idrolizzata e quella non idrolizzata.

Nella prima Nota Browning e Flint dicono che da gr. 114 di  $\text{TeO}_2$  sciolti in acido cloridrico e idrolizzati con 4 litri di acqua, si separarono per idrolisi 76 gr. di  $\text{TeO}_2$  e gr. 38 rimasero in soluzione: cioè la parte non precipitata è il 33,3 % dell'anidride tellurosa.

Io invece trovai per gr. 222 di  $\text{TeO}_2$  idrolizzati gr. 201, in soluzione gr. 21, cioè il 9,5 % dell'anidride impiegata. Maggior divario esiste fra i miei dati e quelli di Flint.

Queste diversità si possono spiegare ammettendo che Browning e Flint non si siano mai posti in condizione di avere un completo equilibrio fra la parte idrolizzata e quella non idrolizzata. A questo proposito si noti che Flint dopo l'ottavo frazionamento separò la soluzione dell'ottavo precipitato e la fece bollire per 10-15 minuti: si depositarono ben gr. 42 di  $\text{TeO}_2$ , che avrebbero dovuto esser già precipitati se l'operazione fosse stata ben condotta. Un'altra causa di divario può risiedere nella quantità di acido cloridrico impiegata: sebbene questa causa non possa produrre una grande variazione nei risultati per la grande diluizione. Avendo poi pesato mano mano ciascuna frazione posso affermare che un frazionamento, in forma approssimativamente quantitativa, non esiste, perchè il rapporto in peso tra la parte idrolizzata e quella non idrolizzata di ciascuna frazione rimase invariato dal principio alla fine.

Per poter dedurre dai dati di frazionamento se i rapporti in peso variano ed in che senso ebbi sempre cura di stabilire un perfetto equilibrio fra la parte precipitata e quella in soluzione, facendo a tale scopo digerire a bagno maria per diverso tempo il precipitato con la soluzione.

*I metodi di analisi.* — I metodi di analisi impiegati furono due, indipendenti fra loro.

1° Metodo. Consiste nel preparare il nitrato basico di tellurio secondo le prescrizioni di Norris <sup>(1)</sup>, pesarlo, calcinarlo, e ripesare l'anidride tellurosa. La calcinazione venne compiuta in modo analogo a quello di Köthner <sup>(2)</sup>. Il nitrato basico di tellurio si trovava in un crogiuolo di platino coperto della capacità di circa  $\text{cm}^3$  50, sostenuto da un trepiede di platino poggiante in una capsula di platino. Tra il fondo del crogiuolo e quello della capsula vi era la distanza di circa un millimetro. Esternamente ed a lato del crogiuolo si trovava un termometro da 0° a 550°. La calcinazione veniva compiuta in circa 10 ore partendo da 175° e arrivando ad un massimo di 425°.

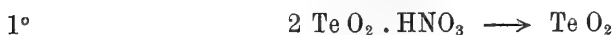
<sup>(1)</sup> Journal Amer. Chem. Soc. 28, 1675.

<sup>(2)</sup> Liebig's Annalen 319, 1 (1901).

Si manteneva a quest'ultima temperatura fino a costanza di peso. I fenomeni osservati nella calcinazione corrispondono esattamente a quelli osservati da Köthner.

2° Metodo. Consiste nel sciogliere il biossido in acido solforico e tartrato acido ammonico (1), e depositarlo poi per elettrolisi sopra un elettrodo cilindrico di platino. L'elettrodo col deposito veniva posto poi in una lunga provetta di vetro di Jena, in seguito, sciolto completamente entro la provetta il tellurio con acido nitrico ( $d = 1.255$ ), si evapora in stufa di porcellana, poi si calcinava, avendo messo sulla provetta un coperchio di porcellana, in un bagno ad aria costituito da un grossissimo crogiuolo di platino fino a 460° circa. Poi si pesava, si calcinava di nuovo e da ultimo per breve tempo a fiamma diretta fino a incipiente fusione di  $TeO_2$ .

Questi due metodi



si controllano a vicenda. Una delle cause più probabili d'errore è la perdita di peso per calcinazione. Ora nel 1° metodo una perdita di peso importa un abbassamento di peso atomico, nel 2° metodo un innalzamento del peso atomico del tellurio.

*I risultati analitici.* — « 1°. Frazione di capo ». Una parte di questa frazione, che sommava in tutto gr. 124, venne sciolta in acido cloridrico, riprecipitata col metodo all'ammoniaca e acido acetico, poi calcinata. Era perfettamente bianca. Vennero eseguite tre determinazioni col secondo metodo.

| N.° | Gr. Te | Gr. $TeO_2$ | Peso atomico |
|-----|--------|-------------|--------------|
| 1   | 0.9895 | 1.2870      | 127.42       |
| 2   | 1.1167 | 1.3965      | 127.71       |
| 3   | 1.6507 | 2.0655      | 127.34       |
|     |        |             | Media 127.49 |

Un'altra parte venne ridotta a tellurio metallico con cloridrato d'idrazina: il tellurio venne trasformato in nitrato basico, che poi fu ricristallizzato.

| N.° | Gr. $2 TeO_2 \cdot HNO_3$ | Gr. $TeO_2$ | Peso atomico |
|-----|---------------------------|-------------|--------------|
| 4   | 3.0255                    | 2.5268      | 127.64       |
| 5   | 3.3243                    | 2.7758      | 127.46       |
| 6   | 3.5758                    | 2.9861      | 127.55       |
|     |                           |             | Media 127.55 |

« 2°. Frazione penultima di coda ». Venne disciolta completamente e recuperata come sopra. Era bianca.

| N.° | Gr. Te | Gr. $TeO_2$ | Peso atomico |
|-----|--------|-------------|--------------|
| 9   | 1.0377 | 1.2975      | 127.81       |
| 10  | 0.8755 | 1.09435     | 128.01       |

(1) Gazz. Chim. Italiana, XXXV, a. 514 (1905).

« 3°. Frazione ultima di coda ». Venne sciolta e riprecipitata con ammoniaca e acido acetico, poi calcinata. Era leggermente giallognola.

| N.° | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------|-----------------------|--------------|
| 7   | 0.5285 | 0.6592                | 129.39       |

Il tellurio venne di nuovo recuperato e ripetuta la determinazione.

| N.° | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------|-----------------------|--------------|
| 8   | 0.4366 | 0.5444                | 129.60       |

« 4°. Frazioni ultima e penultima di coda, riunite ». Venne fatta una unica soluzione ed elettrolizzata in tre volte.

| N.°                     | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-------------------------|--------|-----------------------|--------------|
| 11 1 <sup>a</sup> fraz. | 1.4939 | 1.8680                | 127.78       |
| 12 2 <sup>a</sup> »     | 1.6037 | 2.0062                | 127.49       |
| 13 3 <sup>a</sup> »     | 1.5843 | 1.9804                | 127.99       |

Si ricuperò e si ripeté la determinazione della 1<sup>a</sup> frazione.

| N.° | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------|-----------------------|--------------|
| 14  | 1.3866 | 1.7351                | 127.32       |

Dai diversi bagni elettrolitici venne recuperata una piccola quantità di tellurio con cloruro stannoso: quantità che veniva lasciata in soluzione per poter ottenere un deposito lucente e non leggermente spugnoso come quando la deposizione è quantitativa. Poi tutto il tellurio, ottenuto per riduzione da Te O<sub>2</sub> con cloridrato d'idrazina, venne trasformato in nitrato basico e questo purificato.

| N.° | Gr. Te O <sub>2</sub> . HNO <sub>3</sub> | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|------------------------------------------|-----------------------|--------------|
| 15  | 1.3524                                   | 1.1291                | 127.33       |
| 16  | 1.0218                                   | 0.8534                | 127.64       |

Da queste determinazioni risulta che la frazione di capo possiede peso atomico normale: in una serie di determinazioni si ha in media  $Te = 127.49$ : in un'altra  $Te = 127.55$ ; due valori in accordo con quello adottato dalla Commissione internazionale dei pesi atomici, cioè 127.5.

Nelle frazioni di coda si hanno apparentemente dei valori elevati nel peso atomico: però in seguito a successivi trattamenti di purificazione si ritorna al peso atomico normale. Durante il lungo periodo di frazionamento è ben difficile evitare la presenza di piccole impurezze che poi si fanno sentire nelle determinazioni analitiche.

**Il frazionamento elettrico del tellurio.** — Esaurito il primo compito di controllo del metodo di Flint, ho fatto anche un tentativo di frazionamento per elettrolisi.

A me sembra che il frazionamento per elettrolisi debba portare un contributo nettamente risolutivo della questione. Infatti, due o più elementi sottoposti ad un processo di frazionamento elettrolitico, si possono sempre separare fra loro, almeno parzialmente.

A questa conclusione ci permettono di arrivare tutte le ricerche teoriche sul fenomeno dell'elettrolisi, sulla determinazione dei valori di scomposizione. Sarebbe anzi desiderabile che una tale ricerca fosse istituita anche per il tellurio, studiando i fenomeni di polarizzazione nelle soluzioni nelle quali esso è contenuto. Si potrebbe così giungere ad una conclusione definitiva.

Baker e Bennet <sup>(1)</sup> avevano già tentato un piccolo frazionamento elettrolitico con esito negativo.

Nel caso mio mi sono limitato di procedere alla elettrolisi nelle condizioni identiche a quelle che mi hanno da parecchio tempo permesso di ottenere un deposito ben aderente e quantitativo del tellurio.

Circa, gr. 25 di anidride tellurosa della « frazione di capo » cioè a peso atomico normale, vennero sottoposti a 10 successivi frazionamenti.

L'anidride venne sciolta in circa 60 cm. di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato, e gr. 125 di tartrato acido ammonico, diluito a un litro di acqua, e elettrolizzato a 50-60° con catodo rotante.

Superficie del catodo cm<sup>2</sup> 82.

Intensità in Ampère = 0,38.

Tensione agli elettrodi in Volta = 1.78 - 2.25.

Per i successivi frazionamenti si toglieva il tellurio dall'elettrodo con acido nitrico, si evaporava la soluzione nitrica ed il residuo si scioglieva di nuovo come sopra.

In ciascun frazionamento si separava una piccola frazione di capo, poi una grande frazione centrale, e si lasciava in soluzione una piccola frazione di coda. La frazione centrale veniva di nuovo elettrolizzata e così di seguito per 10 volte.

Le « frazioni di capo » riunite diedero il seguente risultato:

| N.° | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------|-----------------------|--------------|
| 17  | 1.5529 | 1.9420                | 127.71       |

La « frazione decima centrale » diede all'analisi

| N.° | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------|-----------------------|--------------|
| 18  | 0.9966 | 1.2462                | 127.76       |

Venne di questa frazione analizzato il nitrato basico di due preparazioni [(n. 19) e (nn. 20, 21)]

| N.° | Gr. 2 Te O <sub>2</sub> . HNO <sub>3</sub> | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------------------------------------------|-----------------------|--------------|
| 19  | 1.4145                                     | 1.1814                | 127.71       |
| 20  | 3.9674                                     | 3.3128                | 127.46       |
| 21  | 2.4144                                     | 2.0164                | 127.63       |
|     |                                            |                       | Media 127.60 |

<sup>(1)</sup> Loc. cit.



Le « frazioni riunite di coda » vennero ricuperate dal bagno elettrolitico con acido solfidrico. Il precipitato fu ossidato con acido nitrico: poi dopo aver scacciato l'acido e aver sciolto il residuo in acido cloridrico, si ricuperò il tellurio con ammoniaca e acido acetico.

| N.° | Gr. Te | Gr. Te O <sub>2</sub> | Peso atomico |
|-----|--------|-----------------------|--------------|
| 22  | 0.8529 | 1.0666                | 127.71       |

Anche il frazionamento elettrolitico ha avuto esito negativo circa la complessità del tellurio.

#### CONCLUSIONE.

Ripetendo esattamente il metodo di frazionamento di Browning e Flint ho avuto risultati negativi sulla complessità del tellurio, complessità affermata da quegli autori. Così pure il metodo di frazionamento elettrolitico ha dato risultati negativi.

Le mie conclusioni si accordano con quelli di Harcourt e Baker.  
Il tellurio possiede natura elementare.

*Botanica.* — *Ricerche anatomo-fisiologiche sopra le vie acquifere delle piante.* Nota preliminare del dott. L. MONTEMARTINI, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

*Patologia vegetale.* — *Attività enzimatiche di alcuni funghi parassiti di frutti* (<sup>1</sup>). Nota di DIANA BRUSCHI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Ad Hartig (*Zersetzungsersch. d. Holzes*, 1878) si debbono le prime osservazioni su enzimi citasici nei funghi parassiti del legno di alberi viventi. La *Sclerotinia libertiana*, secondo de Bary (*Bot. Zeitung*, 1886, pag. 415), secreta una citasi, che scioglie la lamella mediana e distrugge la cellulosa, ed una sostanza tossica di natura enzimatica (non chiaramente dimostrata) che uccide il protoplasma; ambedue agiscono solamente in reazione acida e sono efficacemente aiutate dall'acido ossalico fabbricato dallo stesso fungo. Marshall Ward (*Ann. of Bot.*, II, 1888, pag. 346) ha osservato in una forma di *Botrytis* parassita del giglio la secrezione di un enzima che scioglie la lamella mediana delle pareti cellulari (pectinasi) e perfora le membrane cellulose (citasi o cellulasi).

<sup>1</sup>) Ricerche eseguite nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.

Kissling (Zur Biol. d. *Botrytis cinerea*, Diss., Dresden 1889) ha confermato, quanto alla *Botrytis cinerea*, i dati di de Bary, sebbene non tenga chiaramente distinte l'azione tossica e l'azione disgregatrice. Anche Nordhausen (Jahrb. f. wiss. Bot., XXXIII, 1899, pag. 1) ha ritrovato la secrezione di un veleno enzimatico e di enzimi che hanno ambo le azioni, pectinasica e cellulastica, nella *Botrytis cinerea* e *Peziza sclerotiorum* (cfr. Beauverie, Comptes rendus, CXXXIII, 1901, pag. 107), mentre Behrens (Zeitschr. f. Pflanzenkr., III, 1894, pag. 84) conferma la presenza di enzima pectinasico e cellulastico nella *Botrytis*, ma dimostra (Centr. f. Bakteriolog., [2], IV, 1898, pag. 549) che l'estratto di questo fungo, come pure di *Penicillium luteum*, *Mucor stolonifer* e *Monilia fructigena* è velenoso anche dopo la cottura, contiene cioè un veleno fisso, nè enzimatico, nè volatile. Anche Petri (questi Rendic., [3], XVIII, 1909, I sem., pag. 545) ha trovato un potere citasico e secrezione di ossalato acido di potassio nella *Scler. libertiana*, e questo sale costituisce probabilmente il veleno in questione, ma nessuna produzione di veleni di natura tossinica.

A parte tale lato della questione, concernente l'azione tossica dei funghi parassiti, le ricerche più estese sui loro enzimi si debbono a Behrens. Egli ha trovato in una *Pseudodematophora* isolata da legno marcio di vite (Centr. f. Bakteriolog., [2], II, 1897, pag. 640) cellulasi, amilasi, invertasi, gelatinasi, emulsina: a proposito dei funghi produttori del marciume nelle frutta, ha trovato una vera cellulasi nella sola *Botrytis cinerea* (mentre Miyoshi — Bot. Zeitung, 1894, pag. 1 — aveva osservato che il *Penicillium glaucum* e il *Mucor stolonifer* forano le membrane cellulose per puro sforzo meccanico<sup>(1)</sup>, in seguito ad un sufficiente stimolo chemotropico), una vivace pectinasi nella *Botrytis*, *M. stolonifer*, *P. luteum*, mentre manca nella *M. fructigena*; un'invertasi in tutti questi funghi, tranne nel *M. stolonifer*<sup>(2)</sup>; un'amilasi (forse una maltasi) in tutti; una proteasi (tripsina e pepsina) in tutti, tranne nella *Monilia*<sup>(3)</sup>; un'emulsina nei *Penicillium*, *Botrytis*, *Monilia*.

La presenza di citasi (non sempre distinguendo l'azione cellulastica dalla pectinasica) è indicata da Hartig (ved. sopra), Czapek (Ber. botan. Ges., XVII, 1899, pag. 166), Kohnstamm (Beihefte Bot. Centr., X, 1901, pag. 116), Harder (Naturwiss. Zeitschr. f. Land. u. Forstw., VII, 1909, pag. 446) per i funghi parassiti del legno; da Herzberg (Beiträge z. Biol. d. Pilze, V, 1895, pag. 1) per le *Ustilago*, da Biffen (Ann. of Bot., XV, 1901, pag. 127) per la *Bulgaria inquinans*. Schorstein (Centr. f. Bakteriolog., [2], IX, 1902, pag. 436;

(<sup>1</sup>) Una *Phyllosticta* studiata E. W. Schmidt, Zeitschr. f. Pflanzenkr., XIX, 1909, pag. 102, perfora anche lamelle di celloidina se è stimolata chemotropicamente.

(<sup>2</sup>) Pantanelli invece (Ann. di Bot., III, 1905, pag. 113) si servi di questo fungo per studiare la secrezione di invertasi; Behrens forse si riferisce a culture su frutto.

(<sup>3</sup>) Nel testo di Behrens la *Monilia* è tacita a questo riguardo.

XVIII, 1907, pag. 402) ritiene di aver trovato nei funghi del legno un enzima che attacca i pentosani; del resto, anche Behrens (1898) ha trovato nella *Mon. fructigena* e nella *Botr. cinerea* un'emulsina che idrolizza la quercitrina, che è un pentoside (del ramnosio). Czapek (1899) indica come *hadromàsi* l'enzima che scinde la combinazione eterea della cellulosa con l'*hadromale* e che sotto altro nome era stato già studiato da Hartig e Marzell.

Le ricerche di de Bary, Behrens e Nordhausen sono inquinate dal fatto di avere adoperato senz'altro gli estratti della parte marcia (tuberi, frutti, foglie), in cui si potevano trovare anche i veleni o gli enzimi autoctoni della parte offesa, che probabilmente per le cellule similari sono anche più dannosi o più attivi dei veleni od enzimi secreti dal parassita. Inoltre, tranne la *Botrytis* e la *Monilia*, gli altri funghi studiati da Behrens sono più saprofiti che parassiti. Io invece ho fatto uso di culture pure di tre forme nettamente parassite: *Fusarium niveum*, *F. lycopersici* e *Monilia cinerea*, su substrato artificiale a base di gelatina nutritizia contenente anche estratto dell'organo su cui si doveva fare agire il parassita. Quando il fungo aveva raggiunto un notevole sviluppo e totalmente disciolto il substrato, veniva tritato, con aggiunta di circa 5 volumi di acqua e la poltiglia addizionata di una quantità di timolo appena sufficiente a impedire lo sviluppo di batterii. Dopo due giorni di autolisi a 30° C., una parte della poltiglia era filtrata per porcellana, e nell'estratto limpido, privo di germi, erano immersi pezzi o fettoline del frutto vivente, prelevate con le debite cautele asettiche. Questa prova, conservata in condizioni asettiche a 30° C., serviva per la ricerca di enzimi attivi sulle diverse lamelle della parete cellulare del frutto.

Il resto della poltiglia, non filtrata, veniva diviso in due parti, di cui una veniva mescolata con egual volume di poltiglia del medesimo frutto, l'altra lasciata a sè, e ambedue con aggiunta di timolo poste in autolisi a 30° C., accanto alla poltiglia del frutto egualmente addizionata di timolo (1 cc. di soluzione alcoolica satura per 100 cc.). Prima e dopo l'autolisi fu determinata l'acidità totale; gli zuccheri riduttori, dopo defecazione, secondo il metodo di Allihn, e così gli zuccheri non riduttori per idrolisi con  $H_2SO_4$   $\frac{1}{10}$  norm. a 75° C. per 20 minuti; l'azoto totale secondo Kjeldal-Gunning, l'azoto proteico secondo Barnstein. Dell'azoto totale, che in tali poltiglie acide non ebbe mai a variare, è riportata nelle tabelle la media delle determinazioni fatte prima e dopo l'autolisi.

Tutti i dati si riferiscono a 10 cc. delle poltiglie o miscele.

#### *Fusarium niveum* Atk.

La forma da me adoperata è quella isolata dal dott. E. Pantanelli da piantine di cocomero affette da avvizzimento (cfr. Italia Agricola, XLVI, 1909,

pag. 132). Si lascia facilmente coltivare in substrato artificiale: per le seguenti prove fu allevato in bevute da un litro, contenenti ognuna:

|                                                  |     |     |
|--------------------------------------------------|-----|-----|
| Nitrato ammonico . . . . .                       | 5   | gr. |
| Fosfato monopotassico . . . . .                  | 2,5 | "   |
| Solfato di magnesio cristallizzato . . . . .     | 2,5 | "   |
| Estratto di 50 gr. di zucchetti maturi . . . . . | —   |     |
| Gelatina . . . . .                               | 60  | "   |
| Acqua di fonte . . . . .                         | 500 | "   |

Su questa gelatina il *F. niveum* si sviluppa rapidamente a 25°, e in 20 giorni ha totalmente disciolto la gelatina e le albumine dello zucchetto. Si lascia sgocciolare completamente il liquido esterno, limpido, giallo-bruno, senza ledere nè sommergere la grossa coperta nivea, ricca di macroconidii e di clamidospore; poi questa si trita, e si opera con la poltiglia come si è detto.

*Azione tossica* — 20 minuti dopo che le fettoline di zucchetto (non ancora maturo) sono immerse nel filtrato sterile, crudo, della poltiglia del micelio (autolizzata), le cellule degli strati esterni hanno il protoplasma coartato e coagulato; il nucleo è ben visibile, rigonfiato, ma irregolare, torbido, coagulato. Aggiungendo una soluzione diluita di bleu di anilina o rosso-congo al liquido fungino, si può constatare che, a mano a mano che questo penetra nel tessuto, provoca la morte dei protoplasti: il processo mortale è completo in 5-10'. Nel medesimo liquido riscaldato a 100° in bagnomaria per 10' si ha la morte di talune cellule superficiali dopo un'ora, ma talune restano in vita fino al terzo giorno, mentre nel liquido crudo tutte le cellule muoiono entro le prime 4-5 ore, anche in tocchetti di 5 mm. di spessore.

*Attacco delle pareti cellulari* — 16 ore dopo l'immersione nel succo crudo, la polpa di zucchetto vivo si lascia facilmente disgregare, e ciò prova che la pectinasi ha cominciato ad agire; il 2° giorno le cellule superficiali del pezzo sono già isolate, e il 3° giorno sono separate le une dalle altre tutte le cellule, anche in pezzi di 1-2 cm. di spessore; la membrana cellulosa (parete propria) è intatta. Anche coltivando il *F. niveum* su zucchetto intero, vivo, ove si sviluppa rapidamente a 25° C., ho constatato la rapida disgregazione del tessuto senza attacco della cellulosa.

Il *F. niveum* secerne dunque una *pectinasi* che scioglie le materie pectiche della lamella mediana, ma non fabbrica cellulasi, almeno nelle condizioni delle mie esperienze. Nel liquido fungino cotto la disgregazione del tessuto comincia dopo il 10° giorno, a 25° C.

*Enzima proteolitico* — Come si vede dall'annessa tabella, in 7 giorni di autolisi a 30° C. nel succo di zucchetto, e molto più ancora nella pol-

| In 10 cc.                                                            | SUCCO DI ZUCCHETTO  |       |              | POLTIGLIA DI <i>F. niveum</i> |       |              | MISCELA DEI DUE SUCCHI |       |              |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------|-------|--------------|-------------------------------|-------|--------------|------------------------|-------|--------------|
|                                                                      | prima<br>l'autolisi | dopo  | variaz.<br>% | prima<br>l'autolisi           | dopo  | variaz.<br>% | prima<br>l'autolisi    | dopo  | variaz.<br>% |
| Acidità totale cc. <sup>1</sup> / <sub>10</sub><br>normale . . . . . | 0                   | 0,3   | —            | 1,7                           | 1,7   | —            | 0,85                   | 0,85  | —            |
| Zucchero totale mg.                                                  | 118,8               | 103,4 | — 12,9       | 39,8                          | 22,4  | — 43,7       | 79,3                   | 54,7  | — 31,0       |
| Zucchero facilmente<br>idrolizzabile . . . . .                       | 21,9                | 12,6  | — 42,4       | 16,0                          | 7,5   | — 53,1       | 18,9                   | 0     | — 100        |
| Zucchero riduttore . . . . .                                         | 96,9                | 90,8  | — 6,3        | 23,8                          | 14,9  | — 37,3       | 60,4                   | 54,8  | — 9,3        |
| Azoto totale . . . . .                                               | 10,10               | 10,10 | —            | 28,53                         | 28,53 | —            | 19,31                  | 19,31 | —            |
| "  proteico . . . . .                                                | 6,74                | 4,88  | — 27,6       | 23,86                         | 13,19 | — 44,7       | 15,30                  | 17,55 | +14,7        |
| "  non proteico . . . . .                                            | 3,36                | 5,22  | +55,3        | 4,67                          | 15,34 | +228,4       | 4,01                   | 1,76  | —56,1        |

tiglia del micelio di *F. niveum*, si svolse una vivace proteolisi, mentre nel miscuglio delle due poltiglie non solo non si ebbe proteolisi, ma anzi crebbero le sostanze azotate precipitabili con idrato di rame. Fra le molte spiegazioni possibili, si potrebbe anzitutto pensare che uno dei due succhi (quello del fungo?) contenesse una prosintesi, che venisse attivata da una cinasi contenuta nell'altro succo.

Per chiarire questo punto, fu ripetuta l'esperienza facendo agire la poltiglia del micelio su succo di zucchetto riscaldato a 100° in bagnomaria per 10', in modo da annullare i suoi enzimi:

| In 10 cc.                  | SUCCO<br>di<br>zucchetto<br>cotto | POLTIGLIA DI <i>F. niveum</i> |       |                 | MISCELA DEI DUE SUCCHI |       |                 |
|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------|------------------------|-------|-----------------|
|                            |                                   | prima<br>l'autolisi           | dopo  | variazioni<br>% | prima<br>l'autolisi    | dopo  | variazioni<br>% |
| Azoto totale . . . . . mg. | 12,35                             | 26,50                         | 26,50 | —               | 19,42                  | 19,42 | —               |
| "  proteico . . . . .      | 8,42                              | 22,66                         | 12,26 | — 45,8          | 15,54                  | 15,28 | — 1,67          |
| "  non proteico . . . . .  | 3,93                              | 3,84                          | 14,24 | +270,8          | 3,88                   | 4,14  | +6,70           |

In questo caso l'azione sintetica non superò l'azione proteolitica; però è manifesto che l'attività dell'enzima proteolitico del fungo subiva un forte impedimento dal succo, pur cotto, dello zucchetto. Si tratta dunque anche di un altro fattore sfavorevole, e si può pensare all'acidità, che nel sugo degli zucchetti era debole o nulla, per cui l'acidità della poltiglia miceliare era ridotta a metà nella miscela. Ripetevi quindi ancora la prova por-

tando con acido malico l'acidità del succo cotto di zucchetto ad egual grado (1,5) della poltiglia del micelio:

| In 10 cc.              | Succo di zucchetto cotto | POLTIGLIA DI <i>F. niveum</i> |                 |              | MISCELA DEI DUE SUCCHI |                 |              |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------|------------------------|-----------------|--------------|
|                        |                          | prima l'autolisi              | dopo l'autolisi | variazioni % | prima l'autolisi       | dopo l'autolisi | variazioni % |
| Azoto totale . . . mg. | 11,42                    | 28,73                         | 28,73           | —            | 20,08                  | 20,08           | —            |
| ” proteico . . . ”     | 8,05                     | 23,40                         | 14,75           | — 36,9       | 15,72                  | 13,20           | — 16,03      |
| ” non proteico ”       | 3,37                     | 5,33                          | 13,98           | + 162,2      | 4,36                   | 6,88            | + 57,7       |

Questa volta la proteasi del *Fusarium* potè sviluppare meglio la sua attività, grazie al mantenimento dell'acidità, però non ancora come nella poltiglia del solo micelio. Pur considerando che la proteasi era diluita a metà nella miscela (a tali diluizioni già forti si può ritenere che l'attività proteolitica diminuisca linearmente con la concentrazione), resta ancora una azione ostacolante la proteolisi, quando si mettono a contatto i due succhi, e ciò può essere dovuto ad un'azione reversiva, pallido ricordo dell'attività costruttrice di albumine nel fungo a spese di componenti azotati dello zucchetto, o ad una influenza antiproteolitica di qualche sostanza dello zucchetto.

Resta ad ogni modo il fatto che:

1°) tanto il *F. niveum*, quanto lo zucchetto quasi maturo contengono una proteasi capace di scindere le proprie albumine in autolisi;

2°) mescolando i due succhi la proteolisi è impedita, o mascherata da un'azione sintetica, la quale appare dovuta

a) in parte a cause eliminabili col riscaldamento del succo di zucchetto (cinasi che attiva l'enzima sintetico del fungo? antiproteasi? sostanza volatile antiproteolitica?);

b) in parte a cause che persistono dopo il riscaldamento del succo di zucchetto (diminuzione dell'acidità della poltiglia miceliare a contatto del succo neutro dello zucchetto; sostanze antiproteolitiche (tannino od altri composti aromatici?); prodotti di idrolisi che tendono a condensarsi).

A questo proposito è opportuno ricordare che Cook, Thompson, Bassett e Taubenhaus (*Science*, XXXIII, 1911, pag. 624) hanno stabilito che uno dei mezzi di difesa dei frutti non ancora maturi contro l'invasione dei funghi è la trasformazione ossidasica di sostanze tanniche in polifenoli nocivi per il fungo. Ora, il micelio di *F. niveum* contiene un'energica ossidasi.

*Enzimi respiratorii.* Gli enzimi respiratorii prevalgono nel *F. niveum*; gli zuccheri furono distrutti in maggior proporzione nella poltiglia del suo micelio che nella miscela dei due succhi; l'acidità per altro rimase invariata, forse perchè anche l'acido fu distrutto. Anche nel succo di zucchetto una piccola parte di zucchero scomparve durante l'autolisi, ma qui l'acidità aumentò leggermente.

**Parassitologia.** — *L'Anaplasma canis in Italia* <sup>(1)</sup>. Nota preventiva del dott. C. BASILE, presentata dal Socio B. GRASSI.

Theiler, nel 1910 <sup>(2)</sup>, creò il genere *Anaplasma*, per designare un protozoo parassita dei globuli rossi dei buoi, caratterizzato da un corpuscolo di cromatina privo di plasma.

Il genere *Anaplasma* è già noto in varie specie di animali; Gilrut, Sveet, Dodd l'hanno di già osservato e descritto nel sangue periferico di un giovine *Canis Dingo* <sup>(3)</sup> di Melbourne.

Nel corso delle mie ricerche sui protozoi dei mammiferi, in un paese presso Messina, ho potuto trovare, nel sangue periferico ed epatico di un cane, tra le tante specie di animali esaminati, dei corpi che morfologicamente si avvicinano a quelli descritti dal Theiler col nome di *Anaplasma marginale bovis*; per due volte consecutive ne ho potuto ottenere la riproduzione sperimentale in cagnolini neonati da qualche mese.

Della morfologia di questo protozoo del cane mi occuperò in una Nota di prossima pubblicazione, nella quale esporrò anche gli esperimenti già da me fatti.

#### RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio LEVI-CIVITA, a nome anche del Socio VOLTERRA, legge una relazione colla quale si propone la inserzione negli Atti accademici della Memoria avente per titolo: *Studio critico sulla teoria del Poynting*, dell'ing. CARLO FOSSA-MANCINI.

Le conclusioni della Commissione esaminatrice, poste ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci: TARAMELLI, GREENHILL, CANAVARI, ISSEL, PARONA, SILVESTRI, VENTURI; e dai signori: ANGELITTI, MASSINI.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. Path. Exot., marzo 1910.

<sup>(3)</sup> Parasitology, marzo 1911.

Fa inoltre menzione di una pubblicazione che ricorda le *Onoranze rese alla memoria di Michele Stefano De Rossi* per cura della Società sismologica italiana; di un'altra pubblicazione fatta in occasione del 500° anniversario della fondazione della Università di S. Andrea in Scozia; e delle pubblicazioni dell'Osservatorio di Santiago nel Cile.

Il Socio LUCIANI fa omaggio dell'ultimo volume della sua opera: *Fisiologia dell'uomo*, e ne parla.

### CONCORSI A PREMI

Elenco dei lavori presentati ai concorsi ai premi del Ministero della P. I.,  
per le *Scienze fisiche e chimiche*  
(Scadeza 31 dicembre 1911; due premi di L. 2000 ciascuno).

1. AMERIO ALESSANDRO. 1) « La determinazione della temperatura del sole » (st.) — 2) « Sulla emissione della fotosfera solare » (st.). — 3) « Ricerche sullo spettro e sulla temperatura della fotosfera solare 1-2 » (st.) — 4) « Una proposta riguardo la misura della temperatura delle stelle » (st.). — 5) « Recenti scoperte e progresso nell'astrofisica 1-2 » (st.). — 6) « Recenti progressi nello studio delle radiazioni di temperatura 1-2 » (st.). — 7) « Un'esperienza da lezione sulla ricomposizione della luce » (st.). — 8) « Le correnti telluriche al monte Rosa » (st.).

2. BERNINI ARCIERO. 1) « Sul moto ondulatorio nell'insegnamento elementare » (st.). — 2) « Fenomeni d'influenza prodotti dagli ioni emessi da una fiamma posta in un campo elettrico » (st.). — 3) « Esperienze da lezione per mettere in evidenza il campo elettrostatico degli ioni » (st.). — 4) « Sulla macchina idroelettrica ad influenza di R. W. Thomson » (st.). — 5) « Sulla radioattività dei gas emananti dalle sorgenti termali di S. Saturnino (Benetutti, Sardegna) » (st.). — 6) « Contributo allo studio della velocità degli ioni di fiamma » (st.). — 7) « Magnetoskope für Unterrichtszwecke » (st.). — 8) « Sul magnetismo susseguente del ferro. I » (st), II, III (ms.). — 9) « Sulla velocità degli ioni uscenti dalle fiamme salate e non salate » (ms.).

3. ERCOLINI GUIDO. 1) « Intorno alle recenti esperienze di elasticità » (st.). — 2) « Ampiezza d'oscillazione e intensità sonora » (st.). — 3) « Sulla polarizzazione degli elettrodi » (st.). — 4) « Esperienze col fischio di Galton circa la stabilità e lo stato limite del suono » (st.). — 5) « L'effetto Villari nel ferro assoggettato ad un campo periodicamente variabile » (st.). — 6) « Sulle variazioni magnetiche prodotte nel ferro delle deformazioni » (st.). — 7) « Sulle variazioni magnetiche prodotte nel nichel dalle deformazioni »



(st.). — 8) « Sulla magnetizzazione del ferro per effetto di due campi ortogonali » (st.). — 9) « Alcuni fenomeni magneto-elastici del ferro e del nichel » (st.).

4. DEL LUNGO CARLO. 1) « Leggi e principi di fisica, p.<sup>te</sup> I, II e III » (st.).

5. MINOZZI ARNALDO. 1) « Sui seleniuri di platino » (st.). — 2) « Preparazione di alcuni selencianoplatinati, n. I-II » (st.). — 3) « Sulla solubilizzazione del cloruro cromatico » (ms.).

6. PAPPADÀ NICOLA. 1) « I colloidi » (st.). — 2) « Sulla coagulazione del ferroianuro di rame » (st.). — 3) « Sulla coagulazione dell'azzurro di Berlino » (st.). — 4) « Sulla coagulazione dell'idrato ferrico » (st.). — 5) « Sulla gelatina dell'acido silicico » (st.). — 6) « Sulla natura della coagulazione e gelatinizzazione dell'acido silico » (st.). — 7) « Argento colloidale » (ms.). — 8) « Oro e platino colloidale » (ms.).

7. PEROTTI PIERLUIGI. 1) « Telefonografia » (st.). — 2) « Semplicissimo indicatore delle onde elettromagnetiche » (ms.). — 3) « Sul funzionamento dei microfoni del tipo Hughes come interruttori automatici » (ms.).

8. PLATANIA GIOVANNI. 1) « I fenomeni marittimi che accompagnarono il terremoto di Messina del 28 dicembre 1908. Prime osservazioni » (st.). — 2) « Risultati delle misure pireliometriche eseguite sull'Etna » (st.). — 3) « Il maremoto dello stretto di Messina del 28 dicembre 1908 » (st.). — 4) « Intorno a una recente pubblicazione sulle correnti dello Stretto di Messina » (st.). — 5) « L'inaugurazione del museo oceanografico del Principe di Monaco » (st.). — 6) « Ricerche oceanografiche norvegesi » (st.). — 7) « Osservazioni pireliometriche eseguite sull'Etna » (st.). — 8) « Intorno ad alcune sorgenti termali delle Isole Eolie » (st.). — 9) « Radioattività di materiali etnei » (st.). — 10) « Il marrobbio. Oscillazioni del mare nelle coste di Sicilia » (st.). — 11) « Ricerche sulle oscillazioni del mare nelle coste di Sicilia » (st.). — 12) « Osservazioni dei punti neutri di Arago e di Babinet eseguite in Catania » (st.). — 13) « Oscillazioni del mare nelle coste di Sicilia » (st.).

9. QUARTAROLI ALFREDO. 1) « Sull'energia degli elementi e sulla quantità che resta nelle combinazioni. Saggio di una teoria energetica dell'isomeria » (st.). — 2) « Citrati e tartarati basici di bario » (st.). — 3) « Ricerche su di un fosfato insolubile di sodio e sui composti complessi del citrato ammonico coi fosfati alcalino terrosi » (st.). — 4) « Sulla determinazione dell'energia acidi nei vini, nei mosti e negli aceti » (st.). — 5) « Sul problema della ripartizione delle basi fra gli acidi del vino » (st.). — 6) « Nuovo metodo per la preparazione del protossido d'azoto e applicazioni all'analisi dei nitrati » (st.). — 7) « Sull'analisi dei nitrati mediante l'acido formico » (st.). — 8) « Di un caso di autocatalisi e catalisi negativa simultanee » (st.). — 9) « Sulla determinazione dell'energia acida nei vini » (ms.).

10. SALVADORI ROBERTO. 1) « Combinazioni complesse del cobalto con gli acidi clorico e perclorico » (st.). — 2) « Sull' uso del perclorato di ammonico come reattivo. Perclorati metallo-ammonici » (st.). — 3) « Perclorati idrati ed ammoniacati di cobalto, nichel, manganese, cadmio, zinco, rame » (st.).

11. SCHINCAGLIA IGNAZIO. 1) « I raggi X » (st.). — 2) « Esercizi elementari di elettrotecnica » (st.). — 3) « Un capitolo di tecnologia fisica dei raggi Röntgen » (ms.)

#### CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA dà comunicazione di un invito pervenuto dalla Società Reale di Londra, la quale nel prossimo luglio celebrerà il 250° anniversario della propria fondazione.

Il Segretario MILLOSEVICH partecipa che l'Accademia di Scienze naturali di Filadelfia celebrerà nel prossimo luglio il suo primo centenario, e che ha inviato un cortese invito per assistere alla cerimonia.

E. M.

---

|                                                                                                                                        |          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>Quercigh</i> . Sugli ossisolfuri di Antimonio (pres. dal Corrisp. <i>Piutti</i> ) (*) . . . . .                                     | Pag. 218 |
| <i>Pellini</i> . La supposta complessità del tellurio (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) . . . . .                                    | " "      |
| <i>Montemartini</i> . Ricerche anatomo-fisiologiche sopra le vie acquifere delle piante (pres. dal Socio <i>Briosi</i> ) (*) . . . . . | " 225    |
| <i>Bruschi</i> . Attività enzimatiche di alcuni funghi parassiti di frutti (pres. dal Socio <i>Cuboni</i> ) . . . . .                  | " "      |
| <i>Basile</i> . L' <i>Anaplasma canis</i> in Italia (pres. dal Socio <i>Grassi</i> ) . . . . .                                         | " 231    |

RELAZIONI DI COMMISSIONI

|                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Levi-Civita</i> (relatore) e <i>Volterra</i> . Relazione sulla Memoria dell'ing. <i>Carlo Fossa-Mancini</i> intitolata: « Studio critico sulla teoria del Poynting » . . . . . | " " |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

PRESENTAZIONE DI LIBRI

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <i>Millosevich</i> (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci: <i>Taramelli</i> , <i>Greenhill</i> , <i>Canavari</i> , <i>Issel</i> , <i>Parona</i> , <i>Silvestri</i> , <i>Venturi</i> e dai signori: <i>Angelitti</i> , <i>Massini</i> , dalla Società sismologica italiana e dall'Osservatorio di Santiago nel Cile . . . . . | " "   |
| <i>Luciani</i> . Fa omaggio di una sua pubblicazione e ne parla . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | " 232 |

CONCORSI A PREMI

|                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Millosevich</i> (Segretario). Comunica l'elenco dei lavori presentati ai concorsi ai premi del Ministero della P. I. per le Scienze fisiche e chimiche, del 1911 . . . . . | " " |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

CORRISPONDENZA

|                                                                                                                                       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <i>Blaserna</i> (Presidente). Da comunicazione di un invito della Società Reale di Londra . . . . .                                   | " 234 |
| <i>Millosevich</i> (Segretario). Informa la Classe di un invito pervenuto dalla Accademia di scienze naturali di Filadelfia . . . . . | " "   |

ERRATA-CORRIGE

A pag. 69 linea 26 agg.: 31) « Ricerche teoriche e sperimentali sulle soluzioni solide » (ms.).

---

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 4 febbraio 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

|                                                                                                                                                                                                                                      |          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>Paternò e Moselli.</i> Fotosintesi di un alcaloide dall'acetofenone e dall'ammoniaca (*) . . . . .                                                                                                                                | Pag. 155 |
| <i>Nasini e Bresciani.</i> La materia allo stato di sovrapposizione e discontinuità in alcune sue proprietà fisiche col variare della temperatura (**)                                                                               | " "      |
| <i>Angeli e Valori.</i> Nuovi studi sopra gli azossicomposti. . . . .                                                                                                                                                                | " "      |
| <i>Lauricella.</i> Sulla risoluzione delle equazioni integro-differenziali dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti in superficie. . . . .                                                                   | " 165    |
| <i>Garbasso.</i> I conduttori a più periodi e la loro possibile applicazione nella pratica della telegrafia senza filo (*) . . . . .                                                                                                 | " 174    |
| <i>Piutti.</i> Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla (*) . . . . .                                                                                                                                              | " "      |
| <i>Molinari.</i> Sul vantaggio che presenta un'estensione delle funzioni di Green (pres. dal corrisp. <i>Di Legge</i> ) . . . . .                                                                                                    | " "      |
| <i>Horn.</i> La sincronizzazione elettrica ordinaria usata intermittenemente, per subordinare un pendolo oscillante secondo il tempo medio, ad uno oscillante secondo il tempo siderale (pres. dal corrisp. <i>Rajna</i> ) . . . . . | " 179    |
| <i>Pannelli.</i> Sopra alcune questioni riguardanti due fasci di curve dati in una superficie algebrica (pres. dal corrisp. <i>Castelnuovo</i> ) (*) . . . . .                                                                       | " 181    |
| <i>Tonelli.</i> Sulle orbite periodiche (pres. dal Socio <i>Pincherle</i> ) (*) . . . . .                                                                                                                                            | " "      |
| <i>Amoroso.</i> Contributo alla teoria matematica della dinamica economica (pres. dal corrisp. <i>Pantaleoni</i> ) (*) . . . . .                                                                                                     | " "      |
| <i>Corbinò.</i> Sulla misura del calore specifico dei metalli a temperature elevate (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> ) . . . . .                                                                                                     | " "      |
| <i>Id.</i> Le costanti termiche del tungsteno ad alta temperatura (pres. <i>Id.</i> ) . . . . .                                                                                                                                      | " 188    |
| <i>Guglielmo.</i> Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti e sulla teoria della pila (pres. <i>Id.</i> ) . . . . .                                                                        | " 194    |
| <i>Agamennone.</i> Sulla velocità di propagazione del terremoto laziale del 10 aprile 1911 (pres. dal Socio <i>Millosevich</i> ) . . . . .                                                                                           | " 201    |
| <i>Rolla e Ansaldo.</i> Sulla dissociazione dei sali misti idrati (pres. dal corrisp. <i>Garbasso</i> ) (*) . . . . .                                                                                                                | " 207    |
| <i>Sandonnini.</i> Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) . . . . .                                                                                                 | " 208    |
| <i>Bernardini e Morelli.</i> Sull'ufficio fisiologico del Magnesio nella pianta verde (pres. dal Socio <i>Paternò</i> ) (*) . . . . .                                                                                                | " 213    |
| <i>Bernardini.</i> Sulla composizione chimica dell'embrione del riso (pres. <i>Id.</i> ) (*) . . . . .                                                                                                                               | " "      |
| <i>Ostrogovich.</i> Azione dell'acido tioacetico sulla cianguanidina (Sintesi della metil-imino-tio-triazina) (pres. <i>Id.</i> ) . . . . .                                                                                          | " 213    |

Segue in terza pagina.

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli

(\*\*) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

**Abbonamento postale.**

Publicazione bimensile.

Roma 18 febbraio 1912.

N. 4.

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DI LINCEI

ANNO MCCIXI

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche, naturali.

*Seduta del 18 febbraio 1912.*

Volume XXI.º — Fascicolo 4.º

1.º SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

ESTRATO 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 pubblicano regolarmente due volte al mese essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due seste mensili dell'Accademia, nonché il bollettino bibliografico.

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

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 6 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 18 febbraio 1912.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Fotosintesi di un alcaloide dall'acetofenone e da l'ammoniaca.* Nota del Socio E. PATERNÒ e C. MASELLI.

Nella tornata del 17 febbraio 1909 uno di noi espose a quest'Accademia un breve sunto dei risultati dei suoi studî sulla sintesi in chimica organica per mezzo della luce solare, che sono stati poi pubblicati in forma estesa nella Gazzetta Chimica Italiana, in una serie di Memorie, delle quali, tre in comune col dott. Chieffi, una col dott. Traetta-Mosca, ed una col dott. Forli-Forti.

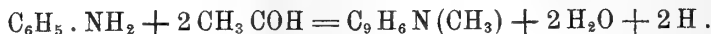
In questa Nota ci occuperemo della sintesi di un nuovo alcaloide.

Lo studio dell'azione della luce sulle sostanze azotate ha senza dubbio una importanza grandissima, e forse potrà in avvenire servire a chiarire la formazione delle sostanze azotate nelle piante. Ma finora non sono conosciuti che fatti isolati, e manca uno studio sistematico dell'argomento.

Ciamician e Silber, che hanno con una lunga serie di ricerche provato quanto sia estesa sotto l'influenza della luce l'azione riduttrice degli alcoli sulle sostanze più svariate, hanno pure preso in considerazione il comportamento di molti nitroderivati (nitrobenzolo, nitrotoluoli, nitroaniline, nitrobenzaldeide) con l'alcool etilico ed alcuni suoi omologhi, ed il comportamento di altri nitroderivati (nitrobenzaldeide, nitropiperonalio) col benzolo ecc. ecc.

Essi, oltre alla trasformazione dell'aldeide nitrobenzoica in acido nitrobenzoico (Gazz. Chim. 1903, I, 355) hanno provato che dai nitroderivati degli idrocarburi aromatici si ottengono le chinaldine, probabilmente do-

vute alla reazione fra l'anilina e l'acetaldeide, primi prodotti dell'azione fra nitrobenzolo ed alcool, secondo il processo di sintesi di Döbner e v. Miller:

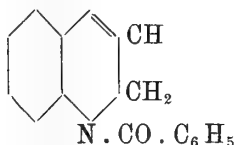


Per altri composti azotati, come l'alloxana, si ha la semplice riduzione in alloxantina; altri, come le ossime, passano da una forma stereoisomera in un'altra.

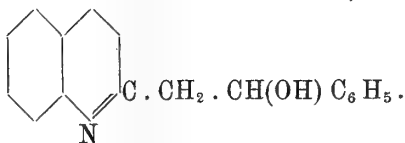
La reazione tra l'acido cianidrico e l'ammonaldehyde (Ciamician e Silber, Gazz. Chim. 1907, I, 266) non può considerarsi come fotosintesi, perchè la reazione avviene lo stesso senza la luce, per quanto meno completa.

Fra le trasformazioni dei nitrocomposti per mezzo della luce, importante è quella di Engler e Dorant (Berichte, 28, 2997, an. 1895) che condusse alla sintesi dell'indaco dal benziliden-*o*-nitroacetofenone.

Anche interessanti sono le esperienze di Benrath (Physikalisch-Chemisches Centralblatt, 3°, p. 374) sull'azione della benzaldeide con la chinolina e la chinaldina che agiscono diversamente, la prima dando



la seconda



In altri casi i nitroderivati agiscono come ossidanti rispetto alle aldeidi (aldeidi salicilica, cinnamica, piperonal, vanillina), che sono trasformate nei relativi acidi (Ciamician e Silber, Gazz. Chim. 1906, II, 201).

Da quanto abbiamo sommariamente esposto risulta che lo studio dell'azione della luce sui composti azotati si è finora limitato ai soliti fenomeni di riduzione e di ossidazione, o ad ottenere delle trasformazioni o intramolecolari o più complesse; ma nessuna esperienza è nota, nella quale sia stato introdotto l'azoto in una molecola di un altro composto qualsiasi. In altri termini, nessuna sintesi di composti organici azotati è stata conseguita per l'azione della luce, partendo da composti contenenti l'azoto inorganico.

Noi abbiamo iniziato una serie di ricerche a questo scopo, dirette principalmente ad introdurre l'azoto nella molecola organica fornito dai più semplici composti azotati inorganici, idrogenati o ossigenati.

Abbiamo cominciato dallo studio dell'azione dell'alcool sul benzofenone in presenza di ammoniaca, di sali ammoniacali e di nitrati, ed è notevole



il fatto che nel caso del nitrato di calcio si ha senza dubbio una riduzione di questo sale e la formazione di una sostanza organica azotata. Anche fra acetofenone, acetato ammonico ed alcool ha luogo reazione con formazione di una sostanza dotata di una forte fluorescenza verde, anch'essa azotata. Ma in questa Nota esporremo soltanto lo studio dell'azione dell'ammoniaca alcoolica sull'acetofenone, che ci ha condotto alla sintesi di un importante alcaloide, del quale è stato dato l'annuncio sin dal 29 maggio 1909 in una conferenza tenuta a Londra da uno di noi al VII Congresso di Chimica applicata (vedi anche *Gazzetta Chim.* 1909, II, pag. 213).

Cominceremo dal dire che esperienze comparative fatte nelle stesse condizioni ci hanno provato che la reazione non avviene fuori dell'azione diretta della luce solare.

In una prima esperienza furono esposti alla luce in tubo chiuso gr. 10 di acetofenone sciolti in cmc. 50 di ammoniaca alcoolica satura, per la durata di otto mesi, e cioè dal 5 agosto al 15 aprile 1908. La soluzione, in principio incolore, va mano mano colorandosi in giallo cedrino sempre più intenso, ma resta sempre limpida. All'apertura del tubo non si nota pressione.

Eliminato l'alcool a b. m., il residuo oleoso viene sottoposto alla distillazione in corrente di vapore; l'acqua ottenuta con la distillazione si presenta opalescente, ed odora debolmente di acetofenone. La parte oleosa rimasta nel palloncino viene separata dall'acqua e sciolta in alcool bollente: la soluzione, filtrata ed abbandonata a lenta evaporazione in cristallizzatore a temperatura ordinaria, deposita grossi cristalli trasparenti, incolori, disseminati in seno ad una resina gialla molle; trattando la massa a freddo con etere, questo scioglie la resina, ed i cristalli rimasti indisciolti sono raccolti su filtro, lavati con etere e purificati per cristallizzazione nel benzolo.

Così purificato, il nuovo prodotto si fonde a 227° senza decomposizione; riscaldando una piccola porzione in tubicino da saggio, svolge fumi bianchi che hanno reazione alcalina, e la sostanza sublima senza apparente decomposizione. È poco solubile nell'acqua, anche all'ebollizione; si scioglie meglio nell'alcool, e la soluzione possiede forte reazione alcalina. Si scioglie a freddo nell'acido acetico glaciale; con acido solforico concentrato la sostanza ingiallisce, ma non si carbonizza, e a caldo si scioglie completamente. Se a questa soluzione raffreddata si aggiunge un cristallino di bicromato potassico, si ottiene quasi subito una colorazione verde smeraldo.

In una seconda preparazione furono esposti all'azione della luce gr. 50 di acetofenone sciolti in cc. 250 di ammoniaca alcoolica, dal 27 settembre al 20 gennaio, cioè per 4 mesi circa; e si tentò di separare in modo diverso l'alcaloide nella speranza di ottenere un miglior rendimento: tentando cioè di separare l'alcaloide direttamente per mezzo di un acido dalla sostanza resinosa e dai prodotti inalterati.

Distillato l'alcool a b. m., il residuo oleoso denso, che pesava gr. 60; si divide in due parti; una si trattò con acido acetico, l'altra con acido cloridrico diluito: col primo si ebbe soluzione completa, con il secondo rimase una buona quantità di resina indisciolta. Alla soluzione acetica si aggiunse acqua che precipitò un olio bruno, e le due soluzioni acquose acide, separate dalla parte insolubile, furono filtrate e precipitate con ammoniacca; si separa un olio che si raccoglie lentamente, e che tende a solidificarsi, ma che non si rapprende.

Si scioglie a caldo in alcool, e la soluzione, dopo evaporazione spontanea del solvente, lascia un olio completamente solubile in acido acetico; aggiungendo a questa soluzione poco acido cloridrico ed alcool, si separano cristallini bianchi che furono riconosciuti per il cloridrato della base, fusibile a 227°.

La parte resinosa, insolubile in acido cloridrico diluito, viene sciolta nella miscela di etere e ligroina, e la soluzione abbandonata all'evaporazione spontanea. In seno al residuo si notano grossi cristalli trasparenti che possono raccogliersi con maggiore facilità dopo che la massa bruna vischiosa è rimasta per un giorno ad asciugare su mattonella porosa. Purificati per cristallizzazione nella miscela di alcool (1 parte) e ligroina (3 parti), si fondono a 122°, e sono *acetofenonpinacone*.

In una terza preparazione si adoperarono gr. 50 di acetofenone e cmc. 250 di ammoniacca alcoolica, per una durata d'insolazione eguale alla precedente. Si lascia evaporare l'alcool a temperatura ordinaria, e il residuo oleoso si riscalda per un giorno su b. m. bollente; si separano cristallini bianchi, che possono essere raccolti trattando il tutto con etere che scioglie solamente la parte resinosa. La parte cristallina, dopo asciugata all'aria, pesa gr. 5; riscaldata, si rammollisce verso 200°, ed è completamente fusa a 220° (base impura).

La soluzione eterea ha colore giallo e, dopo evaporazione spontanea del solvente, lascia un olio denso giallo (gr. 50) che emana odore aromatico. Quest'olio viene nuovamente sciolto in etere, e alla soluzione si aggiunge tanto etere di petrolio finchè si produce intorbidamento. Dopo lungo riposo, si trovano attaccate alle pareti del vaso delle goccioline oleose; si decanta allora la soluzione limpida e si scioglie in etere il residuo oleoso. La soluzione eterea, dopo evaporazione spontanea del solvente, lascia una resina gialla vischiosa. Dalla soluzione etere + etere di petrolio, distillando il solvente, su b. m., si ricava un liquido giallo oleoso trasparente, con odore che ricorda quello dell'acetofenone. Seminato con alcuni cristalli di acetofenonpinacone, non si ha accenno a cristallizzazione; allora si sottopone il liquido alla distillazione. Col riscaldamento si sviluppano vapori con reazione alcalina, ma non si avverte odore ammoniacale.

Si raccolgono diverse porzioni, alle temperature di 186-260°, 260-300° (in quantità maggiore delle altre), 300-320°, che si presentano tutte come

liquidi gialli oleosi, mentre l'ultima porzione, che distilla a 320-335°, è molto più densa, di colore giallo carico, e col raffreddamento si rapprende in una morsa cristallina impregnata di olio; separato questo per assorbimento sopra mattonella, e ricristallizzato il residuo, esso è costituito da alcaloide puro. Le prime porzioni furono trattate con acido cloridrico e distillate col vapor d'acqua; è trasportato un olio che bolle fra 185 e 205°, e dal punto di fusione del fenilidrazone fu riconosciuto per acetofenone inalterato.

In una quarta preparazione, finalmente, furono esposti al sole gr. 100 di acetofenone e cmc. 500 (dal 27 luglio 1909 al 18 marzo 1910) di ammoniaca alcoolica. Con l'evaporazione spontanea dell'alcool si separano dal liquido giallo grossi cristalli incolori trasparenti, che, raccolti su filtro e lavati con etere, dopo essiccazione all'aria, si fondono a 180-200° (gr. 12) (base impura). Continuando l'evaporazione a temperatura ordinaria, si ottiene in definitiva una resina gialla trasparente, disseminata di altri cristalli che, raccolti e lavati come prima, pesano gr. 5 e si fondono a 150-190° (base impura).

La parte resinosa (gr. 50) viene riscaldata per un giorno su b. m. bolente, ma non lascia separare altri cristalli. Dopo lungo riposo, accennando la massa pastosa a solidificare, si distende su mattonella porosa, e si può in tal modo raccogliere una sostanza solida (gr. 14.5), che lavata a freddo con etere di petrolio, in parte si scioglie colorando in giallo il solvente. La parte cristallina indisciolta (gr. 10) è solubile a caldo nel benzolo, ma col raffreddamento non torna a separarsi. Aggiungendo alla soluzione benzolica il triplo volume di etere di petrolio, dopo lungo riposo si separano cristalli riuniti in mammelloncini (base impura), mentre dalla soluzione decantata per evaporazione del solvente si separano altri cristalli fusibili a 20°, che sono di acetofenone. Complessivamente, da gr. 100 di acetofenone si ebbero circa 20 gr. dell'alcaloide ancora non del tutto puro, e possiamo affermare che anche nelle altre preparazioni mai si giunse ad avere di alcaloide un peso maggiore del 20 % dell'acetofenone adoperato.

Si completa la purificazione del nuovo alcaloide sciogliendo a caldo nell'alcool e lasciando evaporare la soluzione a temperatura ordinaria. Si hanno così grossi cristalli, trasparenti, molto ben definiti e dei quali il prof. Zambonini si compiacque di fare lo studio.

Sistema cristallino: triclino

$$a : b : c = 1,5017 : 1 : 1,5993$$

$$\alpha = 91^\circ 21 \frac{1}{2}'$$

$$\beta = 106 14$$

$$\gamma = 79 50 \frac{1}{2}'$$

Forme osservate:  $c \{001\}$ ,  $b \{010\}$ ,  $a \{100\}$ ,  $p \{101\}$ ,  $r \{\bar{1}01\}$ ,  $s \{11\bar{1}\}$ .  
I cristalli studiati sono tutti più o meno fortemente tabulari secondo  $\{001\}$

ed allungati nella direzione dell'asse  $a$ . Nella zona [010] spesso la forma dominante è  $\{100\}$  ed allora, come nell'attigua figura,  $\{101\}$  e  $\{\bar{1}01\}$  sono affatto subordinati: in altri casi, invece,  $\{101\}$  è molto più estesa di  $\{100\}$  e di  $\{\bar{1}01\}$ , che possono diventare esilissime. Non sono rari i geminati secondo la legge: piano di geminazione  $\{001\}$ .

Di solito i cristalli dei quali ho potuto disporre sono piuttosto mal conformati: le loro facce sono poco piane e le misure vanno soggette ad oscillazioni piuttosto forti. Alcuni pochi, però, hanno fornito buone misure ben concordanti, che si sono poste a base del calcolo delle costanti.

| Spigoli misurati                  | Media delle misure | Calcolo |
|-----------------------------------|--------------------|---------|
| (001) : (010)                     | 91°33'             | *       |
| (001) : (100)                     | 73 45              | *       |
| (100) : (010)                     | 100 11             | *       |
| (00 $\bar{1}$ ) : (11 $\bar{1}$ ) | 66 40              | *       |
| (010) : (11 $\bar{1}$ )           | 41 37              | *       |
| (001) : ( $\bar{1}01$ )           | 55 54              | 56°7'   |
| (010) : (10 $\bar{1}$ )           | 97 40              | 97 33   |
| (10 $\bar{1}$ ) : (11 $\bar{1}$ ) | 56 2               | 55 56   |
| (001) : (101)                     | 38 30              | 38 34   |
| (010) : (010)                     | 3 0                | 3 6     |

Sfaldatura un po' imperfetta parallelamente a  $\{010\}$ .

Su (001) una direzione di massima estinzione forma con lo spigolo [(001) : (010)] un angolo di 46° nell'angolo piano formato dagli spigoli [(001) : (010)] e [(001) : (100)]. In luce convergente si osserva, sempre su (001), un asse ottico all'orlo del campo.

La sostanza, allo stato di completa purezza, fonde a 227° senza decomposizione. È poco solubile nell'acqua anche alla ebollizione; poco nell'etere e nell'etere di petrolio a freddo: si scioglie meglio nell'alcool, e la soluzione possiede forte reazione alcalina. Si scioglie negli acidi acetico, solforico, nitrico; con acido cloridrico dà il sale, poco solubile.

All'analisi:

I. Gr. 0,2428 di sostanza essiccata a 100° e fusibile a 227°, diedero gr. 0,7330 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1564 di H<sub>2</sub>O.

II. Gr. 0,2250 di sostanza diedero cmc. 20.8 di N ( $t = 15°.5$ ;  $h = 763$ ).

Donde, in 100 parti, si ha:

|   | Trovato per % | Calcolato per C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> |
|---|---------------|--------------------------------------------------------------|
| C | 82.33         | 82.4                                                         |
| H | 7.15          | 6.9                                                          |
| N | 10.84         | 10.7                                                         |

Non ci fu possibile determinare il p. m. col metodo crioscopico adoperando la benzina, ed abbiamo dovuto ricorrere all'acido acetico, dal quale facilmente solidificava. I risultati ottenuti sono i seguenti:

| Concentrazione della soluzione | Abbassamento termometrico | Peso molecolare trovato |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 2.79                           | 0.42                      | 256.0                   |
| 3.35                           | 0.51                      | 254.5                   |
| 4.28                           | 0.56                      | 294.8                   |
| 5.25                           | 0.70                      | 291.0                   |
|                                |                           | MEDIA 274.0             |

Calcolato per la formola  $C_{18}H_{18}N_2$ , P. M. = 262.

Col metodo ebullioscopico, adoperando come solvente l'etere, non si potè determinare la grandezza molecolare del composto, perchè anche la soluzione satura, che ha la concentrazione di 1.508 %, bolle alla stessa temperatura del solvente, cioè dà una soluzione colloide come ha provato il prof. Paternò con parecchi altri alcaloidi (Rendiconti della Società Chimica Italiana, 1910, pag. 301).

Si prepararono alcuni sali della nuova base.

Il *nitrate* fu ottenuto sciogliendo la sostanza in acido nitrico concentrato (la soluzione ingiallisce leggermente col riscaldamento); per aggiunta di acqua si separarono abbondanti fiocchi bianchi che, purificati per cristallizzazione nell'acqua, fornirono una polvere bianca cristallina, fusibile a 258° con decomposizione.

Il *cloridrato* si ottiene per aggiunta di acido cloridrico fumante alla soluzione alcoolica o acetica della base. Si separa come polvere bianca cristallina che riscaldata, fino a 270°, non si fonde. A piccole porzioni, si può cristallizzare nell'acido acetico diluito e si separa dalla soluzione in lunghi cristalli aciculari bianchi, riuniti a ciuffetti. Riscaldato a 350° (temperatura del bagno esterno) in corrente di acido cloridrico secco, non si altera. All'analisi:

- I. Gr. 0,1352 di sostanza, sciolti in acqua acida per aggiunta di acido nitrico, consumarono cmc. 4.5 di soluzione decinormale di  $AgNO_3$  (Vohlard).
- II. Gr. 0,1246 di sostanza consumarono cmc. 4.1 di  $AgNO_3$  N/10. Donde, in 100 parti:

|     | Trovato per % |       | Calcolato per $C_{18}H_{18}N_2 \cdot HCl$ |
|-----|---------------|-------|-------------------------------------------|
|     | I             | II    |                                           |
| HCl | 12.14         | 12.04 | 12.2                                      |

Per aggiunta di ammoniaca alla soluzione acquosa-alcoolica o acetica del cloridrato, si riottiene la base fusibile a 227°.

Il *cloroplatinato* venne preparato per aggiunta della soluzione concentrata di cloruro di platino a quella acquosa alcoolica del cloridrato della base, contenente un eccesso di acido cloridrico. Si separa in laminette di color roseo carnicino e di aspetto sericeo; riscaldato in tubicino, a 260° incomincia ad annerire e a 268° si decompone rapidamente. All'analisi:

- I. Gr. 0,2194 di sostanza, calcinati, lasciarono gr. 0,0462 di platino.  
 II. Gr. 0,2986 di sostanza, calcinati, lasciarono gr. 0,0650 di platino. Donde si ha:

|    | Trovato per % |       | Calcolato per                                 |
|----|---------------|-------|-----------------------------------------------|
|    | I             | II    | $[C_{18}H_{18}N_2 \cdot HCl]_2 \cdot Pt Cl_4$ |
| Pt | 21.05         | 21.76 | 20.86                                         |

Il *sale di argento* fu preparato per azione diretta della soluzione di nitrato d'argento su quella acquoso-alcoolica della sostanza. Si separa sotto forma di polvere amorfa bianca.

Il *nitroso* derivato della base si prepara sciogliendo con lieve riscaldamento la base in un miscuglio di acido acetico ed alcool, ed aggiungendovi una soluzione di nitrito potassico al 20 % resa acida con acido acetico. Col riscaldamento ha luogo una viva reazione, con abbondante svolgimento gassoso (si avverte l'odore del nitrito di etile) e separazione di laminette lucenti. Il precipitato, raccolto su filtro, lavato con acqua e asciugato all'aria, si fonde a 215° in un liquido bruno che lentamente si decompone. È molto solubile in alcool; e per aggiunta di acqua alla soluzione, si separa il prodotto allo stato oleoso, nè è più possibile averlo cristallino. Si lava il prodotto cristallino con benzolo a caldo, ove è poco solubile; si raccoglie su filtro e, lasciato essiccare all'aria, si fonde a 218° con decomposizione.

All'analisi, gr. 0,1356 di sostanza diedero cmc. 15,3 di N a 15° e 752 mm. Donde si ha:

|   | Trovato per % | Calcolato per $C_{18}H_{17}N_4 \cdot NO$ |
|---|---------------|------------------------------------------|
| N | 13.07         | 14.4                                     |

I risultati finora ottenuti mostrano che il nuovo alcaloide avuto per azione della luce sulla soluzione dell'acetofenone nell'ammoniaca alcoolica è una base monoacida, priva di ossigeno e che corrisponde alla formola grezza  $C_{18}H_{18}N_2$ . Dà sali stabilissimi con gli idracidi; fornisce pure un sale di argento ed un mononitroso-derivato.

La formazione di questo alcaloide non può interpretarsi con una reazione stechiometrica semplice. La sua formola grezza  $C_{18}H_{18}N_2$  tende a far supporre che alla sua genesi, oltre a due molecole di acetofenone ed a due di ammoniaca, concorra la molecola dell'alcool per fornire gli altri due atomi di carbonio; ma non è necessario che l'alcool agisca come tale perchè nelle condizioni della esperienza è sempre possibile che intervenga sotto forma di

etilammina, o sotto forma di aldeide o di un suo composto ammoniacale. Ma che che ne sia, dall'addizione pura e semplice dei primi tre prodotti, eliminando l'ossigeno sotto forma di acqua, si perviene ad un composto  $C_{18}H_{18}N_2$ , o  $C_{18}H_{20}N_2$  nel caso in cui si supponga l'intervento dell'aldeide. Onde è necessario ammettere che per la formazione dell'alcaloide intervenga una ossidazione che elimini 4 o 2 atomi d'idrogeno: cosa del resto naturalissima in presenza dell'acetofenone che si trasformerebbe in acetobenzopinacone che abbiamo riscontrato nei prodotti della reazione.

In vista di tante complicazioni noi non tenteremo nemmeno di scrivere come ipotesi una formola di struttura. Sono necessarie ricerche più precise che non abbiamo avuto il tempo di fare. Diremo intanto che abbiamo tentato l'ossidazione dell'alcaloide col permanganato, e la determinazione dell'alchile col processo Zeisel, ma con risultati negativi. Nemmeno possiamo affermare con certezza la presenza di un doppio legame perchè la base in soluzione acetica scolora il permanganato nè più nè meno come l'acido acetico solo, ed in soluzione alcoolica la differenza nella velocità della reazione è così piccola che non può trarsi nessuna conseguenza.

Dobbiamo infine notare che l'alcaloide, riscaldato per 3 ore in tubo chiuso, a  $370^\circ$  si trasforma in parte in un liquido oleoso rosso-bruno; la maggior parte resta inalterata.

Si è inoltre tentata la riduzione della base con acido iodidrico e fosforo, secondo il metodo di Claus, adoperando gr. 3 della base, bagnata con poca acqua (1 cmc.) e mescolata con gr. 6 di fosforo rosso, e aggiungendo cautamente gr. 12 di iodio. Dopo 6 giorni di riscaldamento con piccola fiamma, si aggiunge acqua e si distilla in corrente di vapore. Insieme con l'acqua passa un olio leggermente colorato in giallo e con odore aromatico, ma in così piccola quantità da non permettere alcun saggio; il residuo della distillazione, dopo allontanata l'acqua, viene ripreso con alcool, e la soluzione filtrata, dopo evaporazione del solvente, lascia una massa di cristallini gialli, infusibili, che costituiscono il iodidrato della base.

I risultati contenuti in questa Nota erano stati ottenuti da noi circa tre anni addietro, ma, prima di pubblicarli, volevamo attendere i risultati di esperienze intraprese trattando l'acetofenone con soluzioni di ammoniaca nell'alcool metilico e nell'acetone, e di altre impiegando soluzioni alcooliche di metilammina ed etilammina. Ma un temporale ruppe i tubi dopo un anno d'insolazione, e perciò, avendo dovuto ripetere le esperienze, abbiamo creduto di non ritardare oltre a rendere pubblica la parte già annunciata al Congresso di Londra del 1909.

Fisica. — *I conduttori a più periodi e la loro possibile applicazione nella pratica della telegrafia senza filo.* Nota del Corrisp. A. GARBASSO.

1. Generalizzandosi l'uso dei cimometri la sintonizzazione degli apparecchi ha fatto ormai dei progressi notevoli nella pratica della telegrafia senza filo.

Sicchè si presenta l'opportunità di disporre nelle stazioni trasmetttrici di radiatori, che possano emettere onde di periodi differenti.

Non sembra consigliabile l'impiego di tanti apparecchi quanti sono i periodi che debbono essere usati, perchè, a prescindere dalle ragioni di spazio, la presenza di vari radiatori in una stessa stazione darebbe origine ad inconvenienti gravi. Piuttosto converrà di ricorrere ad un principio completamente diverso. La storia della teoria nell'ultimo decennio lo suggerisce senza ambiguità.

Helmholtz, nella sua Memoria classica su la dispersione anomala, aveva osservato che per spiegare l'esistenza di spettri con molte bande di assorbimento basta introdurre un ugual numero di *atomi* ad un periodo. Fu dimostrato più tardi che allo stesso scopo può bastare la considerazione di sistemi a più gradi di libertà.

Quello che è vero dell'assorbimento, è vero anche dell'emissione; le varie onde risultando dalla diversa eccitazione del radiatore. Analiticamente parlando, invece di cambiare le equazioni differenziali, si cambiano ad ogni volta le costanti di integrazione.

2. Ho studiato in particolare due tipi di radiatori, che chiamerò nel seguito *oscillatore a stella* e *oscillatore a catena*.

L'oscillatore a stella è costituito da  $n + 1$  capacità uguali, riunite due a due da  $n$  fili uguali. Il filo  $\nu$  riunisce la capacità  $C_0$  alla capacità  $C_\nu$ ; e l'indice  $\nu$  prende tutti i valori da 1 ad  $n$ .

Supponiamo trascurabili le resistenze e i coefficienti di induzione mutua, e indichiamo con  $L$  il valore comune degli  $n$  coefficienti di autoinduzione. Ponendo

$$D = \frac{d}{dt},$$

$$S = CLD^2 + 2,$$



la caratteristica dell'oscillatore a stella prenderà la forma

$$0 = \begin{vmatrix} S & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & S & 1 & 1 & \dots & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & S & 1 & \dots & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & S & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1 & S & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1 & 1 & S \end{vmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ \dots \\ n-2 \\ n-1 \\ n \end{matrix}$$

vale a dire

$$(S - 1)^{n-1} \cdot (S + n - 1) = 0.$$

Se ne conclude che l'oscillatore a stella ha sempre, per  $n > 1$ , due e due soli periodi.

Per  $n = 3$  una delle onde corrisponde all'ottava dell'altra.

3. L'oscillatore a catena è costituito da  $n + 1$  capacità uguali, riunite due a due da  $n$  fili uguali. Il filo  $\nu$  riunisce la capacità  $C_\nu$  alla capacità  $C_{\nu+1}$ ; e l'indice  $\nu$  prende tutti i valori da 1 ad  $n$ .

Con le ipotesi e le notazioni di prima, ponendo ancora

$$\mathcal{S} = -(\text{CLD}^2 + 2)$$

la caratteristica dell'oscillatore a catena prenderà la forma

$$0 = \begin{vmatrix} \mathcal{S} & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \mathcal{S} & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \mathcal{S} & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & \mathcal{S} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & \mathcal{S} & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & \mathcal{S} \end{vmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ \dots \\ n-2 \\ n-1 \\ n \end{matrix} ;$$

vale a dire

$$\sum_0^{\frac{n}{2}} h (-1)^h \cdot \binom{n-h}{h} \cdot \mathcal{S}^{n-2h} = 0, \quad [n \text{ pari}],$$

$$\sum_0^{\frac{n-1}{2}} h (-1)^h \cdot \binom{n-h}{h} \cdot \mathcal{S}^{n-2h} = 0, \quad [n \text{ dispari}].$$

Se ne conclude che l'oscillatore a catena ha in generale  $n$  periodi di vibrazione.

Per  $n$  dispari uno di questi periodi è dato sempre dalla

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{Cl}{2}}.$$

È facile determinare le condizioni di eccitazione che danno origine alle due onde nel caso dell'oscillatore a stella, o quelle che determinano il periodo singolare (per  $n$  dispari) nel caso dell'oscillatore a catena.

4. Per  $n = 2$  l'oscillatore a stella e l'oscillatore a catena coincidono. Ho studiato sperimentalmente questo caso più semplice, e dei risultati delle esperienze mi riservo di scrivere altrove; essi sono in pieno accordo con la teoria, e lasciano appunto sperare l'applicabilità pratica del sistema che si propone.

**Matematica.** — *Sopra alcune questioni riguardanti due fasci di curve dati in una superficie algebrica.* Nota del prof. M. PANNELLI, presentata dal Corrisp. G. CASTELNUOVO.

Questa breve Nota ha per oggetto lo studio dei caratteri della curva, luogo dei punti di contatto fra le curve di due fasci, dati in una superficie algebrica, e il numero delle curve dei fasci medesimi, che fra loro si osculano, oppure hanno un doppio contatto <sup>(1)</sup>.

1. La superficie  $F$  sulla quale sono dati i due fasci di curve  $(C)$  e  $(C')$ , si supporrà affatto priva di singolarità, il che, come è noto, non impone ad essa alcuna restrizione, purchè si immagini immersa in uno spazio ad un numero di dimensioni eguale o superiore a cinque. Si indicherà con  $n$  l'ordine e con  $p$  il genere di una curva  $C$  del fascio  $(C)$ , al quale si attribuirà un numero  $\sigma$  di punti-base, ciascuno multiplo ordinario secondo  $i$  per ogni curva del fascio stesso e a tangenti variabili con la curva. I simboli  $n', p', n', i'$  avranno significati analoghi rispetto all'altro fascio  $(C')$ . Inoltre, si farà l'ipotesi che i due fasci  $(C)$  e  $(C')$  non abbiano punti-base comuni, e si rappresenterà con  $m$  il numero dei punti in cui si tagliano due curve

<sup>(1)</sup> Questi problemi sono stati sin qui risolti in modo completo soltanto per il piano. Si consultino in proposito le due seguenti Note, entrambe inserite nel vol XXXI dell'Accad. della Scienze di Torino: Segre, *Intorno ad un carattere delle superficie ecc.*; Berzolari, *Sulle curve piane che in due dati fasci hanno un semplice o un doppio contatto, oppure si osculano.* Per più ampie notizie storiche sull'argomento veggasi l'articolo del Berzolari stesso: *Allgemeine Theorie der höheren ebenen algebraischen Curven*, § 38, pubblicato nella Rivista: *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, Band III, Theil II.

generiche  $C$  e  $C'$ , essendo  $m \geq 2$ . Infine, si chiamerà  $T$  la curva luogo dei punti di contatto fra le curve dei due fasci dati.

I due fasci  $(C)$  e  $(C')$  determinano il sistema lineare di curve  $|C + C'|$ . In virtù di un teorema di Enriques <sup>(1)</sup>, le Jacobiane  $(C + C')_j$  di tutte le reti contenute in questo sistema, appartengono ad un medesimo sistema lineare  $|(C + C')_j|$ . Fra le reti anzidette ve ne sono infinite, ciascuna delle quali viene individuata da due fasci  $C_0(C')$  e  $C'_0(C)$ , formati l'uno dalle curve composte da una curva fissa (ma arbitraria)  $C_0$  di  $(C)$  e dalle curve di  $(C')$ , e l'altro da quelle composte da una curva fissa (anche essa arbitraria)  $C'_0$  di  $(C')$  e dalle curve di  $(C)$ , i quali fasci hanno in comune la curva composta da  $C_0$  e  $C'_0$ . Ora si consideri una qualunque di siffatte reti. Per ogni punto  $M$  di  $C_0$  (o di  $C'_0$ ) passa una curva ed una sola del fascio  $(C')$ , o  $(C)$ ; e questa curva insieme con  $C_0$ , (o  $C'_0$ ), costituisce una curva (composta) della rete considerata, la quale possiede in  $M$  un punto doppio. Ciò dimostra intanto che le due curve  $C_0$  e  $C'_0$  fanno parte della Jacobiana della rete medesima. Sia poi  $P$  un punto qualunque della curva, che completa questa Jacobiana. Tutte le curve della rete, che passano per  $P$ , sono ivi tangenti fra loro. Fra queste curve ve n'ha una,  $C'_1$ , che appartiene al fascio  $C_0(C')$ , ed una,  $C_1$ , che appartiene al fascio  $C'_0(C)$ ; queste due curve  $C'_1$  e  $C_1$  si toccano dunque nel punto  $P$ , il quale per conseguenza giace sulla curva  $T$ . La Jacobiana della rete particolare presa in considerazione, si compone pertanto delle tre curve  $T, C_0$  e  $C'_0$ . Facendo variare le curve  $C_0$  e  $C'_0$  nei due fasci  $(C)$  e  $(C')$ , varia questa rete; ma la curva  $T$  fa sempre parte della sua Jacobiana. Dunque:

I. « Le Jacobiane  $(C + C')_j$  e le curve composte  $T + C + C'$  appartengono ad un medesimo sistema lineare: al sistema Jacobiano determinato dal sistema  $|C + C'|$  ».

Questo teorema, che può essere espresso mediante la seguente eguaglianza simbolica:

$$|(C + C')_j| = |T + C + C'|$$

permette di dedurre facilmente le proprietà della curva  $T$  da quelle note della Jacobiana  $(C + C')_j$ .

Inanzi tutto esso mostra che l'ordine di questa Jacobiana è uguale alla somma degli ordini delle tre curve  $T, C$  e  $C'$ . Quindi poichè l'ordine della Jacobiana medesima è <sup>(2)</sup>:

$$3(n + n') - 3\mu + \nu$$

<sup>(1)</sup> Enriques, *Intorno ai fondamenti della geometria sopra le superficie algebriche*, n. 13. Atti dell'Accad. delle Scienze di Torino, vol. XXXVII.

<sup>(2)</sup> Pannelli, *Sopra un carattere di una varietà algebrica a tre dimensioni*, § 3, n. 4, nota 11, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, tomo XXXII, 1911.

dove  $\mu$  indica l'ordine della superficie  $F$  e  $\nu$  la sua prima classe, e gli ordini delle curve  $C$  e  $C'$  sono  $n$  ed  $n'$ , si trova:

II. « La curva  $T$  è dell'ordine:

$$2(n + n') - 3\mu + \nu.$$

Inoltre, il grado di molteplicità per la Jacobiana  $(C + C')_j$  di un punto-base del fascio  $(C)$ , o  $(C')$ , è eguale alla somma dei gradi di molteplicità dello stesso punto per le tre curve  $T$ ,  $C$  e  $C'$ . Quindi poichè il primo di questi gradi è  $3i - 1$ , oppure  $3i' - 1$ , e quelli relativi alle curve  $C$  e  $C'$  sono anche noti, si ha <sup>(1)</sup>.

III. « La curva  $T$  possiede ciascun punto-base del fascio  $(C)$ , o  $(C')$ , « come punto multiplo secondo  $2i - 1$ , o  $2i' - 1$  ».

Infine, indicando con il simbolo  $gA$  il genere di una curva  $A$  tracciata sulla superficie  $F$ , lo stesso teorema I somministra la eguaglianza:

$$g(C + C')_j = g(T + C + C').$$

Ora è noto <sup>(2)</sup> che il genere  $H$  della Jacobiana di una rete  $(\Gamma)$  di curve  $\Gamma$ , del genere  $P$ , con  $\Sigma$  punti-base, data sopra una superficie  $F$ , è legato all'invariante  $\Omega$  di Castelnuovo-Enriques, che si riferisce alla superficie medesima, dalla relazione:

$$(1) \quad \Omega = H - 9P + \Sigma + 9.$$

Nel caso attuale è:

$$(\Gamma) = (C + C') \quad \Sigma = \sigma + \sigma'.$$

Quindi si ha intanto:

$$g(C + C')_j = \Omega + 9g(C + C') - (\sigma + \sigma') - 9.$$

D'altra parte, ricordando la formula con cui si calcola il genere di una curva composta, si trova:

$$g(T + C + C') = gT + g(C + C') + (TC) + (TC') - 1,$$

dove i simboli  $(TC)$  e  $(TC')$  indicano i numeri dei punti d'incontro della

<sup>(1)</sup> Cfr. Segre, loc. cit., n. 3.

<sup>(2)</sup> Severi, *Il genere aritmetico e il genere lineare ecc.*, n. 7, Atti dell'Accad. delle Scienze di Torino, vol. XXXVII (1902).

curva T con le curve C e C', situati fuori dei punti base. Dalle eguaglianze precedenti segue l'altra:

$$gT = \Omega + 8g(C + C') - (TC) - (TC') - (\sigma + \sigma') - 8.$$

Qui, rammentando che i generi delle due curve C e C' sono stati chiamati p e p', e che le curve medesime s'incontrano in m punti variabili si ha:

$$g(C + C') = p + p' + m - 1.$$

Inoltre, il fascio (C') sega sopra una curva generica C una serie lineare di ordine m, la quale possiede 2(m + p - 1) punti doppî; tanti sono dunque i punti di incontro (variabili) della curva T con C (1); epperò si ha ancora:

$$(TC) = 2(m + p - 1)$$

e analogamente:

$$(TC') = 2(m + p' - 1).$$

Infine, ponendo i valori di g(C + C'), (TC) e (TC') dati dalle formule precedenti, in quella che somministra il genere della curva T, e indicando questo genere con  $\pi$ , si conclude:

IV. « La curva T è del genere:

$$(2) \quad \pi = \Omega + 4m + 6(p + p') - (\sigma + \sigma') - 12.$$

2. Determinato in tal modo il genere  $\pi$  della curva T, si calcola facilmente prima il numero  $\tau$  delle curve dei due fasci (C) e (C'), che fra loro si osculano, e poi quello d delle curve, che hanno un doppio contatto, valendosi delle relazioni, che legano questi due numeri a quel genere, relazioni dovute al Segre, e dal Segre stesso applicate per risolvere i medesimi problemi nel caso in cui la superficie F sia un piano (2).

La prima delle due anzidette relazioni è questa:

$$\tau - 2\pi = 4m - (\sigma + \sigma') - I - 6$$

nella quale I indica l'invariante di Zeuthen-Segre della superficie F. Ponendo in essa in luogo di  $\pi$  il suo valore dato dalla formula (2), si ottiene:

I. « Il numero delle curve dei due fasci (C) e (C'), che fra loro si osculano, è:

$$\tau = 2\Omega - I + 12(m + p + p') - 3(\sigma + \sigma') - 30.$$

(1) Segre, loc. cit., n. 2.

(2) Segre, loc. cit., n. 6.

La seconda relazione è la seguente:

$$d + \tau + \pi = (2m + 2p - 3)(2m + 2p' - 3)$$

dalla quale si deduce subito:

II. « Il numero delle curve dei due fasci (C) e (C'), che hanno fra « loro un doppio contatto, è;

$$d = I - 3\Omega + 4[m(m + p + p') + pp' - 6(p + p') - 7m + \sigma + \sigma'] + 51.$$

Dalle formule precedenti si ricavano quelle che si riferiscono al caso in cui due fasci giacciono in un piano, ricordando che per questa superficie particolare si ha:  $\Omega = 10$ ,  $I = -1$ .

3. Sin qui si è supposto che i due fasci (C) e (C') non avessero alcun punto-base comune. Ora si tolga questa restrizione: ma si continui a chiamare  $\sigma$  e  $\sigma'$  i numeri dei punti base non comuni, e si dica poi  $s$  quello dei punti-base comuni;  $m$  indichi ancora il numero dei punti (variabili) comuni a due curve generiche C e C'. In questa ipotesi, ogni rete contenuta nel sistema  $|C + C'|$  possiede  $\sigma + \sigma' + s$  punti-base, e quindi in virtù della relazione (1), il genere  $\pi$  della curva T è dato dalla formula, che si deduce dalla (2), mettendo in essa  $\sigma + \sigma' + s$  al posto di  $\sigma + \sigma'$ . In tal modo e ricordando che  $\Omega$  è un invariante (relativo) della superficie F, si conclude:

« L'espressione:

$$(3) \quad \Omega = \pi - 4m - 6(p + p') + (\sigma + \sigma' + s) + 12$$

« formata con i caratteri di due fasci di curve dati ad arbitrio sopra una « superficie algebrica, non dipende dalla scelta dei fasci medesimi ».

L'invariantività di questa espressione può essere dimostrata *direttamente*, con un metodo affatto analogo a quello seguito da Enriques <sup>(1)</sup> per stabilire l'invariantività del carattere  $\Omega$ .

Se poi i due fasci (C) e (C') si prendono in una medesima rete, e si osserva che in questo caso la curva T si spezza nella Jacobiana della rete e nella curva, che i due fasci hanno in comune, la espressione (3) si riduce alla (1), e allora l'invariantività di questa ultima espressione è una conseguenza di quella della prima.

Si noti infine che la espressione (3) può servire a calcolare l'invariante  $\Omega$ , relativo ad una data superficie F, quando si scelgano i due fasci di curve (C) e (C') in modo, che sia possibile calcolare direttamente il genere  $\pi$  della curva T da essi determinata. Ecco due esempî:

<sup>(1)</sup> Enriques, *Introduzione alla geometria sulle superficie algebriche*, n. 41, Memorie della Società italiana delle Scienze, ser. III, tomo X, 1896.

1°. La superficie  $F$  sia un piano. Come fasci  $(C)$  e  $(C')$  si prendano un fascio di rette, avente per centro un punto  $O$ , e un fascio di coniche avente per base quattro punti, distinti da  $O$ . Si ha intanto:

$$m = 2 \quad , \quad p = p' = 0 \quad , \quad \sigma = 1 \quad , \quad \sigma' = 4 \quad . \quad s = 0 .$$

Inoltre in questo caso,  $T$  è la curva generata dal dato fascio di coniche e dal fascio ad esso proiettivo formato dalle rette polari, rispetto a queste coniche, del centro  $O$ , e quindi è una curva del terzo ordine del genere  $\pi = 1$ . Così si ritrova:  $\Omega = 10$ .

2°. La superficie  $F$  sia una superficie generale di ordine  $n$  dello spazio ordinario. Come fasci  $(C)$  e  $(C')$  si prendano quelli formati dalle curve, che si ottengono segnando la superficie con due fasci di piani, aventi per assi due rette sghembe  $R$  ed  $R'$ . Si ha intanto:

$$m = n \quad , \quad p = p' = \frac{1}{2}(n-1)(n-2) \quad , \quad \sigma = \sigma' = n \quad , \quad s = 0 .$$

Inoltre, come è facile riconoscere, la curva  $T$  è in questo caso il luogo dei punti di contatto delle tangenti alla superficie  $F$ , che si appoggiano alle due rette  $R$  ed  $R'$ , e quindi è l'intersezione di  $F$  con la superficie  $H$ , di ordine  $n$ , generata dal fascio di piani  $(R)$ , o  $(R')$ , con il fascio  $(F')$  formato dalle prime polari  $F'$ , rispetto ad  $F$ , dei punti della retta  $R'$  od  $R$ , i due fasci resi proiettivi, facendo corrispondere ad un piano del fascio  $(R)$ , o  $(R')$ , la polare  $F'$  del punto in cui il piano medesimo incontra la retta  $R'$  od  $R$ . Perciò la curva è del genere  $\pi = n^3 - 2n^2 + 1$ . Così si ritrova:

$$\Omega = n(n-4)^2 + 1 .$$

**Meccanica celeste. — *Sulle orbite periodiche.*** Nota I<sup>a</sup> di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

Si vogliono dare qui dei criteri atti a far riconoscere l'esistenza di orbite periodiche, per punti materiali liberi, sollecitati, da forze conservative, a muoversi in piano. È nota l'importanza di tale questione; ed è anche noto che l'unico criterio — veramente pratico — che si conosca è quello dato da E. T. Whittaker (1). Se non che, tale criterio ha il grave torto di essere stabilito per via tutt'altro che rigorosa. Esso consiste in ciò: se su due curve chiuse  $L_1, L_2$ , tali che la prima sia tutta circondata dalla seconda, una certa espressione  $T(= 2 \frac{U+h}{e} - \frac{\partial U}{\partial n})$ , in cui entrano, in modo molto semplice, la curvatura della linea, la componente della forza

(1) *On Periodic Orbits* (Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, volume LXII, n. 3, 1902).

normale alla linea e la funzione delle forze) è rispettivamente positiva, negativa, allora tra  $L_1$  e  $L_2$  esiste un'orbita periodica. La dimostrazione del criterio, data da Whittaker, è fondata sull'esistenza di una curva che renda massimo l'integrale dell'azione; la quale esistenza non si vede come possa essere rigorosamente stabilita (1). In questa Nota e in altra successiva, riprendendo la questione, si perviene a due criteri: il primo dei quali è quello stesso enunciato più sopra, quando si invertano i segni della espressione T sulle due curve  $L_1, L_2$  (2); il secondo poi è di ancor più facile applicazione, perchè in esso si elimina la considerazione della seconda linea  $L_2$  (3).

1. Sia  $U(x, y)$  la funzione delle forze,  $h$  la costante delle forze vive. Le equazioni del moto sono (prendendo uguale all'unità la massa del punto)

$$(1) \quad \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial y}.$$

Se  $\alpha$  è l'angolo che la direzione positiva della normale  $n$  alla traiettoria nel punto  $M(x, y)$  (4) fa con la direzione positiva dell'asse  $x$ , abbiamo, moltiplicando le equazioni (1) rispettivamente per  $\cos \alpha$  e  $\sin \alpha$ , e sommando

$$\frac{d^2x}{dt^2} \cos \alpha + \frac{d^2y}{dt^2} \sin \alpha = \frac{\partial U}{\partial n}.$$

E poichè il primo membro di questa uguaglianza rappresenta l'accelerazione normale alla traiettoria, presa col proprio segno o con segno contrario, a seconda che la traiettoria stessa rivolge la sua concavità verso l'interno o verso l'esterno, abbiamo ancora

$$\frac{v^2}{\rho} - \frac{\partial U}{\partial n} = 0,$$

dove  $v$  indica la velocità del punto  $e$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x'y'' - x''y'}{(x'^2 + y'^2)^{3/2}}$$

(1) Si osservi che, in ogni caso, qui non può trattarsi che di *massimo relativo*, *debole*, perchè la funzione che si deve integrare è sempre positiva.

(2) Con ciò, invece di un massimo, si può mostrare l'esistenza di un minimo.

(3) Una dimostrazione rigorosa del primo dei due criteri da noi stabiliti ci è pervenuta dal Dott. A. Signorini (« Sul teorema di Whittaker » in questi Rendiconti, 7 gennaio 1912) durante la correzione delle bozze di queste due Note.

(4) Prenderemo come senso positivo, su una curva chiusa, quello che lascia alla sua sinistra i punti della regione interna della curva che sono prossimi all'arco percorso. Prendiamo poi come direzione positiva della normale, quella che va verso l'interno della curva.



la curvatura della traiettoria (che è positiva o negativa a seconda che quest'ultima rivolge la sua concavità verso l'interno o verso l'esterno). Introducendo perciò l'integrale delle forze vive, le equazioni del moto diventano

$$(2) \quad v^2 = 2(U(x, y) + h),$$

$$(3) \quad 2 \frac{U(x, y) + h}{\rho} - \frac{\partial U}{\partial n} = 0,$$

la seconda delle quali determina le curve lungo cui il punto considerato può muoversi sotto l'azione delle forze date, mentre la prima fissa, per ogni posizione del punto la relativa velocità.

Orbene, si tratta di riconoscere se il punto mobile, posto nel campo di forza definito dalla  $U(x, y)$ , può percorrere delle traiettorie chiuse; vale a dire, si tratta di vedere se esistono degli integrali periodici per l'equazione differenziale del secondo ordine (3).

La teoria delle equazioni differenziali non insegna a risolvere problemi di simile natura; i quali perciò devono essere trattati con altri mezzi, che variano di indole a seconda dei casi. Una via, pertanto, si presenta naturale alla mente. È nota la relazione che passa tra i problemi di esistenza degli integrali delle equazioni differenziali ed il calcolo delle variazioni; più precisamente, è noto come la dimostrazione dell'esistenza di integrali di certe equazioni differenziali ordinarie o a derivate parziali, i quali soddisfino a prefissate condizioni, si riconduca a quelle dell'esistenza della soluzione di determinati problemi di minimo. Ebbene, questa intima relazione fra questioni di natura apparentemente diversa, ed il successo che talvolta ha coronato analoghi tentativi, ci suggeriscono di avviarci verso la trasformazione del nostro problema in un problema di minimo, per poi tentare la risoluzione di quest'ultimo. Disgraziatamente, se la trasformazione detta ce l'offre senz'altro il principio della minor azione, il calcolo delle variazioni non è altrettanto sollecito a darci la risoluzione del problema così ottenuto. Il metodo classico che ha dominato finora il calcolo delle variazioni, presupponendo la esistenza dell'integrale della relativa equazione differenziale di Eulero, ci riporterebbe, con un giro vizioso, al punto di partenza, senza averci procurato vantaggio alcuno. Tuttavia la questione non è disperata. All'infuori del metodo classico vi è ancora spiraglio di luce: vi sono altri modi di ragionare, che permettono, in taluni casi, di mostrare direttamente l'esistenza della soluzione in problemi di minimo. Ed è da questa parte che noi ci rivolgeremo, e ci gioveremo dei risultati ottenuti, nell'indirizzo detto, nella nostra Memoria: *Sui massimi e minimi assoluti del calcolo delle variazioni* <sup>(1)</sup>. Vero è che non riusciremo per questa via a determinare la condi-

(<sup>1</sup>) Rend. del Circolo Matem. di Palerm, t. XXXII (1911).

zione necessaria e sufficiente per l'esistenza di orbite chiuse; giungeremo però a stabilire dei criteri atti a far riconoscere tale esistenza, il che è appunto quanto abbiamo a principio annunciato.

2. In base al principio della minor azione di Maupertuis, una curva aperta  $C(A, B)$ , la quale sia interna al campo definito dalla disuguaglianza  $U(x, y) + h > 0$  ed abbia la tangente variabile in modo continuo, soddisfa certamente all'equazione differenziale (3) delle traiettorie, se, lungo essa, l'azione (nel senso di Tait e Thomson) è minima in confronto di quella relativa a tutte le altre curve  $C'(A, B)$  che congiungono gli estremi  $A$  e  $B$  di  $C(A, B)$ , che sono prossime a  $C$ . e che hanno tangente variabile, anche essa, in modo continuo. In simboli, la condizione si traduce nella disuguaglianza

$$\int_{C(A, B)} \sqrt{2(U+h)} ds \leq \int_{C'(A, B)} \sqrt{2(U+h)} ds.$$

Di qui si deduce immediatamente che, se  $C$  è una curva chiusa interna al campo definito dalla disuguaglianza  $U + h > 0$  ed avente tangente che varia in modo continuo, e se è

$$\int_C \sqrt{2(U+h)} ds \leq \int_{C'} \sqrt{2(U+h)} ds$$

per ogni altra curva  $C'$ , analoga alla  $C$  ed appartenente ad un intorno di questa sufficientemente piccolo, la  $C$  è un'orbita periodica che un punto materiale libero può descrivere sotto l'azione di forze provenienti dalla funzione  $U$ . Non si dice con ciò che tutte le orbite chiuse diano dei minimi per l'integrale di  $2(U+h)$ , ma quello che a noi importa è che, se un minimo esiste nelle condizioni dette, quel minimo dà senz'altro una traiettoria chiusa.

3. Ciò premesso, siano  $L_1$  e  $L_2$  due curve chiuse, delle quali la prima interamente circondata dalla seconda e tali che le loro coordinate, considerate come funzioni dell'arco, siano continue insieme alle loro derivate dei primi due ordini. Sia poi, in tutto il campo  $A$  limitato dalle due curve, ed in prossimità di esso,  $U(x, y) + h$  sempre maggiore di zero, ed inoltre, continua insieme alle sue derivate parziali dei primi due ordini. Ci proponiamo, allora, di dimostrare che se sulle  $L_1$  e  $L_2$  si ha sempre, rispettivamente <sup>(1)</sup>,

$$T \equiv 2 \frac{U+h}{e} - \frac{\partial U}{\partial n} < 0, \quad T > 0 \quad \left( e = \frac{x'y'' - x''y'}{(1+x'^2 + y'^2)^{3/2}} \right),$$

(<sup>1</sup>) Il senso positivo sulle curve è quello fissato nella Nota al n. 1.

esiste certamente un integrale periodico dell'equazione differenziale  $T = 0$ , vale a dire, esiste un'orbita periodica per il problema dinamico qui considerato, la quale risulta compresa fra le curve  $L_1, L_2$ .

4. Indichiamo con  $C$  una qualunque curva chiusa, rettificabile, appartenente al campo  $A$  e racchiudente la  $L_1$  (1). Per la sua rettificabilità, esiste determinato e finito l'integrale

$$\int_C \sqrt{U + h} ds;$$

e poichè, per la continuità di  $U + h$  e per l'ipotesi  $U + h > 0$ , si può trovare un numero  $m > 0$  tale che, in tutto un campo  $A'$  contenente nel suo interno il campo  $A$ , sia  $\sqrt{U + h} > m$ , ci troviamo nelle condizioni volute per la validità di un noto teorema di minimo dovuto al Lebesgue (2). Possiamo quindi affermare che esiste, fra le  $C$ , almeno una curva  $C_1$ , per la quale l'integrale della  $\sqrt{U + h}$  assume un valore minore o tutto al più uguale a quello relativo a qualsiasi altra curva  $C$ . La  $C_1$ , appartenendo alla famiglia delle  $C$  è di certo continua, rettificabile e chiusa. Per poter però affermare, secondo quanto si è detto alla fine del n. 2, che essa dà un integrale dell'equazione (3),  $T = 0$ , occorre mostrare: 1°) che essa ha, in ogni suo punto, tangente determinata, che varia in modo continuo; 2°) che è completamente interna al campo  $A$ , vale a dire, che non ha punti sulle  $L_1, L_2$ . Sfortunatamente, se è possibile mostrare che la  $C_1$  soddisfa alla prima delle due condizioni dette, non sembra si possa escludere che essa abbia punti sulle curve  $L_1, L_2$ . Tuttavia non ci lasceremo arrestare da questa difficoltà, che noi gireremo completamente mostrando, per altra via, come la  $C_1$  soddisfi in fatto all'equazione (3).

5. Prima di proseguire occorre ricordare la seguente proposizione stabilita da G. A. Bliss (3): se la funzione  $F(x, y, x', y')$ , per tutti i punti  $(x, y)$  di un determinato campo e per ogni coppia  $(x', y')$  di valori non ambedue nulli, è continua insieme alle due derivate parziali dei primi tre ordini (4) e soddisfa alle relazioni

$$F(x, y, kx', ky') = kF(x, y, x', y') \quad \text{per ogni } k > 0$$

$$F_1 = \frac{1}{y^2} F_{x'x'} = -\frac{1}{x'y'} F_{x'y'} = \frac{1}{x'^2} F_{y'y'} > 0;$$

(1) Questa  $C$  può anche coincidere, in tutto o in parte, con le curve  $L_1, L_2$ .

(2) *Intégrale, Longueur, Aire* (Annali di Matematica, 1902, n. 96). Vedi anche, per una proposizione più generale, la nostra Memoria già citata.

(3) *Sufficient condition for a minimum...* (Transactions of the American Math. Society, 1904).

(4) È però solo necessaria l'esistenza e la continuità di quelle derivate parziali del 3° ordine che contengono almeno una derivazione rispetto a  $x'$  o  $y'$ .

e se, inoltre, sull'arco di curva  $C(P_1, P_2)$ , *interna* al campo detto — e tale che le funzioni  $x(s)$ ,  $y(s)$ , che rappresentano le coordinate di un suo punto qualunque, siano continue insieme alle loro derivate dei primi due ordini — è sempre

$$F_{xy'} - F_{yx'} + F_1(x'y'' - x''y') < 0 \quad (\text{oppure } > 0);$$

allora è possibile congiungere i due punti  $P_1, P_2$  con un'altra linea  $C'(P_1, P_2)$ , situata alla sinistra (destra) di  $C$  <sup>(1)</sup> ed avente a comune con questa solo i punti  $P_1, P_2$ , in modo che l'integrale di  $F(x, y, x', y')$  <sup>(2)</sup>, esteso alle  $C(P_1, P_2)$ , sia minore dello stesso integrale calcolato lungo un'altra qualsiasi curva congiungente i punti detti, appartenente al campo limitato dalle  $C(P_1, P_2)$ ,  $C'(P_1, P_2)$ , e dotata ovunque, ad eccezione al più di un numero finito di punti, di tangente variabile in modo continuo.

6. Sia ora  $P$  un punto di  $C_1$ , appartenente a  $L_1$  (oppure a  $L_2$ ) e  $P_1, P_2$  due punti di  $L_1$  che comprendono fra loro  $P$ . Se poniamo

$$F(x, y, x', y') = \sqrt{U(x, y) + h} \cdot \sqrt{x'^2 + y'^2},$$

per questa funzione sono soddisfatte le condizioni dell'enunciato precedente (tenuto conto della nota relativa alle derivate terze) ed è, per le ipotesi fatte al n. 3,

$$F_{xy'} - F_{yx'} + F_1(x'y'' - x''y') = \frac{1}{2\sqrt{U+h}} \left( 2 \frac{U+h}{e} - \frac{\partial U}{\partial n} \right) < 0$$

su tutto l'arco  $L_1(P_1, P_2)$ . Potremo dunque determinare la curva  $C'(P_1, P_2)$ , di cui si parla al numero precedente; e questa, trovandosi alla sinistra di  $L_1(P_1, P_2)$ , risulterà esterna al campo  $A$ . Siano, poi,  $P'_1, P'_2$  due punti di  $L_1(P_1, P_2)$  distinti da  $P_1$  e  $P_2$  e compresi, il primo, fra  $P_1$  e  $P$ , e il secondo fra  $P$  e  $P_2$ . Congiungiamo  $P'_1$  e  $P'_2$  con una curva continua che si trovi tra la  $L_1(P_1, P_2)$  e la  $C'(P_1, P_2)$ , e che non abbia punti comuni con queste, ad eccezione di  $P'_1$  e  $P'_2$ . Inoltre, tale arco di linea  $C''(P'_1, P'_2)$  rimanga tutto interno al campo  $A'$  (nel quale si ha  $\sqrt{U+h} > m$ ). Indichiamo con  $A_1$  il campo che si ottiene da  $A$  sostituendo, all'arco  $L_1(P'_1, P'_2)$  del suo contorno, l'arco  $C''(P'_1, P'_2)$ ; e con  $B$  il campo che così si viene ad aggiungere ad  $A$ .

Il punto  $P$ , che non era interno ad  $A$ , viene ora a risultare *interno* ad  $A_1$ . Di più, vogliamo mostrare che la  $C_1$ , che dava il minimo di  $\int \sqrt{U+h} ds$  per tutte le curve di  $A$  continue, rettificabili, chiuse e circostanti  $L_1$ , dà ancora il minimo per tutte le curve analoghe contenute in  $A_1$ .

(1) Il senso positivo di  $C(P_1, P_2)$  va da  $P_1$  a  $P_2$ .

(2) Qui  $x', y'$  indicano le derivate delle coordinate del punto corrente sulla  $C$ .

Invero, sia  $C_2$  una di queste ultime. Se essa appartiene per intero ad  $A$ , la cosa è chiara di per sè. Supponiamo, invece, che esca da  $A$ , vale a dire, che si inoltri fra le  $C''(P'_1, P'_2), L_1(P'_1, P'_2)$ .

Sia  $C_2(P_3, P_4)$  un arco di  $C_2$  appartenente a  $B$ , il quale abbia su  $L_1$  solo gli estremi  $P_3, P_4$ . Scegliamo sopra esso i punti  $Q' = Q_1, Q_2 \dots, Q_n = Q''$  distinti da  $P_3, P_4$  e tali che i segmenti rettilinei che ordinatamente li congiungono due a due, non incontrino mai nè  $C'$  nè  $L_1$ . Si indichi con  $C_n(Q', Q'')$  la poligonale individuata da tali punti, e con  $C(P_3, Q'), C(Q'', P_4)$  due curve di  $B$  aventi tangente variabile in modo continuo e congiungenti, la prima,  $P_3$  e  $Q'$ , e la seconda  $Q'', P_4$ . La curva composta degli archi  $L_1(P_1 P_3), C(P_3 Q'), C_n(Q' Q''), C(Q'' P_4), L_1(P_4 P_2)$ , è, allora, tale (n. 5) che l'integrale di  $\sqrt{U + h}$ , calcolato lungo essa, risulta maggiore di

$$\int_{L_1(P_1 P_2)} \sqrt{U + h} ds.$$

Da ciò segue immediatamente

$$\int_{C(P_3 Q')} \dots + \int_{C_n(Q' Q'')} \dots + \int_{C(Q'' P_4)} \dots > \int_{L_1(P_3 P_4)} \dots$$

Ora, se tenendo fissi gli estremi della spezzata  $Q' Q''$ , aumentiamo via via il numero dei suoi lati, in modo che essi tendano tutti a zero, l'integrale esteso a  $C_n(Q' Q'')$  tenderà a

$$\int_{C_2(Q' Q'')} \dots$$

Possiamo quindi scrivere

$$\int_{C(P_3 Q')} \dots + \int_{C_2(Q' Q'')} \dots + \int_{C(Q'' P_4)} \dots \geq \int_{L_1(P_3 P_4)} \dots$$

Facciamo tendere qui  $Q'$  a  $P_3$ ,  $Q''$  a  $P_4$ ; il primo ed il terzo integrale tendono, allora, a zero, mentre il secondo tende all'integrale calcolato in  $C_2(P_3 P_4)$ . Si ha così

$$\int_{C_2(P_3 P_4)} \dots \geq \int_{L_1(P_3 P_4)} \dots$$

Stabilito ciò, osserviamo che gli archi analoghi a  $C_2(P_3, P_4)$ , in  $C_2$ , sono in numero finito, oppure costituiscono un'infinità numerabile, come risulta da un noto teorema di Cantor. Se perciò considerano la curva  $C_3$  che si

ottiene da  $C_2$  sostituendo a tutti gli archi  $C_2(P_3, P_4)$  i relativi archi  $L_1(P_3 P_4)$  di  $L_1$ , questa  $C_3$  risulta certamente continua, rettificabile <sup>(1)</sup>, chiusa, tutta costituita di punti di  $A$ , e circondata da  $L_1$ . Inoltre, per la disuguaglianza precedente è

$$\int_{C_2} \sqrt{U+h} ds \geq \int_{C_3} \sqrt{U+h} ds.$$

Si conclude, in base alla proprietà di minimo di  $C_1$ ,

$$\int_{C_2} \dots \geq \int_{C_3} \dots \geq \int_{C_1} \dots$$

Resta così pienamente dimostrato che la curva  $C_1$  dà, per l'integrale di  $\sqrt{U+h}$ , il minimo anche se al campo  $A$  sostituiamo quello più ampio  $A_1$ .

7. Sia ora  $P$  un punto qualunque di  $C_1$ , *interno* ad  $A$ . Applicando un risultato stabilito nella nostra Memoria citata (n. 29, osservazione finale) abbiamo che è possibile determinare un arco di  $C_1$ , che contenga  $P$  come punto *interno*, e che sia soluzione dell'equazione differenziale di Eulero relativa all'integrale di  $\sqrt{U+h}$ : equazione che non differisce dalla (3). Questa soluzione è tale che le coordinate di un suo punto qualunque, espresso in funzione dell'arco, risultano continue insieme alle loro derivate dei primi due ordini.

Se il punto  $P$ , invece che *interno*, fosse sul contorno di  $A$ , prenderemmo in considerazione il campo  $A_1$ , di cui si è parlato al num. precedente, e rispetto al quale  $P$  risulta *interno*, e giungeremmo ad un risultato identico a quello testè ottenuto.

Con ciò la proposizione enunciata al n. 3 è pienamente stabilita.

In una prossima Nota, dopo aver dato alcune estensioni del criterio ora dimostrato, ne stabiliremo un secondo.

<sup>(1)</sup> La sua lunghezza sarà minore della lunghezza di  $C_2$  aumentata di quella di  $L_1(P_1' P_2')$  e diminuita della somma delle lunghezze degli archi  $C_2(P_3 P_4)$ .

**Economia matematica.** — *Contributo alla teoria matematica della dinamica economica.* Nota I<sup>a</sup> del dott. L. AMOROSO, presentata dal Corrisp. M. PANTALEONI.

L'Economia matematica, nata con Cournot, e sviluppatasi con Jevons, Walras, Edgeworth, Fisher, è venuta in questi ultimi anni, mercè la grande opera di Vilfredo Pareto (1), ad acquistare i caratteri di scienza autonoma, che abbraccia, contemplandoli da un punto di vista teorico e generale, una classe molto estesa di fenomeni naturali, che comprensivamente vanno sotto il nome di fenomeni economici. La scienza, che così si è venuta a formare, deve essere considerata come una scienza matematica sul tipo della Geometria analitica e della Meccanica razionale. Come diceva anni or sono il senatore prof. Volterra in un discorso inaugurale (2), Descartes e Lagrange non esiterebbero a darle il titolo di Economia analitica.

Come la Meccanica razionale, l'Economia matematica comprende due parti: una parte statica, ed una parte dinamica. La formulazione matematica dei principii fondamentali della statica economica è stabilita esaurientemente nell'opera di Vilfredo Pareto. La dinamica economica è molto più arretrata. Il progresso dell'Economia matematica dipenderà, a nostro avviso, da una felice formulazione analitica dei principii fondamentali che regolano il movimento dei parametri, atti ad individuare la configurazione dei sistemi economici.

In due modi si possono concepire i fenomeni del moto. Come fenomeni di equilibri successivi: si parte da una data configurazione di equilibrio  $A_0$ : variando le condizioni che determinano l'equilibrio (forze e vincoli) si passa dalla configurazione  $A_0$  ad una nuova configurazione di equilibrio  $A_1$ ; le condizioni che individuano l'equilibrio variano ancora, e si passa dalla configurazione  $A_1$  alla configurazione  $A_2$ ; e così via. In questo modo di concepire le cose si suppone che le variazioni delle condizioni, che individuano l'equilibrio (forze e vincoli), avvengano con discontinuità, e che fra due variazioni consecutive passi tanto tempo, quanto è necessario perchè il sistema economico assuma la nuova configurazione, che corrisponde alle condizioni

(1) Cfr. Pareto, *Manuale di economia politica*, Milano, 1906, *Appendice matematica*; *Manuel d'économie politique*, Paris, 1909, *Appendix mathématique* e soprattutto l'articolo *Économie mathématique* nella *Encyclopédie des sciences mathématiques*, t. I, vol. IV, pp. 591 e segg.

(2) Volterra, *Sui tentativi di applicazione della matematica alle scienze biologiche e sociali*. R. Università di Roma, Annuario per l'anno scolastico 1901-02.

trasformate. In sostanza si viene in tal modo a trascurare i fenomeni dell'inerzia, e le leggi della dinamica si ottengono applicando successivamente le leggi della statica.

Come in Meccanica, così in Economia tale concezione non corrisponde che molto imperfettamente a quello che succede nella realtà, in cui in generale avvengono in ogni istante variazioni delle *condizioni* dell'equilibrio, prima che il sistema abbia effettivamente raggiunto la posizione di equilibrio corrispondente alle condizioni esistenti nell'istante precedente.

Ci si può porre invece da un punto di vista del tutto differente, che diremo *infinitesimale*, e che è quello della ordinaria dinamica analitica. In ogni istante di moto, la configurazione, che un dato sistema economico assume, è identica alla configurazione di equilibrio che lo stesso sistema assumerebbe, sotto l'azione delle stesse forze applicate e degli stessi vincoli, purchè si aggiungano alle forze direttamente applicate altre forze, che misurano la resistenza che la materia oppone al moto, e che si dicono le *forze d'inerzia del sistema*.

È da questo secondo punto di vista più generale che ci poniamo in questa Nota, per studiare i fenomeni del moto economico.

2. Consideriamo un individuo in presenza di  $n$  beni economici  $X_1, X_2, \dots, X_n$ . Consideriamo in uno spazio ad  $n$  dimensioni un sistema cartesiano ortogonale e portiamo su ciascun asse le quantità di ciascun bene  $X_i$ . Tali quantità le indicheremo indifferentemente con le lettere  $x_i$  ovvero  $\xi_i$ .

Se un individuo possiede la quantità  $\xi_1$  del bene  $X_1$ , la quantità  $\xi_2$  del bene  $X_2$ , ecc., la quantità  $\xi_n$  del bene  $X_n$ , diremo che esso sta nel punto materiale A di coordinate  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$  ovvero costituisce il punto economico A.

Si dimostra che è sempre possibile determinare *sperimentalmente* una funzione

$$(1) \quad \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

che si dice *funzione indice dell'ofelimità* tale che delle due combinazioni

$$x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}$$

ed

$$x_1^{(1)}, x_1^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}$$

l'individuo che si considera preferisce quella che corrisponde a valore più grande di  $\varphi$ .

Se la (1) è una funzione indice dell'ofelimità ogni funzione  $F(\varphi)$ , qualunque sia  $F$ , purchè continua e tale che la derivata  $\frac{dF}{d\varphi}$  risulti sempre positiva, è ancora una funzione indice dell'ofelimità.



Le varietà ad  $n - 1$  dimensioni che si ottengono uguagliando ad una costante la funzione (1)

$$(2) \quad \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{cost}$$

costituiscono per l'individuo che si considera delle *varietà di indifferenza*, nel senso che tutte le combinazioni  $x_1, x_2, \dots, x_n$  che corrispondono a punti diversi di una stessa delle varietà (2), recano all'individuo che si considera lo stesso piacere.

Le quantità  $x_1, x_2, \dots, x_n$  possono indicare quantità consumate o più in generale quantità possedute. Nella scienza economica hanno interesse soprattutto le azioni ripetute, onde  $x_1$  rappresenta per es. la quantità di farina che l'individuo considerato consuma ogni giorno,  $x_2$  la superficie del campo di cui egli gode giornalmente, ecc. (1).

L'individuo che è in A o come diremo ora ed in seguito il punto economico A è sollecitato a muoversi dai suoi gusti, che possiamo rappresentare come una forza di cui le componenti secondo gli assi coordinati sono proporzionali alle derivate di una qualsiasi funzione indice dell'ofelimità, e quindi proporzionali a

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_1}, \frac{\partial \varphi}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial \varphi}{\partial x_n}.$$

Ma A non sarà libero di muoversi a suo piacimento: dovrà invece esser soggetto a certi vincoli. Per considerare il caso più semplice dello scambio, il movimento dovrà avvenire in modo che in ogni istante il valore delle merci vendute sia pari al valore delle merci comprate, e quindi si abbia, se la merce  $X_n$  è la moneta e  $p_1, p_2, \dots, p_{n-1}$  sono i prezzi delle merci  $X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$ :

$$\sum_i^{1 \dots n-1} p_i(x_i - \xi_i) + (x_n - \xi_n) = 0$$

ovvero posto  $p_n = 1$

$$(3) \quad \sum_i^{1 \dots n} p_i(x_i - \xi_i) = 0.$$

Il punto economico  $A_1$  è quindi vincolato a rimanere sulla varietà (3).

Le equazioni dell'equilibrio si ottengono scrivendo che i movimenti comparabili con le forze sono impediti dagli ostacoli: quindi detto  $\lambda$  un

(1) Cfr. l'articolo citato di V. Pareto nell'*Encyclopédie des sciences mathématiques*, pag. 604.

moltiplicatore di Lagrange, esse sono:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \lambda p_i \\ \sum_i^{1 \dots n} p_i (x_i - \xi_i) = 0. \end{array} \right. \quad i = 1, 2, \dots n.$$

Il sistema (4), detto di Jevons-Walras è costituito da  $n + 1$  equazioni, che sono sufficienti in generale a determinare le  $n + 1$  incognite, e cioè il parametro  $\lambda$  e le coordinate  $x_1, x_2, \dots, x_n$  corrispondenti alla configurazione di equilibrio. Esse esprimono che le coordinate corrispondenti alla posizione di equilibrio rappresentano un certo punto dell'iperpiano (3), in cui l'iperpiano stesso è tangente alla varietà di indifferenza  $\varphi = \text{cost}$ .

In generale, se vi sono  $q$  vincoli, rappresentati dalle equazioni:

$$(5) \quad \psi_k(X_1 \dots X_n) = 0, \quad k = 1, 2, \dots q$$

le equazioni che individuano la configurazione di equilibrio saranno

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \sum_k^{1 \dots q} \lambda_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x_i} \quad i = 1, 2, \dots n \\ \psi_j = 0 \quad j = 1, 2, \dots q \end{array} \right.$$

e nella posizione di equilibrio, le varietà (5) a  $n - q$  dimensioni risultano tangenti ad una varietà di indifferenza  $\varphi = \text{cost}$ .

Consideriamo il caso, in cui le equazioni rappresentanti i vincoli, sieno in numero di  $n - 1$ :

$$(8) \quad \psi_k = 0 \quad k = 1, 2, \dots n - 1.$$

In tal caso le equazioni (8) rappresentano la traiettoria descritta dal punto A. Il punto di arresto su tale traiettoria, si otterrà, considerando le equazioni

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \sum_k^{1 \dots n-1} \lambda_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2, \dots n$$

ed eliminando per mezzo delle (8) i parametri  $\lambda_1, \lambda_2, \dots \lambda_n$ . Si otterrà così l'equazione

$$(9) \quad \frac{d(\psi_1, \psi_2, \dots \psi_{n-1}, \varphi)}{d(x_1, x_2, \dots x_{n-1}, x_n)} = 0,$$

che associata alla (8) definisce le coordinate del punto di equilibrio.

Osserviamo in generale che la determinazione della configurazione di equilibrio è indipendente dalla ipotesi della misurabilità del piacere. Tale ipotesi fu discussa lungamente da Jevons, ma è estranea alla teoria dell'equilibrio economico: per determinare la configurazione di equilibrio, basta una funzione che cresce quando il piacere cresce, decresce quando il piacere decresce, cioè una funzione indice dell'ofelimità.

Vedremo che l'ipotesi della misurabilità del piacere è invece necessaria, allorchando si vuol passare dalla statica alla dinamica economica. Analogamente per determinare il moto di un sistema materiale occorre avere la misura delle forze applicate: per determinare la configurazione di equilibrio, basta invece una funzione *indice delle forze*.

3. L'individuo che è inizialmente nel punto A di coordinate  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ , occupa nella configurazione di equilibrio la posizione del punto B, le cui coordinate  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , si ottengono risolvendo il sistema (6).

Quale è la legge del moto, quale cioè la traiettoria per passare da A a B, e quale la velocità in ogni istante?

Per risolvere il problema in generale, occorre cominciare a considerare le cose in un caso particolare.

Riprendiamo perciò il caso in cui le equazioni ai vincoli, siano le (8) in numero di  $n - 1$ , e supponiamo che, partendo da una posizione iniziale A, e, percorrendo la curva (8) in un determinato verso, si giunga ad un punto B, le cui coordinate si verificano simultaneamente alle equazioni (8) e (9).

Nel punto la B curva (8) sarà allora tangente ad una varietà di indifferenza

$$(10) \quad \varphi = \text{cost.}$$

Supponiamo che la curva (8) sia tale che a partire dal punto B per un tratto finito BC essa giaccia sulla varietà (10): cioè che l'equazione (9) che per ipotesi è verificata quando per  $x_1, x_2, \dots, x_n$  si pongono le coordinate del punto B, sia verificata ancora, quando per  $x_1, x_2, \dots, x_n$  si pongono le coordinate di un punto qualsiasi del tratto BC della curva (8). Il problema che si impone, è allora il seguente: Che cosa farà, giunto in B, l'individuo che consideriamo: si arresterà in B o seguirà a muoversi lungo la BC? E se succede questo secondo caso, conserverà la stessa velocità che aveva in B, o la velocità andrà diminuendo, ma conservando sempre lo stesso verso, ovvero infine il punto economico oscillerà intorno ad un punto dell'intervallo BC?

Più in generale, se un punto economico è obbligato a mantenersi sopra una varietà di indifferenza quali saranno le leggi del moto? E cioè quale sarà la traiettoria e quali le componenti della velocità in ogni istante?

Il problema corrispondente in Meccanica è quello del moto di un punto materiale obbligato a mantenersi sopra una superficie di livello, e cioè sopra

una superficie, ortogonale alle forze da cui il punto è sollecitato. Se il punto non è sollecitato che dal proprio peso, si tratta allora del moto in un piano orizzontale. Le leggi del moto sono determinate in questo caso dal principio di inerzia di Galileo, che afferma che il punto economico conserva in ogni istante in valore e direzione la velocità che aveva all'istante iniziale.

Affermare che un punto economico obbligato a mantenersi sopra una varietà di indifferenza e dotato di una certa velocità iniziale, si muove sulla varietà stessa, è affermare che esiste qualche cosa nelle azioni economiche, che corrisponde *almeno in parte* a quello che è l'inerzia in meccanica. Solo l'esperienza può decidere se questa ipotesi si verifica nella realtà: una volta decisa la questione, si può, senza ricorrere ulteriormente all'esperienza, scrivere le equazioni generali del moto economico.

In ogni punto di una stessa varietà di indifferenza un punto economico prova lo stesso piacere; sembra quindi naturale ammettere che, se esiste nel complesso economico qualche cosa, che corrisponde all'inerzia in Meccanica, ciò dipenderà essenzialmente dalla natura del punto economico considerato e dalla sua velocità iniziale, non già dalla posizione iniziale. Tale ipotesi si traduce analiticamente nel seguente:

POSTULATO FONDAMENTALE. — *Se un punto economico libero si muove sopra una varietà di indifferenza, il moto avviene in modo che la velocità in ogni istante dipende oltre che dal tempo, dalla velocità iniziale e non già dalla posizione iniziale del punto stesso. Dette  $x_1, x_2, \dots, x_n$  le coordinate, che individuano la posizione di B in un istante generico;  $x'_1, x'_2, \dots, x'_n$ , le componenti della velocità:  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$  e  $\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_n$  le stesse quantità corrispondenti alla posizione iniziale si ha*

$$(10) \quad x'_i = \Psi_i(t|x_1, x_2, \dots, x_n|\xi'_1, \xi'_2, \dots, \xi'_n) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

In particolare se è identicamente

$$\psi_i \equiv 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

si ha ancora:

$$x'_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Ciò corrisponderebbe ad ammettere che non esista nel complesso economico, qualche cosa che corrisponda all'inerzia in Meccanica.

Supponiamo invece che le  $\psi_i$  non sieno identicamente nulle. Deriviamo le (10) rispetto al tempo; per mezzo delle equazioni così ottenute, eliminiamo  $\xi'_1, \dots, \xi'_n$ , si otterrà allora:

$$(11) \quad mx''_i - \Phi(t|x_1, x_n|x'_1, \dots, x'_n) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Sono queste le equazioni differenziali del moto di un punto libero sopra una varietà di indifferenza. L'ipotesi enunciata nel postulato precedente,

equivale dunque a questo, che le equazioni differenziali della dinamica economica sieno del secondo ordine.

In una prossima Nota ci proponiamo di mostrare come sia possibile impostare l'esperienza per determinare la forma delle funzioni  $\psi_i$  ovvero delle  $\Phi_i$ , ed inoltre dedurre dai principii stabiliti le equazioni generali della dinamica di un punto economico (*homo oeconomicus*).

**Fisica.** — *Sulla misura statica dell'attrito interno dei gaz.*

Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA

L'attrito interno dei gaz è stato determinato da parecchi fisici, sempre con metodi dinamici o indiretti, cioè deducendolo dallo smorzamento che esso produce sopra un disco sospeso orizzontalmente ad un filo elastico ed oscillante nel suo piano ed attorno al suo asse, oppure deducendolo dalla quantità di gaz che effluisce da un tubo capillare in condizioni note.

Il fatto che fisici autorevoli come Maxwell, O. Meyer, che tanto s'è occupato della teoria dei gaz, ed altri hanno prescelto questi metodi prova che essi sono i più adatti per la misura di questo attrito, però quando si voglia solamente mostrare la sua esistenza e la sua natura, e quindi non si richieda necessariamente la sua misura esatta, questi metodi non sono punto adatti, perchè non solo le esperienze relative non mostrano in modo semplice la natura dell'attrito, ma inoltre per ricavare da esse il suo valore si richiede un calcolo piuttosto lungo e relativamente difficile, tantochè è omesso, sia nei trattati di Fisica più estesi, sia nei trattati che si occupano specialmente della teoria dei gaz; quindi sarebbe certo impossibile esporre questo calcolo, anche sommariamente, nelle lezioni orali per quanto estese, e perciò questo argomento così importante della teoria dei gaz viene esposto in modo incompleto e quindi non scevro da oscurità.

Ho cercato perciò di determinare questo attrito seguendo nelle esperienze la definizione teorica solita che si riferisce alle condizioni più semplici.

Se si hanno due lamine piane, parallele, estese all'infinito e distanti  $\gamma$  fra le quali si trovi un gaz, e se una delle lamine è immobile e l'altra si muova nel suo piano con velocità  $v$  costante, il gaz interposto si metterà in moto e prenderà una velocità, diversa nei diversi strati di spessore infinitesimo paralleli alle lamine, proporzionale alla distanza dalla lamina immobile ed uguale a  $v$  nello strato adiacente alla lamina in moto. L'attrito consiste in una pressione tangenziale che il gaz dotato di tale moto speciale esercita sulla lamina in quiete nella direzione del moto e sulla lamina in moto in senso opposto (1).

(1) Il calcolo di questa pressione secondo la teoria cinetica dei gaz (importante

Secondo le leggi dell'attrito, confermate dall'esperienza, una superficie  $S$  di queste lamine sarà soggetta ad una forza:  $\alpha = \pm \eta S v / \rho$  essendo  $\eta$  il coefficiente d'attrito interno del gaz.

Ho cercato appunto di misurare direttamente, staticamente, questa forza  $\alpha$  agente sopra una e l'altra delle due lamine, seguendo quindi per i gaz il metodo che si usa per misurare l'attrito dei solidi.

Le esperienze da me eseguite, sebbene numerose ed in condizioni varie, lo furono precipuamente per iscopo di dimostrazione e di orientamento e perciò in condizioni molto imperfette. Le due lamine necessariamente limitate non erano nè rigorosamente piane nè rigorosamente parallele; il moto di una di esse prodotto a mano, sebbene regolato sopra un orologio che batteva i secondi, non era costante che in media, quindi l'attrito costante in media ma variabile nei diversi istanti produceva oscillazioni che rendevano più difficile la misura (tanto più dovendo l'attenzione esser divisa fra la produzione d'una velocità regolare e l'osservazione dell'effetto prodotto dell'attrito). Queste irregolarità producevano, nell'aria interposta fra le lamine, correnti irregolari che causavano due errori di segno contrario; esse cioè urtando sulle lamine vi producevano una pressione diversa dall'attrito che si aggiungeva a quella che si voleva misurare <sup>(1)</sup> e d'altra parte, specialmente quando la distanza fra le lamine superava un certo limite, esse disperdevano nell'ambiente l'energia ricevuta dalla lamina in moto dimodochè essa non agiva più sulla lamina in quiete.

Perciò queste esperienze preliminari dovrebbero essere ripetute in condizioni migliori e completate, specialmente eseguendo, quando ciò sia possibile, misure simultanee dell'attrito su entrambe le lamine. Credo tuttavia utile pubblicarle, perchè mi pare che possano avere qualche interesse, e non so quando mi sarà possibile ripeterle e completarle.

Una delle disposizioni usate è la seguente. Su due cilindri di legno o metallo, uguali, portati da due assi orizzontali paralleli che potevano girare entro appositi cuscinetti era avvolta e tesa a modo di cinghia di trasmissione una fascia di tela o carta larga quanto erano lunghi i cilindri o poco meno; facendo girare per mezzo di un'apposita manovella uno dei due cilindri la fascia suddetta si metteva in movimento e la sua parte piana superiore funzionava da lamina mobile nel suo piano con velocità costante ed uniforme. Al disopra di questa era sospesa mediante 4 lunghi fili sottilissimi di seta una lamina leggerissima di dimensioni uguali a quelle della

---

perchè fa vedere l'influenza della lunghezza della media corsa rettilinea e delle dimensioni delle molecole e dà modo di calcolarle) non differisce molto e non è nè più difficile nè più complicato del calcolo della velocità media delle molecole.

<sup>(1)</sup> Tuttavia questa pressione proporzionale al quadrato della velocità decresceva rapidamente e si poteva render trascurabile col diminuire essa velocità.

lamina mobile ossia a quelle della parte piana ed adiacente della fasci suddetta.

Se  $S$  è l'area,  $p$  il peso di questa lamina sospesa, ed è  $L$  la lunghezza dei fili di sospensione,  $\lambda$  il tratto di cui essa si sposta nel senso del moto quando la lamina sottostante si muove con velocità  $v$  sarà  $p\lambda/L$  la forza che sollecita la lamina sospesa e la sposta dalla posizione di equilibrio quindi l'attrito sarà:  $\alpha = \eta S v / \lambda = p\lambda/L$  donde si ricava facilmente  $\eta$ .

Nelle mie esperienze i due cilindri erano di latta, due scatole, in ciascuna delle quali nel fondo e nel coperchio avevo infisso un tubo di ottone che faceva da asse (erano quindi imperfettamente cilindriche ed imperfettamente centrate) e riposava su di una cassa di legno senza coperchio, nell'orlo superiore della quale avevo fatto 4 profondi intagli che facevano da cuscinetti; 4 piccoli tacchi di legno collocati in questi intagli e sugli assi impedivano che questi saltassero fuori trascinati dal moto della fascia.

La lunghezza dei cilindri era di 21 cm., la distanza degli assi 35 cm. quindi l'area della parte piana della fascia era 21.35 cm<sup>2</sup> ossia 735 cm<sup>2</sup>.

La lamina sospesa, di uguali dimensioni, era formata da un foglio di carta velina, sottilissima, visibilmente discontinua, quindi leggerissima, tesa e incollata sopra un telaio rettangolare formato con 4 lunghi steli di graminacea (grano, oppure orzo ecc., quali vengono usati, variamente colorati, nella fabbricazione delle sedie di paglia) divisi per metà per il lungo, spianati e poscia incollati alle estremità formanti gli angoli del telaio. Il tutto pesava 2,18 gr., essendo l'area 735 cm<sup>2</sup>, ed era sospeso mediante fili lunghi 113 cm. alla distanza di 2 cm. dalla lamina mobile; quando i cilindri ruotavano di un giro al secondo, ossia quando la lamina mobile si muoveva colla velocità lineare di 38 cm. per secondo, la lamina sospesa era deviata nel senso del moto di 0,15 cm., osservati mediante un oculare terrestre ed una piccola scala collocata dietro e vicino all'estremità inferiore di uno dei fili. Ne segue:  $2,18.980.0,15/113 = \eta.735.38/2$  ossia  $\eta = 2,03.10^{-4}$  valore non molto diverso da quello ottenuto con metodi ed apparecchi più precisi.

Non ho eseguito esperienze con altre velocità e distanze fra le lamine, sia perchè l'apparecchio troppo imperfetto avrebbe dovuto essere ricostruito, sia perchè dovetti interrompere queste esperienze già troppo protratte oltre il previsto.

Siccome la lamina mobile nonostante la sua leggerezza e la sua grande area, veniva spostata d'un tratto invisibile a distanza, ho sospeso questa lamina, invece che a 4 lunghi fili, a due gioghi di bilancia leggerissimi e mobilissimi fatti con steli di graminacea divisi e spianati. Ciascuno di questi gioghi aveva la forma di H verticale, di cui il ramo trasverso, sporgente da entrambi i lati e terminante con due punte d'ago verticali e riposanti sopra due lastre di vetro, costituiva il fulcro. La distanza fra i due rami

verticali di ciascun giogo era di 21 cm. cioè uguale alla larghezza della lamina sospesa, la distanza fra i due gioghi era 35 cm. cioè uguale alla lunghezza della stessa lamina, di cui ciascun angolo era appeso mediante un filo di seta cortissimo alla corrispondente estremità inferiore di uno dei rami verticali suddetti. Inoltre uno dei gioghi aveva incollata in un punto d'intersezione d'un ramo verticale col ramo trasverso, perpendicolarmente al piano dell' H, un'astina sulla quale si potevano collocare pesetti in forma di uncino o di cavaliere per ottenere o ristabilire la posizione d'equilibrio del sistema. La stabilità e la voluta sensibilità di questo poteva essere ottenuta nel modo solito usato nei gioghi di bilancia.

Per le ragioni suddette non ho potuto eseguire misure con questa disposizione, ed ho solo potuto accertare la grande mobilità per l'azione di forze piccolissime.

Un'altra disposizione certamente utilissima è quella di circondare la lamina sospesa con un piano di guardia, disponendo cioè al disopra della lamina mobile una lamina parallela e fissa avente un grande intaglio rettangolare nel quale dovrebbe esser contenuta, con piccolissimo intervallo e nello stesso piano la lamina mobile sospesa nei modi indicati.

Ciò allo scopo di evitare che le perturbazioni, che certamente si producono nel movimento dell'aria presso gli orli delle lamine, influiscano sulla forza che si misura.

Non è possibile, colle suddette disposizioni, di misurare la forza ritardatrice agente sulla lamina in moto, perchè essa è certamente trascurabile rispetto all'attrito della fascia sui cilindri e degli assi sui cuscinetti.

Prima di queste esperienze ne ho eseguito molte altre con una disposizione teoricamente meno semplice ma che praticamente ha il vantaggio di non richiedere pressochè nessun preparativo, purchè si disponga di un qualsiasi apparecchio di rotazione.

Al disopra e parallelamente ad un disco orizzontale, che potevo far ruotare (nel suo piano ed attorno al suo asse) con velocità costante e nota, ho sospeso mediante un sottil filo metallico un altro disco di ugual diametro, che per effetto della rotazione del disco sottostante veniva deviato d'un certo angolo mediante torsione del filo suddetto e dal valore di quest'angolo potevo dedurre quello del coefficiente d'attrito.

[Se invece si facesse girare il disco sospeso (facendo girare con velocità costante l'asta o cono cui è appeso il filo di sospensione di esso disco) fra due dischi immobili, il superiore dei quali abbia un largo foro per cui passi il filo suddetto, il momento della torsione di questo filo misurerà quello dell'attrito subito dal disco sospeso e ruotante. La misura della torsione del filo, ruotante anch'esso attorno al suo asse, presenta qualche difficoltà sormontabile però in vari modi].



Questa disposizione molto semplice (quando il disco sospeso è immobile) lascia qualche dubbio sulle possibili perturbazioni dovute all'azione della forza centrifuga sul gaz ruotante (la quale però decresce anch'essa proporzionalmente al quadrato della velocità) e richiede inoltre alcune dimostrazioni e calcoli preliminari, ciò che non è senza inconvenienti, se le esperienze sono destinate a scopo didattico.

Noto il peso  $p$  ed il raggio  $R$  del disco sospeso occorre ammettere o dimostrare che il suo momento d'inerzia  $M$  è uguale a  $pR^2/2$  e quindi, determinata la durata  $T$  dell'oscillazione semplice, calcolare il momento di torsione unitaria  $\mu_1$  (per l'arco 1) mediante la nota formula

$$T = \pi \sqrt{M/\mu_1} \quad \text{ossia} \quad \mu_1 = \pi^2 M/T^2.$$

Inoltre la velocità dei diversi elementi di superficie del disco rotante è diversa, quindi sono diversi l'attrito ed il suo momento per gli elementi corrispondenti del disco sospeso. Ammesso, ciò che richiederebbe una speciale dimostrazione, che per ognuno di questi valga la formula dell'attrito che vale nel caso di velocità uniforme, col valore della velocità dell'elemento corrispondente del disco in moto, siccome questa per un elemento anulare di raggio  $r$  ed  $r + dr$  e per un disco che faccia  $n$  giri al secondo sarà  $2\pi nr$ , ne segue che l'attrito che subisce l'elemento corrispondente del disco in quiete sarà:

$$\eta \cdot 2\pi nr \cdot 2\pi r dr/\vartheta \quad \text{ossia} \quad 4\pi^2 nr^2 dr/\vartheta$$

se  $\vartheta$  è la distanza dei due dischi, ed il suo momento sarà:

$$\eta \cdot 4\pi^2 nr^3 dr/\vartheta$$

ed il momento dell'attrito sull'intero disco sarà

$$\eta \cdot 4\pi^2 n \int_0^R r^3 dr/\vartheta \quad \text{ossia} \quad \eta \cdot \pi^2 n R^4/\vartheta$$

che sarà uguale a  $\mu_1 \alpha$  se  $\alpha$  è la deviazione subita dal disco sospeso. Si ha dunque

$$\eta = \mu_1 \alpha \vartheta / \pi^2 n R^4$$

oppure siccome  $\mu_1 = \pi^2 M/T^2$  ed  $M = pR^2/2$

$$\eta = p \alpha \vartheta / 2nR^2 T^2.$$

Mi son servito per queste esperienze dell'apparato di Arago per il magnetismo di rotazione; un asse conico verticale, che poteva ruotare entro un apposito cuscinetto fisso ad un tavolo, portava una puleggia e al disopra di

questa uno spesso disco di rame di 21 cm. di diametro; una corda senza fine trasmetteva a questa puleggia e disco il movimento, prodotto a mano, d'un piccolo volano orizzontale provvisto di un'apposita gola e di una manovella.

Il disco sospeso era d'alluminio, spesso 0,5 mm., di 10 cm. di raggio, pesante 42,8 gr., e su di esso avevo tracciato una divisione di 10° in 10°; il filo di sospensione era fissato superiormente ad una delle solite teste delle bilancie di torsione, cioè ad un asse verticale leggermente conico, provvisto d'un orlo cilindrico di 3 cm. di diametro, con un segno che serve da indice, mobile entro un cuscinetto munito anch'esso d'un orlo cilindrico combaciante col precedente e diviso in gradi.

Osservata e notata la posizione del disco sospeso rispetto ad un indice fisso, e quella dell'indice sulla testa graduata, facevo ruotare il disco di rame con velocità crescente lentamente, interrompendo anche talvolta per breve tempo la rotazione, cercando cioè di evitare che il disco sospeso acquistasse troppo slancio e poi cercavo di mantenere una velocità di rotazione costante ed osservavo la posizinne (media) del disco rispetto all'indice fisso. Talvolta invece facevo ruotare la testa graduata in modo da ricondurre il disco sospeso, deviato dall'attrito, alla posizione iniziale rispetto all'indice fisso, ma più spesso combinavo questi due modi d'osservazione cioè riconducevo il disco sospeso approssimativamente alla posizione iniziale ma ne osservavo il più esattamente possibile la deviazione residua; la somma algebrica delle due deviazioni, quella della testa graduata e quella del disco, dava la torsione cercata del filo.

Per ottenere più facilmente la stabilità della posizione del disco sospeso ho anche cercato di smorzarne le oscillazioni; a tale scopo nel centro e al disopra di questo era masticiata perpendicolarmente un'astina lunga circa 10 cm. che attraversava il foro centrale d'un recipiente anulare, (un essicatore quale si usa collocare sotto la campana d'una macchina pneumatica) contenente acqua oppure olio, nel quale pescavano due palette fisse all'astina; alla sommità di questa era attaccato il filo di sospensione. Non ho trovato molto vantaggiosa questa disposizione forse perchè lo smorzamento era troppo intenso e troppo lento e irregolare il moto del disco.

Ecco il risultato medio di alcune determinazioni:

Raggio del disco sospeso 10 cm., peso dello stesso 42,8 gr., momento d'inerzia 2140 gr. cm<sup>2</sup>.

Filo di sospensione di rame spesso 0,1 mm., lungo 25 cm., durata dell'oscillazione semplice del disco suddetto 20 secondi.

Essendo la distanza dei due dischi 0,5 cm. e la velocità di rotazione 1 giro al secondo, il disco sospeso venne deviato di 45° (in media) ossia 0,71. Ne risulta:

$$\eta = \frac{2140 \cdot 0,71 \cdot 0,5}{400 \cdot 1 \cdot 10^4} = 1,88 \cdot 10^{-4}.$$

Nelle suddette condizioni si ottiene dunque un buon valore pel coefficiente d'attrito, ma il valore di questo risulta invece molto diverso quando cambino le condizioni delle quali pure si tiene conto nella formula.

Così triplicando la distanza dei due dischi ( $\varrho = 1,5$  cm.) la deviazione del disco sospeso, che avrebbe dovuto ridursi ad un terzo di quella precedente, era invece minima, ed anche quadruplicando la velocità, non ottenni che una deviazione di  $5^\circ$  invece di  $60^\circ$ . Dunque, forse per l'imperfezione dell'apparato, il movimento dell'aria per effetto della forza centrifuga è trasportato lateralmente e non giunge che in piccola parte fino al disco sospeso.

Ho cercato di rimediare empiricamente a questo inconveniente circondando i due dischi con una larga fascia cilindrica e verticale di lamina di rame distante circa 2 cm. dall'orlo del disco rotante ed ho così ottenuto migliori risultati anche per  $\varrho = 1,5$  cm.

Ho altresì collocato il disco sospeso entro una scatola cilindrica ruotante avente nella faccia superiore un foro centrale nel quale passava il filo di sospensione; il valore di  $\eta$  risultò notevolmente maggiore del vero, ed ho ottenuto valori prossimi al vero solo con velocità di rotazione piccolissime p. es. 1 giro in 11 secondi.

Ho eseguito finalmente esperienze in condizioni migliori; al disco di rame suddetto, che era leggermente conico, ho fissato un disco di buon vetro da specchi, che ho cercato di ridurre ben perpendicolare all'asse di rotazione, assicurandomene con mezzi ottici.

Al disopra di questo, a distanza di 0,5 cm., ho fissato stabilmente una tavoletta ben spianata di noce, avente un foro centrale di 10 cm. di diametro, coassiale col disco girevole sottostante. Entro questo foro si trovava il disco sospeso di lamina d'alluminio, di 4,9 cm. di raggio, in modo che non toccasse in nessun punto l'orlo del foro e che le faccie inferiori della tavoletta e del disco fossero nello stesso piano (spesso il disco era di pochissimo più basso). La tavoletta faceva così da anello di guardia.

Ecco i dati relativi ad alcune determinazioni.

Raggio del disco 4,9 cm., peso 6,28 gr., momento d'inerzia 75,36 gr. cm<sup>2</sup>., durata dell'oscillazione semplice 18 secondi, al quadrato 324 sec<sup>2</sup>. Distanza dei due dischi 0,5 cm.

Per la velocità di 1 giro al secondo del disco girevole, il disco sospeso venne deviato in media di  $60^\circ$  ossia 1,05. Ne risultò:

$$\eta = \frac{6,28 \cdot 1,05 \cdot 0,5}{2 \cdot 4,9^2 \cdot 324} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

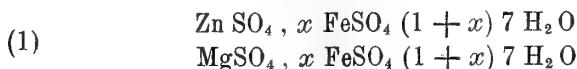
e valori non molto diversi ottenni anche aumentando la velocità di rotazione.

Ho eseguito qualche esperienza anche con lamine cilindriche coassiali, una interna (o anche esterna), metallica fissata perpendicolarmente al disco rotante suddetto, l'altra esterna (o anche interna), di cartone sospesa al filo di torsione. Credo che questa disposizione, (cui sarebbe facile adattare cilindri di guardia) eviti in gran parte gl'inconvenienti che presenta l'uso dei due dischi suddetti; tuttavia ho trascurato di prender nota dei risultati ottenuti in una esperienza da lezione.

Chimica-fisica. — *Sulla dissociazione dei sali misti idrati.*  
Nota di LUIGI ROLLA e GIOVANNI ANSALDO <sup>(1)</sup>, presentata dal Corrisp. A. GARBASSO.

1. La determinazione degli equilibri nei sistemi formati da sali misti idrati e dai prodotti della loro dissociazione è subordinata alla conoscenza della composizione di tutte le fasi che si trovano a coesistere.

Per questa considerazione, Ostwald non attribuisce alcun valore quantitativo alle esperienze di Hollmann <sup>(2)</sup>, ma d'altra parte non sarebbe possibile coi metodi analitici diretti risolvere la questione. Una via indiretta, almeno per alcuni casi particolari, può aversi studiando il comportamento nella dissociazione dei cristalli misti



alla temperatura, alla quale, secondo la teoria stabilita in una Nota precedente <sup>(3)</sup>, le curve di tensione di vapore dei due sali si tagliano. È possibile infatti, a tale temperatura, avere un criterio, per lo meno qualitativo, sul grado d'idratazione del prodotto solido della dissociazione.

La condizione necessaria e sufficiente affinché in uno dei sistemi ternari (1) costituiti da tre fasi, una di queste, a temperatura costante, abbia una composizione tale che si possa esprimere linearmente in funzione di quella delle rimanenti, è che sia

$$dp = 0,$$

indicando con  $p$  la pressione a cui sistema è sottoposto <sup>(4)</sup>.

Se si indica con

$$\begin{array}{l} m'_1, m'_2, m'_3; \\ m''_1, m''_2, m''_3; \\ m'''_1, m'''_2, m'''_3 \end{array}$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Genova.

(2) Lehrbuch der. Allg. Ch. II, pag. 184.

(3) Questi Rendiconti, vol. XX (1911), ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., pag. 112.

(4) Roozeboom, *Heterogene Gleichgewichte*, III vol. (von F. A. H. Schreinemakers), pag. 285.

la massa dei componenti 1, 2, 3 rispettivamente nella prima, seconda e terza fase, e si pone

$$\begin{aligned} \frac{m_2'}{m_1'} &= c_2' , & \frac{m_3'}{m_1'} &= c_3' \\ \frac{m_2''}{m_1''} &= c_2'' , & \frac{m_3''}{m_1''} &= c_3'' \\ \frac{m_2'''}{m_1'''} &= c_2''' , & \frac{m_3'''}{m_1'''} &= c_3''' , \end{aligned}$$

nel nostro caso particolare, si ha

$$c_2''' = 0 \quad , \quad c_3''' = 0.$$

Quando la condizione sopra enunciata si verifica, si dovrà avere

$$(2) \quad \frac{c_2'}{c_3'} = \frac{c_2''}{c_3''}.$$

Fra i vari casi che si possono distinguere nello studio della dissociazione dalle miscele isomorfe c'è quello nel quale la curva di tensione si riduce a una retta che unisce i punti estremi nel diagramma (concentrazione, tensione), i quali rappresentano le tensioni dei sali semplici.

Ammettere queste ipotesi equivale a generalizzare la legge di Wüllner valida per le soluzioni e per le miscele binarie, per es., di benzolo e di cloruro di etilene e di bromuro di propilene, di tetracloruro di carbonio e toluolo, di acido carbonico e di cloruro di metile (1).

Quando la tensione dei componenti, è identica, la retta diventa parallela all'asse delle concentrazioni, e dunque per ogni punto è valida la (2).

L'esperienza dice che per i sali monoclini che possono riguardarsi come soluzioni solide di  $Zn SO_4 \cdot 7H_2 O$  nel  $Fe SO_4 \cdot 7H_2 O$ , esiste realmente una temperatura alla quale la tensione del vapore è indipendente dalla concentrazione. Abbiamo dunque un sistema monovariante ternario e trifasico.

Anche nella teoria delle miscele binarie si considera il caso che la curva di tensione si riduca a una parallela all'asse delle ascisse (2), sebbene non vi sia ancora alcuna determinazione sperimentale in proposito (3).

Il risultato della teoria formulata dapprima da Gibbs (4) e generalizzata poi da Saurel (5) si può riassumere dicendo che la « condizione neces-

(1) Roozeboom, loc. cit., vol. II, pag. 21.

(2) Ostwald, *Lehabuch*, II, 2, pp. 589 e 614; Roozeboom, loc. cit., II vol., pag. 10; Planck, *Zeitschr. f. phyt. ch.*, 2, 404.

(3) Roozeboom, loc. cit., II vol., pag. 23.

(4) Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances*, pag. 156; Duhem, *Traité de Mécanique Chimique*, vol. IV, pp. 329 segg.

(5) Journ. of phys. chem. 5, 35.

saria e sufficiente affinché un sistema ternario costituito da tre fasi possa essere solo monovariante è che in esso avvenga una *reazione di fase*, ossia nel nostro caso, che si verifichi la (2).

2. La temperatura alla quale l'esperienza doveva essere eseguita fu determinata col metodo esposto nella Nota già citata.

È difficile ottenere per due misure consecutive esattamente lo stesso valore della temperatura alla quale il dislivello nelle due branche del manometro è nullo; e ciò si comprende quando si pensi alle numerose cause d'errore che non è facile eliminare.

Per otto esperienze successive si ebbero i seguenti valori:

16°,6; 16°,3; 16°,4; 16°,5; 16°,8; 16°,5; 16°,4; 16°,3.

In media, dunque, 16°,4 [ $\theta = 289,49$ ].

Se si calcola colla formula (13) della Nota più volte citata, ponendo

|                                        | Q <sub>0</sub> | C       | A        |               |
|----------------------------------------|----------------|---------|----------|---------------|
| ZnSO <sub>n</sub> , 7 H <sub>2</sub> O | — 256          | — 55,96 | — 351,19 | [T = 291,11]  |
| FeSO <sub>n</sub> , 7 H <sub>2</sub> O | 1100           | — 60,46 | — 229,4  | [T = 303,77], |

si ottiene

$$\theta = 303,1 \text{ (calcolato).}$$

I valori sperimentali introdotti in questo calcolo sono quelli di Frowein e di Cohen: la differenza notevole che si riscontra tra il valore della temperatura calcolata e, misurata quella si spiega osservando che troppo pochi sono i punti determinati della curva di tensione del ZnSO<sub>n</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, troppo basso essendo il punto di trasformazione di questo sale. D'altra parte, un errore di una unità nella prima cifra decimale nel denominatore della (13), porta già ad errori notevoli nel calcolo di  $\theta$ .

I cristalli misti venivano preparati con ogni cura a fine di evitare la facile ossidazione del sale ferroso. Si scioglievano a bagno maria, adoperando acqua distillata bollita, leggermente acidificata con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, quantità variabili di solfato ferroso e solfato di zinco purissimi, in una bevuta chiusa dalla quale era stata aspirata l'aria sostituendola con gas illuminante che aveva attraversato un grande tubo a U pieno di pomice imbevuta di una soluzione di pirogallolo e potassa. La temperatura, finchè la soluzione non era completa, si manteneva di qualche grado al di sotto del punto di trasformazione del ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, indi si abbassava fino a circa 14°, per non meno di 12 ore.

I cristalli misti che si formavano, raccolti rapidamente, venivano asciugati su carta bibula, compressi, polverizzati ed analizzati mediante una soluzione titolata di permanganato di potassio.

Pesando eguali quantità di una certa miscela di ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O e di FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, aggiungendo la stessa quantità di acqua e lo stesso numero

di centimetri cubici di  $H_2SO_4$  normale e facendo la soluzione alla stessa temperatura (nello stesso termostato), e lasciando poi cristallizzare i sali misti a temperature diverse, si può misurare la solubilità del  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  nel solfato ferroso. I risultati di quattro determinazioni sono riassunte nella seguente tabella:

TABELLA I.

| ZnSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O | Soluzione                             |        |                                  | Temperatura<br>di cristallizzazione | Sale misto<br>Zn SO <sub>4</sub> , 7 H <sub>2</sub> O% |
|---------------------------------------|---------------------------------------|--------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                                       | FeSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O | acqua  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> N |                                     |                                                        |
| gr. 3,7                               | gr. 50                                | cc. 60 | cc. 3                            | } 18°,0                             | 4,627                                                  |
|                                       |                                       |        |                                  | } 28°,0                             | 3,718                                                  |
| gr. 3,0                               | gr. 45                                | cc. 45 | cc. 3                            | } 19°,0                             | 2,531                                                  |
|                                       |                                       |        |                                  | } 25°,0                             | 1,701                                                  |

Queste misure possono dare un'idea, per lo meno qualitativa, del calore di solubilità del solfato di zinco nel solfato ferroso.

Le misure di tensione di vapore erano eseguite ponendo in una boccia del tensimetro differenziale un po' di solfato di zinco eptaidrato purissimo e nell'altra una certa quantità di sale misto. Il termostato era mantenuto almeno per 24 ore alla temperatura alla quale si faceva la lettura dell'altezza della paraffina sulle due branche del manometro. Il controllo si aveva ripetendo l'esperienza col solfato ferroso.

La seguente tabella riproduce i risultati di otto misure. La seconda colonna dà le temperature centigrade alle quali la tensione del sale misto e di quelli semplici è uguale.

TABELLA II.

| Fe SO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O % nel sale misto | Temperatura |
|---------------------------------------------------------|-------------|
| 96,28                                                   | 16,35       |
| 95,37                                                   | 16,30       |
| 93,13                                                   | 16,4        |
| 89,47                                                   | 16,5        |
| 74,75                                                   | 16,5        |
| 66,20                                                   | 16,4        |
| 55,09                                                   | 16,1        |
| 37,46                                                   | 16,4        |

È raggiunta così la prova che la dissociazione dei sali misti



monoclini è "normale", ossia ciascun sale componente vi si disidrata come

quando è isolato. La fase solida che prende origine è una soluzione solida a cui spetta la composizione



conservando  $x$  lo stesso valore che ha nel sale più idratato.

Ciò equivale d'altra parte a dire che il sale misto si comporta come la miscela greggia dei due solfati.

3. Secondo le esperienze di Hollmann, le curve di tensione di vapore dei sali misti idrati giacciono sempre al disotto della retta che congiunge le tensioni dei due componenti col diagramma  $(x, p)$ . Che anzi, secondo Hollmann, « l'aggiunta di piccole quantità di un sale isomorfo abbassa la tensione di quell'idrato che si trova in quantità preponderante (solvente solido), anche quando la tensione di vapore del sale aggiunto sia da sè più grande di quella dell'altro » <sup>(1)</sup>.

Quando noi consideriamo i sali  $\text{Fe SO}_4 , x \text{ Zn SO}_4 (1 + x) 7\text{H}_2\text{O}$ , se l'isoterma ( $T = \theta$ ) di tensione, al variare di  $x$ , non è rettilinea, bisogna necessariamente ammettere che il sale meno idratato, se è un sale misto, sia rappresentabile col simbolo



essendo  $n < 7$  ,  $y \neq x$ .

Ciò si verifica per le soluzioni solide di  $\text{Fe SO}_4 , 7\text{H}_2 \text{ O}$ , ossia per i sali misti rombici. Ma se il risultato di Hollmann fosse generale, si escluderebbe senz'altro la possibilità che la curva sia ascendente, mentre che l'esperienza afferma che la tensione, al crescere di  $x$ , cresce sempre fino a che non sia raggiunto il limite della lacuna di miscibilità.

Qui la linea comincia a correre parallela all'asse delle ascisse, e il valore costante della tensione è quello che spetta al sale misto la cui composizione corrisponde a quella del limite dei sali rombici. C'è dunque una discontinuità, giacchè, se si assume come asse delle ascisse la retta congiungente i valori della tensione dei sali semplici e come origine quello corrispondente al solfato di zinco, ogni punto della curva relativo ai sali rombici rappresenta la differenza fra la tensione di questi e quella dei sali monoclini.

Le misure, eseguite col tensimetro differenziale, non possono avere la precisione di quelle che si riferiscono ai sali monoclini, perchè si tratta qui di apprezzare delle differenze, anzichè delle eguaglianze di tensione. L'esperienza, anche in questo caso era eseguita ponendo in una boccia del tensimetro alquanto solfato ferroso e nell'altra il sale misto. Mantenuto il termostato a 16°,4 per almeno 24 ore, si ripeteva la misura sostituendo al solfato ferroso

<sup>(1)</sup> Hollmann, *Zeitschr. f. phys. Chemie.* 37, 195. Cfr. Bruni, *Feste Lösungen u. Isomorphismus*, pag. 15 e nota 23.



il solfato di zinco, e i risultati dovevano coincidere, almeno dentro certi limiti. I valori riportati nella tabella sono la media di parecchie determinazioni. Le letture si facevano con un buon catetometro Soleil. Gli ultimi numeri si riferiscono ai sali misti compresi nella lacuna di miscibilità, costituiti dunque da una miscela di cristalli delle due forme, rombica e monoclina.

TABELLA III.

| (Fe SO <sub>4</sub> , 7 H <sub>2</sub> O) %<br>nel sale misto | Differenza di tensione<br>in mm. di paraffina ( $d = 0,80$ ) |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1,74                                                          | 1,7                                                          |
| 3,71                                                          | 4,17                                                         |
| 4,26                                                          | 4,56                                                         |
| 7,83                                                          | 5,65                                                         |
| 9,99                                                          | 6,75                                                         |
| 14,60                                                         | 9,2                                                          |
| 17,11                                                         | 8,6                                                          |
| 24,3                                                          | 8,9                                                          |
| 29,76                                                         | 8,6                                                          |

La conseguenza che si può trarre immediatamente da queste misure e da quelle riportate nella Tabella II è che la quantità relativa dei due solfati nel sale misto influisce sul grado di idratazione della soluzione solida che prende origine dal processo dissociativo. Ma il fenomeno non è continuo: i sali rombici solo danno luogo a una fase solida la cui idratazione non può essere determinata. La discontinuità nella curva di tensione permette di concludere che questo prodotto della dissociazione è una soluzione solida.

*Sismologia. — Sul violento terremoto a Zante nel pomeriggio del 24 gennaio 1912.* Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Sebbene fino ad oggi siano pervenute, e soltanto per mezzo dei giornali politici, poche notizie su questo nuovo disastro che viene a colpire così inaspettatamente la bella isola di Zante alla distanza di soli 19 anni dall'ultimo e terribile periodo sismico che si scatenò nel 1893 sulla disgraziata isola, pure credo utile di riferire senza ritardo sulle registrazioni avutesi in questa occasione a Rocca di Papa ed a Roma ed in altri pochi osservatori italiani ed esteri, di cui finora si hanno notizie precise. Premetterò tuttavia un breve cenno dei principali risultati che dal chiarissimo professore comm. A. Issel, unitamente allo scrivente, furono dedotti da uno studio particolareggiato, eseguito in parte sul posto, in occasione del lungo periodo

sismico di Zante del 1893, e ciò dietro incarico del nostro Ministero di agricoltura, industria e commercio <sup>(1)</sup>.

Il prof. Issel indirizzò le sue indagini alla costituzione geologica ed ai fenomeni geodinamici dell'Isola, in genere, agli effetti meccanici ed ai caratteri peculiari delle scosse più notevoli durante gli ultimi parossismi, alla ipotesi più soddisfacente per l'interpretazione dei fenomeni descritti, e infine alle norme edilizie per impedire futuri disastri ecc. Lo scrivente si occupò principalmente della cronistoria dei terremoti di Zante e della precisa determinazione oraria delle singole scosse del periodo sismico iniziatosi fin dall'agosto del 1892, ma che cominciò a manifestare la sua violenza il 31 gennaio 1893, calcolò la velocità e l'estensione delle onde sismiche dovute alle scosse principali e indagò, infine, sulla possibile relazione tra i fenomeni sismici di Zante e quelli verificatisi in Italia nel medesimo intervallo di tempo.

Il nostro esame dimostrò la poca o niuna probabilità di questa relazione, sostenuta appunto in quel tempo da qualche sismologo, e fece concludere ad una indipendenza tra i focolari sismici italiani e della Grecia, stando almeno ai fatti conosciuti. Il ricordo dei terremoti avvenuti nel passato a Zante, quali la storia ci aveva tramandati, provò che l'isola è sempre stata bersagliata da numerosissimi terremoti e frequentemente violenti e funesti. Basti dire che il numero di tutte le scosse, da me conosciute e verificatesi dal 1825 a tutto il 1893, somma a ben 2870, cifra che deve senza dubbio costituire un minimo, se si pensi che la memoria di molte altre scosse, specialmente deboli, è andata perduta, soprattutto negli anni più remoti. Nel solo anno 1893 se ne contarono ben 900! Però, mi affretto a dire che alla triste celebrità acquistata da Zante in fatto di terremoti, hanno concorso efficacemente altri centri sismici attivissimi che circondano l'isola a minore o maggiore distanza, e che nell'agire si alternano sia tra loro, sia col focolare dal quale dipendono i fenomeni geodinamici propri di Zante. In quanto ad una pretesa periodicità trentennale, sostenuta da qualcuno, con la quale ricorrono i più gravi terremoti, noi dimostrammo che non vi era su ciò nulla di sicuro; ed anche il recente disastro, verificatosi a soli 19 anni di distanza da quelli del 1893, viene a confermare vieppiù la tesi da noi allora sostenuta.

Arrestandoci al terribile periodo sismico del 1893, come quello che per opera nostra fu il meglio studiato in confronto di tutti gli altri precedenti, si ritenne probabile che l'epicentro fosse situato in mare ad una distanza d'una diecina di chilometri a sud-est della punta più meridionale dell'isola. Tra le innumerevoli scosse, le più violente furono indubbiamente quelle del

<sup>(1)</sup> A. Issel e G. Agamennone, *Intorno ai fenomeni sismici osservati nell'isola di Zante durante il 1893* (Ann. dell'Uff. Centr. di Met. e Geodinamica, vol. XV, parte 1<sup>a</sup>, 1893, pag. 65).

31 gennaio e 17 aprile 1893. La scossa del 31 gennaio fu fortissima alle isole *Strofadi* verso il sud, si propagò più o meno sensibile a tutta la parte occidentale della Morea e fino a *Navarrino* e *Calamatta*, rispettivamente a c. 120 e 140 Km. SE da Zante; verso oriente fu sentita a *Tripolitza* (Km. 135) nell'Arcadia, ma passò inosservata nell'Argolide. Sembra tuttavia che sia stata avvertita, sebbene lievissimamente, da qualche persona ad *Atene* (Km. 250). Verso settentrione si estese debolmente fino a *Corfù* (Km. 220), ma non fino a *Valona* nell'Albania; e verso occidente si propagò debolissima fino a *Catania* (Km. 515). Sotto forma microsismica si estese ben più lungi, facendo funzionare i sismoscopi di *Mineo* (Km. 550) e di *Benevento* (Km. 645) e perturbando il sismometrografo di *Roma* (Km. 850) ed i pendoli orizzontali a registrazione fotografica di *Nicolaiew* (Km. 1360) e di *Strasburgo* (Km. 1600).

L'altra scossa del 17 aprile fu certamente alquanto più intensa, non solo a giudicare dalle maggiori rovine prodotte a Zante e dal fatto che questa volta fu con tutta certezza sentita ad *Atene* e meglio avvertita a *Catania*, tanto che ne fu persino destata qualche persona, ma anche perchè le onde sismiche fecero agire in Italia i sismoscopi di altri tre Osservatori, e cioè quello di *Ceccano* (Km. 770), quello Ximeniano di *Firenze* (Km. 940) e quello di *Padova* (Km. 1120), ed inoltre all'estero rimase perturbato anche il magnetografo di *Potsdam* (Km. 1730).

Per quanto non si posseggano ancora notizie particolareggiate sulla recente catastrofe di Zante, è da ritenersi tuttavia, e noi lo speriamo di gran cuore, che la medesima sia stata minore di quelle avvenute nel 1893, e ciò in seguito alla considerazione che questa volta la scossa non ebbe neppure la ripercussione sulla costa orientale della Sicilia. E se i giornali politici hanno accennato anche a disastri verificatisi nella Tessaglia, deve certamente trattarsi di altre scosse affatto indipendenti da quella che colpì Zante nel pomeriggio del 24 gennaio (1).

\* \* \*

Passo ora a far conoscere qualche dato fornito dagli strumenti del R. Osservatorio geodinamico di Rocca di Papa, da me diretto, e dal sismografo che funziona in Roma, sotto la mia sorveglianza, nell'atrio del R. Ufficio Centr. di Meteorologia e Geodinamica al Collegio Romano.

A Rocca di Papa s'ebbero più o meno vistosi sismogrammi da quasi tutti gli apparati registratori e specialmente dai due microsismometrografi, i quali concordemente diedero 17<sup>h</sup> 24<sup>m</sup> 58<sup>s</sup> (tempo medio dell'E. C.) per l'inizio dei primi tremiti preliminari. Funzionarono anche numerosi e sva-

(1) Non è improbabile che la scossa in Tessaglia sia in relazione con le importanti registrazioni sismiche avutesi negli Osservatori italiani ed in altri d'Europa la sera del giorno successivo, cioè del 25 gennaio.

riati sismoscopi, dei quali i più sensibili scattarono pochi secondi dopo, facendo entrare immediatamente in azione i registratori a grande velocità, e dando il segnale d'allarme. L'inizio della registrazione avvenne nel sismografo di Roma a 17<sup>h</sup> 25<sup>m</sup> 5<sup>s</sup>; ma, a causa d'una sensibile agitazione microsismica in cui si trovava in quel giorno lo strumento, e specialmente a causa della minor potenza del medesimo, non è da escludere che i primissimi ed ancor più deboli tremi siano stati mascherati per qualche secondo. Il sismogramma ha durato circa una mezz'ora e le penne scriventi hanno raggiunto in una componente un'elongazione massima di ben 4<sup>cm</sup>, sebbene l'ingrandimento delle leve amplificatrici sia appena di 30 : 1 <sup>(1)</sup>.

Fino ad oggi scarsi sono ancora i dati orari definitivi pervenuti da altri Osservatori italiani all'Ufficio Centr. di Met. e Geod. e che sono stati posti gentilmente a mia disposizione dal chiarissimo prof. Palazzo; si tratta dell'Osservatorio di *Mileto* presso Monteleone in Calabria e di *Mineo* in provincia di Catania. In quanto all'estero, conosco finora le ore di due soli Osservatori e cioè di *Agram* o *Zagabria* in Ungheria e di *Jugenheim* presso Darmstadt in Germania.

Ordinando queste località, insieme a Roma e Rocca di Papa, secondo la loro distanza da Zante, abbiamo la seguente tabella:

| Località                | Distanza da Zante | Inizio della registrazione                      |
|-------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|
| Mileto . . . . .        | Km. 430 circa     | 17 <sup>h</sup> 24 <sup>m</sup> 16 <sup>s</sup> |
| Mineo . . . . .         | " 550 c.          | 17 20 48                                        |
| Rocca di Papa . . . . . | " 830 c.          | 17 24 58                                        |
| Roma . . . . .          | " 850 c.          | 17 25 5                                         |
| Agram . . . . .         | " 960 c.          | 17 25 18                                        |
| Jugenheim . . . . .     | " 1660 c.         | 17 26 40                                        |

Sebbene i dati siano assai scarsi, pur tuttavia essi permettono di formarsi subito un'idea abbastanza precisa sulla velocità superficiale, o apparente, delle onde sismiche. Naturalmente, non potendosi conoscere l'ora esatta di Zante o per lo meno di qualche altra località prossima all'epicentro, e neppure quella di Atene, siamo costretti nei nostri calcoli a combinare due a due, tra di loro, i dati posseduti, non volendo adoperare il metodo de' *minimi quadrati*, sia per amor di brevità nel calcolo, sia perchè si tratta di pochissimi dati, sia infine per giudicare a colpo d'occhio dell'entità delle discordanze nei singoli risultati. Tengo a dichiarare che l'ora di Mileto può ispirare fiducia, anzitutto perchè in detta località il tempo è determinato

(1) Due altri sismografi, consimili a questo di Roma, installati l'uno alla Badia di *Montecassino* e l'altro all'Osservatorio «Moris» in *Massa Marittima*, hanno pure dato sismogrammi vistosi; ed è probabile che altrettanto sia stato di due altri sismografi consimili che funzionano negli Osservatori di *Benevento* e *Chiavari*.

da uno *strumento de' passaggi* e poi per la bontà degli strumenti posseduti, affidati all'abilità di uno zelantissimo direttore. Disgraziatamente non può dirsi questa volta altrettanto dell'ora di Mineo, la quale è senza dubbio manchevole per qualche equivoco o nella correzione dell'orologio o nel rilevamento dell'ora sullo stesso sismogramma; ed è per questo che noi dobbiamo metterla in disparte al pari di quella di Roma, la quale, per le ragioni sopra esposte, non può aspirare alla precisione di quella ottenuta nella vicinissima Rocca di Papa. Ecco le velocità che si ottengono col combinare, due a due, le restanti 4 località:

|                        |                                                                                                     |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Jugenheim Mileto,      | $\frac{\text{Km. 1660-430}}{144^s} = \frac{\text{Km. 1230}}{144^s} = \text{Km. 8,54 c. al secondo}$ |
| Agram-Mileto,          | $\frac{\text{Km. 960-430}}{62^s} = \frac{\text{Km. 530}}{62^s} = \text{ " 8,55 c. "}$               |
| Rocca di P.-Mileto,    | $\frac{\text{Km. 830-430}}{42^s} = \frac{\text{Km. 400}}{42^s} = \text{ " 9,52 c. "}$               |
| Jugenheim-Rocca di P., | $\frac{\text{Km. 1660-830}}{102^s} = \frac{\text{Km. 830}}{102^s} = \text{ " 8,13 c. "}$            |
| Agram-Rocca di P.,     | $\frac{\text{Km. 960-830}}{20^s} = \frac{\text{Km. 130}}{20^s} = \text{ " 6,50 c. "}$               |
| Jugenheim-Agram,       | $\frac{\text{Km. 1660-960}}{82^s} = \frac{\text{Km. 700}}{82^s} = \text{ " 8,54 c. "}$              |

Questi valori, la cui media aritmetica è di c. Km. 8,3, sono abbastanza concordanti tra loro e indicano chiaramente che la velocità superficiale di propagazione, a partire almeno da una distanza di Km. 430 dall'epicentro, si è mantenuta costante o quasi, se si pensi all'inevitabile incertezza di qualche secondo in taluni Osservatori (<sup>1</sup>). E poichè ogni singolo valore, da noi trovato nelle combinazioni eseguite, ispira tanta maggiore fiducia quanto più notevole è la differenza delle distanze delle località accoppiate dall'epicentro, così potremo avere un risultato assai vicino al vero, attribuendo ai singoli valori trovati per la velocità un peso proporzionale alle dette differenze. Si avrà quindi:

$$\frac{\text{Km. } 8,54 \times 123 + \text{Km. } 8,13 \times 83 + \text{Km. } 8,54 \times 70 + \text{Km. } 8,55 \times 53 + \text{Km. } 9,52 \times 40 + \text{Km. } 6,50 \times 13}{123 + 83 + 70 + 53 + 40 + 13} =$$

$$= \frac{3241,46}{382} = \text{Km. 8,49 c.}$$

(<sup>1</sup>) Riportando sopra una carta millimetrata i dati orari di tutte e sei le località, da noi prese in considerazione, si trova infatti che i punti corrispondenti relativi a Mileto, Rocca di Papa, Agram e Jugenheim, sono quasi in linea retta, dalla quale si discosta pochissimo quello di Roma ed enormemente quello di Mineo.

Questo valore è pochissimo diverso dalla media aritmetica ( $8^{\text{Km}}, 3 \text{ c.}$ ) sopra trovata. Possiamo dunque concludere che, in base ai dati finora posseduti, la propagazione superficiale delle onde più veloci, costituenti l'inizio dei vari sismogrammi, s'è fatta con la velocità di quasi  $8^{\text{Km}} \frac{1}{2}$  al secondo.

\* \* \*

Richiamo ora l'attenzione sul fatto notevole che questa cifra è quasi tripla di quella ( $\text{Km. } 3 \frac{1}{3}$ ) che venne fuori dai miei calcoli sulla velocità delle più ragguardevoli scosse del periodo sismico del 1893 <sup>(1)</sup>. Quale la ragione di questo enorme disaccordo? La risposta è molto semplice, se si pensi alla sensibilità che, un ventennio indietro, avevano i migliori strumenti dei pochi Osservatori sismici europei, e quella degli attuali sismografi.

Nel 1893 la più parte degli Osservatori italiani possedevano soli sismoscopi e generalmente di limitata sensibilità; e quand'anche i medesimi fossero stati assai delicati, è pur dubbio che il loro funzionamento potesse corrispondere al passaggio delle prime debolissime, ma velocissime, onde sismiche. Negli Osservatori geodinamici poi di primo ordine, quali Rocca di Papa, Ischia e Catania, erano installati, è vero, dei sismometrografi « Brassart »; ma la loro potenza era limitatissima, tenuto conto della loro modesta massa ( $\text{Kg. } 10$ ), tanto che nelle prime due località non diedero alcuna indicazione, e nell'ultima lasciarono soltanto lievi tracce sotto forma di deviazioni, ciò che attestava un grande attrito di registrazione. Diede certamente migliori risultati il mio sismometrografo che funzionava allora sotto la mia sorveglianza in Roma sulla torretta del Collegio Romano; ma si trattava di un pendolo verticale di soli 6 metri di lunghezza, gravato di un peso d'appena 75 Kg. il quale non permetteva che un assai modesto ingrandimento. All'estero poi non funzionava allora che qualche pendolo orizzontale « Rebeur-Paschwitz » a registrazione fotografica la cui sensibilità anche per lievissime e lente inclinazioni del suolo era veramente straordinaria, ma ancora troppo limitata per vibrazioni piuttosto rapide del medesimo, quali si hanno nella fase preliminare dei sismogrammi.

È dunque evidente che i dati orari utilizzati nel 1893 non potevano riferirsi al passaggio delle prime onde velocissime e forse neppure delle successive che oggi diciamo costituire la 2<sup>a</sup> fase preliminare. Probabilmente avranno coinciso coll'iniziarsi della fase cosiddetta principale e cioè ad una distanza più o meno notevole dal massimo. A tal proposito mi piace di ricordare che già nella prima delle mie due Note, testè citate, io aveva preveduto che la velocità calcolata sarebbe risultata ancora più grande man

<sup>(1)</sup> G. Agamennone, *Velocità di propagazione delle principali scosse di terremoto di Zante nel recente periodo sismico del 1893* (Rend. della R. Acc. dei Lincei, seduta del 17 dicembre 1893). — *Alcune considerazioni sulla velocità di propagazione delle principali scosse di terremoto di Zante nel 1893* (Ivi, seduta del 15 aprile 1894).

mano che la potenza degli strumenti si sarebbe accresciuta. E su questo punto tornavo con maggiore insistenza nel 1897 in altra mia pubblicazione<sup>(1)</sup>, il cui scopo precipuo era di confutare il risultato a cui era pervenuto il compianto dott. Rebeur-Paschwitz anche per le scosse di Zante del 1893, e cioè che la velocità superficiale dovesse andare considerevolmente aumentando colla distanza dall'epicentro.

La notevolissima discordanza tra il valore della velocità dedotta per le scosse del 1893 e quello che vien fuori per la scossa avvenuta da pochi giorni nell'isola di Zante, viene ancora a confermare la giustezza del mio modo di vedere espresso fin dal 1897 contro l'altra opinione del Rebeur-Paschwitz, che cioè in occasione delle scosse di Zante del 1893 le ore del principio delle perturbazioni determinate nel suo pendolo orizzontale, installato a Strasburgo, rappresentassero verosimilmente il passaggio delle primissime onde sismiche, e che anche con istrumenti, dotati d'una sensibilità grande quanto si voglia, si sarebbero ottenuti gli stessi risultati.

**Chimica agraria.** — *Sulla composizione chimica dell'embrione del riso*<sup>(1)</sup>. Nota di LUIGI BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNO.

Un contributo importante allo sviluppo della Chimica agraria e della Biochimica vegetale in particolar modo, è stato portato dalle numerose ricerche eseguite sulla composizione chimica delle diverse parti della pianta. Fra i diversi organi della pianta il seme è stato quello più studiato: e ciò è naturale, se si considera l'importante significato fisiologico ed agrario che ha quest'organo; ma, se la composizione chimica dei semi della massima parte delle piante verdi può dirsi ormai conosciuta, attualmente mancano ricerche sulla composizione chimica dell'embrione, sebbene la conoscenza della composizione chimica di quest'organo, in cui è il germe della pianta futura, abbia un'importanza, per la biologia del vegetale, maggiore di quella del seme.

La mancanza di ricerche sulla composizione chimica dell'embrione deve essere ricercata esclusivamente nella difficoltà di poter separare intatto questo organo dal seme in quantità sufficiente per l'indagine chimica. Ora, poichè dai prodotti della lavorazione del riso l'embrione del seme può essere otte-

(1) G. Agamennone, *Influenza della diversa qualità e sensibilità degli strumenti sulla misura della velocità delle onde sismiche* (Boll. della Soc. Sism. Ital., vol. II, anno 1896, pag. 203).

(\*) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola Superiore di agricoltura, in Portici.

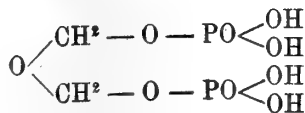
nuto in quantità notevoli, ho eseguito alcune ricerche sulla composizione chimica dell'embrione del riso.

Il riso, per giungere a quel grado di lavorazione che le esigenze commerciali richiedono, ha bisogno di una serie successiva di operazioni che hanno per scopo di liberare dei suoi rivestimenti il seme del cereale. Durante queste operazioni l'embrione è distaccato dal seme, e insieme ai detriti del rivestimento va a costituire quel sottoprodotto, che, dopo macinazione, è posto sul mercato col nome di *pula di riso*. Dal miscuglio di embrioni e detriti del rivestimento del seme, l'embrione può essere separato intatto con una semplice crivellazione e ventilazione sotto forma di piccole sfere leggermente appiattite e piriformi, del diametro di circa un millimetro.

In queste ricerche, essendosi riscontrato nell'analisi chimico-sommaria dell'embrione una straordinaria ricchezza in fosforo e in ceneri, ho dedicato la mia attenzione alla determinazione del fosforo nelle sue diverse combinazioni organiche e inorganiche e alla determinazione degli elementi costituenti le ceneri.

Nell'embrione ridotto in farina si è quindi proceduto sistematicamente all'estrazione e alla determinazione del fosforo di quelle combinazioni fosforate che normalmente sono contenute in un organo vegetale, e cioè del fosforo fosfatidico, di quello della fitina, di quello nucleinico e di quello dei fosfati minerali. Lo stesso si è fatto per il seme di riso completo, seme con perisperma ed embrione, liberato cioè semplicemente dalle glume e glumelle.

Come è ben noto, da Schulze e Winterstein <sup>(1)</sup> vengono oggi designati col nome di « fosfatidi » quelle sostanze organiche fosforate e azotate che per proprietà fisiche e di solubilità rassomigliano alle sostanze grasse: sotto questo nome vengono perciò comprese le lecitine e quelle sostanze di natura non ancora definita, che, ritenute combinazioni di lecitina con altre sostanze, vennero dette « lecitani » o « lecitidi ». La « fitina » è una sostanza organica fosforata non azotata, insolubile in etere, alcool ed acqua, ma solubile in acido cloridrico molto diluito: questa sostanza, intravista da Pfeffer nei globoidi dei granuli di aleurone, studiata più tardi da numerosi ricercatori, sarebbe, secondo Posternak <sup>(2)</sup>, il sale calcico-magnesiaco di un acido anidro-ossi-dimetilen-difosforico



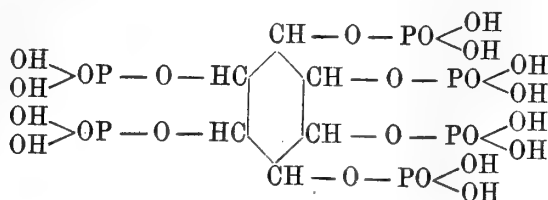
secondo invece Winterstein, Neuberg, Susuki, Yoshimura e Takaishi, Contardi

<sup>(1)</sup> Vedi: *Phosfatide di Schulze e Winterstein*, in Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden, di E. Abderhalden (1909).

<sup>(2)</sup> Posternak, Compt. rend., I, 137 (1903).



ed altri <sup>(1)</sup> sarebbe invece il sale calcico-magnesiaco di un etere esafosforico dell'inosite



Riferendomi a quanto ebbi già a comunicare in una Nota precedente <sup>(2)</sup> per comodità di linguaggio e di esposizione, chiamerò fosforo lecitinico quello estratto dall'etere e fosforo lecitidico quello successivamente estratto dall'alcool assoluto e bollente. Per la determinazione del fosforo lecitinico e lecitidico ho seguito il metodo da me consigliato nella Nota citata; per quello fitinico il metodo Posternak all'acetato di rame (loc. cit.); per quello inorganico il metodo usato da Schulze e Castero (precipitazione con liquore magnesiaco in presenza di citrato d'ammonio). Il fosforo nucleinico è stato dedotto per differenza.

Nella tabella seguente è riportata la ripartizione del P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> nell'embrione e nel seme completo del riso, riferita a 100 parti di sostanza secca.

TABELLA I.

| P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> | EMBRIONE               |                                               | SEME                   |                                               |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------|
|                               | % nella sostanza secca | In 100 parti di P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> | % nella sostanza secca | In 100 parti di P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> |
| Lecitinica . . .              | 0,04                   | 0,64                                          | 0,003                  | 0,35                                          |
| Lecitidica . . .              | 0,22                   | 3,54                                          | 0,018                  | 1,86                                          |
| Fitinica . . .                | 5,14                   | 82,90                                         | 0,436                  | 45,68                                         |
| Minerale . . .                | 0,04                   | 0,64                                          | tracce                 | —                                             |
| Nucleinica . . .              | 0,76                   | 12,28                                         | 0,502                  | 52,61                                         |
| TOTALE . . .                  | 6,20                   | 100,00                                        | 0,950                  | 100,00                                        |

Esaminando le cifra riportate, risulta:

1° L'embrione del riso è un materiale straordinariamente ricco in fosforo;

2° Nell'embrione del riso il fosforo trovasi per la massima parte sotto forma di fosforo fitinico;

<sup>(1)</sup> Winterstein, Zeit. f. physiol. chem., Bd. 58 (1908). Neuberg, Biochem. Zeit., Bd. 9 (1908). Susuki, Yoshimura e Takaishi, Bull. of the Coll. Agric. Tokio, vol. 7 (1907) Contardi, Atti R. Accad. Lincei, vol. XVIII (1909), vol. XIX (1910).

<sup>(2)</sup> L. Bernardini e G. Chiarulli, Staz. Agr. Sper. Ital., vol. XLII (1909).

3° Nel seme del riso il fosforo trovasi concentrato nell'embrione, e la forma in cui il fosforo trovasi concentrato nell'embrione è la combinazione fitinica.

Questa circostanza che io ho messo in evidenza per l'embrione del riso, fu già osservata dal Posternak<sup>(1)</sup> nei granuli di aleurone separati da questo autore da semi di piante diverse: egli trova infatti che i granuli di aleurone sono ricchissimi di fosforo e che il fosforo fitinico rappresenta dal 70 al 90 % il fosforo totale. Esiste perciò una grande rassomiglianza, in riguardo al contenuto in fitina e in fosforo, fra granuli di aleurone ed embrione, quello del riso almeno. Vedremo in seguito che altre caratteristiche sono comuni ai granuli di aleurone e all'embrione del riso.

*Costituenti le ceneri dell'embrione del riso.* — Per la determinazione degli elementi costituenti le ceneri dell'embrione di riso si è proceduto alla analisi della cenere ottenuta incenerendo cautamente e completamente gli embrioni ridotti in farina in capsula di platino. Il risultato è stato il seguente, riferito a cento parti di farina di embrioni allo stato secco:

SiO<sup>2</sup> = 0,250 % — Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> = 0,060 % — MnO = tracce — CaO =  
= 0,279 % — MgO = 1,389 % K<sup>2</sup>O = 1,691 % — Na<sup>2</sup>O = tracce

Dalle cifre riportate si nota subito che nelle ceneri dell'embrione di riso mancano quegli elementi che sono ritenuti come non necessari alla nutrizione vegetale, mentre tutti quelli che sono necessari, come ad esempio il potassio, il calcio e il magnesio, vi sono rappresentati in quantità notevoli.

Posternak (loc. cit.), analizzando le ceneri dei granuli di aleurone, aveva trovato lo stesso fatto: infatti esaminiamo la tabella seguente, dove, accanto alle cifre da me ottenute per l'embrione del riso, sono segnate quelle trovate da Posternak per i granuli di aleurone. Le cifre relative agli embrioni sono riferite al materiale esaurito con etere (essendo l'estratto etereo del 27,30 %), e ciò per rendere più vicino il confronto, poichè Posternak separa i granuli di aleurone dal seme sgrassato con etere; perchè poi il confronto sia completo, riporto le cifre relative al fosforo e all'azoto determinato nell'embrione sgrassato con etere.

TABELLA II.

| % di                           | EMBRIONE<br>(sgrassato) | % di      | GRANULI DI ALEURONE DI |          |        |
|--------------------------------|-------------------------|-----------|------------------------|----------|--------|
|                                |                         |           | Abete rosso            | Girasole | Canapa |
| Azoto                          | 7,32                    | Azoto     | 12,97                  | 10,22    | 12,88  |
| Fosforo                        | 3,65                    | Fosforo   | 2,67                   | 2,78     | 3,83   |
| SiO <sup>2</sup>               | 0,32                    | Silice    | 0,35                   | 0,24     | 0,36   |
| Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | 0,08                    | Ferro     | 0,09                   | 0,05     | 0,02   |
| MnO                            | tracce                  | Manganese | 0,25                   | tracce   | tracce |
| CaO                            | 0,37                    | Calcio    | 0,37                   | 0,32     | 0,27   |
| MgO                            | 1,90                    | Magnesio  | 1,25                   | 1,46     | 1,67   |
| K <sup>2</sup> O               | 2,30                    | Potassio  | 2,50                   | 2,29     | 2,71   |

(<sup>1</sup>) Posternak, C. R. (1906).

Esaminando le tabelle I e II, colpisce subito la grande rassomiglianza che passa fra la composizione chimica dei granuli di aleurone di semi di piante diverse e quella dell'embrione del riso: difatti questi materiali sono molto ricchi di azoto e di fosforo, contengono la massima parte del fosforo sotto forma di fitina, e contengono gli elementi minerali delle loro ceneri, considerati dal punto di vista della loro importanza per i bisogni della pianta, in un medesimo rapporto.

Ma un altro fatto risulta dall'esame dei numeri riportati: la presenza di silice in quantità relativamente abbondanti, quasi quanto quelle della calce, sia nell'embrione del riso sia nei granuli di aleurone, e inoltre la grande ricchezza di questi due materiali in magnesio: quest'elemento, per quantità, vien subito dopo il potassio.

Concludendo, risulta dalle ricerche riportate:

1° Nel seme del riso il fosforo trovasi concentrato nell'embrione: in quest'ultimo organo il fosforo è rappresentato per la massima parte, l'82,90 %, sotto forma di fosforo fitinico;

2° Le ceneri dell'embrione del riso contengono in proporzioni notevoli solamente quegli elementi minerali che sono ritenuti indispensabili alla nutrizione del vegetale, eccezion fatta per la silice;

3° Nelle ceneri dell'embrione di riso si riscontrano quantità notevoli di silice;

4° Gli elementi minerali contenuti nell'embrione di riso nelle proporzioni più notevoli, sono il potassio e il magnesio;

5° Esiste per l'alto contenuto in azoto, in fosforo e in fitina, sia per la qualità, sia per la quantità in cui si riscontrano gli elementi minerali, una grande rassomiglianza fra la composizione chimica dell'embrione del riso e quella dei granuli di aleurone di diversi altri semi.

Se si considera che i granuli di aleurone sono ritenuti come il materiale che deve servire al primo nutrimento del germoglio, e se si considera inoltre che l'embrione del seme deve contenere quei materiali che sono indispensabili alla sua prima alimentazione (l'embrione infatti può germinare anche se distaccato dal seme), apparirà come non sieno prive di qualche importanza le conseguenze che derivano dalle ricerche riportate.

Già il Posternak nella sua Nota « Intorno alla costituzione chimica e al significato dei granuli di aleurone » aveva richiamato l'attenzione sulla costante presenza di silice nelle ceneri di questi granuli: la dimostrazione da me data, che la silice è contenuta in proporzioni notevoli anche nell'embrione del riso, conduce ad assegnare al silicio nell'economia vegetale un ufficio più importante di quello che non gli sia stato fin'ora attribuito.

Il silicio è ritenuto attualmente, specialmente dopochè Jodin ha potuto coltivare del mais per due generazioni in soluzione nutritiva (l'esperienza fu

condotta però in vasi di vetro), esente di silice, come un elemento non necessario, senza di cui, cioè, la pianta può prosperare: in seguito a quanto ho esposto, risulterebbe invece che questo elemento, al pari di altri, — come il potassio, il magnesio, il calcio, il ferro ad esempio, — debba essere considerato come un elemento necessario alla nutrizione vegetale. A sostegno di questa ipotesi gioverà ricordare che Drechel <sup>(1)</sup> ha dimostrato la presenza di un composto silico-organico (un etere della colesterina con la silice) solubile in un miscuglio etero alcoolico, in alcuni materiali animali: le penne; e che Takenki <sup>(2)</sup> ha potuto estrarre con alcool dalle foglie di graminacee lo 0,065 % di SiO<sup>2</sup>.

Per quanto si riferisce al magnesio, le mie ricerche, oltre che portare un nuovo contributo alla conoscenza dell'ufficio fisiologico di questo elemento nell'economia vegetale e la cui importanza si può dire essere stata riconosciuta solamente in questi ultimi anni per i lavori cui ha dato luogo l'ipotesi del Loew sulle relazioni che corrono fra calce e magnesia (kalkfactor) nell'economia vegetale e per i ben noti studi del Willstätter sulla costituzione chimica della clorofilla, credo possano avere anche un'importanza per l'agricoltura.

Nel 1907, nello stesso anno in cui Willstätter emetteva la sua ipotesi sulla funzione del magnesio nella sintesi clorofilliana <sup>(3)</sup>, richiamai l'attenzione degli studiosi sull'importanza che ha la conoscenza del contenuto del terreno agrario in magnesio <sup>(4)</sup>; e un anno dopo <sup>(5)</sup> dimostravo che l'assimilazione dell'acido fosforico per parte della pianta verde dipende dal rapporto in cui calce e magnesia sono assorbite. Le presenti ricerche confermano quest'affermazione: esse infatti, mentre fanno notare, cosa sfuggita al Posternak, che i granuli di aleurone contengono, di fronte ad un'alta percentuale di fosforo, una forte eccedenza di magnesio sul calcio, dimostrano che anche nell'embrione, altro materiale che per la pianta futura ha un significato biologico ancor più importante del granulo di aleurone, accanto ad una grande ricchezza di fosforo sta una grande eccedenza di magnesio sul calcio. Tutto ciò porta alla conseguenza che da ora in avanti, nella pratica culturale è necessario conoscere se il terreno agrario sia ben fornito di magnesio assimilabile: è necessario cioè che l'agricoltore, il quale fin'ora si è interessato di ben conoscere se il terreno sia provvisto di azoto, di acido fosforico e potassio, s'interessi anche se sia provvisto di magnesio.

Altra conseguenza, che ancor più viene a porre in rilievo l'importanza del magnesio nell'economia vegetale, deriva dalle mie ricerche.

<sup>(1)</sup> Drechel, *Centralbl. f. Physiol.*, 11, pag. 361.

<sup>(2)</sup> Takenki, *Bull. of the Coll. Agric. Tokio*, vol. VII, pag. 429.

<sup>(3)</sup> Willstätter, *Chem. Zeit.*, 78 (1906).

<sup>(4)</sup> L. Bernardini e G. Corso, *Staz. Agr. Sperim. Ital.*, vol. XLI (1908).

<sup>(5)</sup> L. Bernardini e A. Siniscalchi, *Staz. Agr. Sper. Ital.*, vol. XLII (1909).

Tutti coloro che si sono occupati dello studio della « fitina » ritengono questa sostanza come il sale calcico-magnesiaco, secondo Posternak dell'acido anidro ossi-dimetilen-difosforico, secondo altri dell'etere esafosforico dell'inosite; dalle mie ricerche risulterebbe che la « fitina » è, molto verosimilmente, un sale magnesiaco di quest'acido fosfo-organico, poichè nell'embrione del riso, mentre il magnesio è contenuto in quantità notevoli, il calcio è rappresentato in quantità minime; 100 gr. di embrioni contengono gr. 5,14 di  $P^2O^5$  fitinica, gr. 1,389 di MgO e gr. 0,279 di CaO: mentre per salificare a sale doppio di calcio e di magnesio l'acido fitinico presente, occorrerebbero gr. 2,026 di CaO.

Si può dunque supporre con buon fondamento che la « fitina » sia contenuta nell'embrione del riso sotto forma di sale magnesiaco; e ciò sembrami avere una certa importanza per le nostre conoscenze sull'ufficio fisiologico del magnesio nell'economia della pianta verde, inquantochè questo fatto viene a fornire la prima prova sperimentale, sia pure indiretta, all'ipotesi che il magnesio serva al trasporto dell'acido fosforico. Infatti l'accumularsi del magnesio nel seme, e specialmente nell'embrione insieme con l'acido fosforico sotto una combinazione fosfo-organica scindibile per azione enzimatica (1), credo sia sufficiente a dimostrare che a questo metallo alcalino-terroso, fra gli altri uffici, debba spettare il compito di mobilizzare l'acido fosforico.

Inoltre la presenza di quantità relativamente grandi di magnesio nell'embrione viene in certo qual modo a corredare di un nuovo dato i geniali lavori del Willstätter (2) sulla clorofilla, inquantochè mostra che appunto nel periodo in cui la pianta, che si sviluppa dall'embrione, inizia e intensifica il lavoro clorofillico, ha bisogno di trovare subito a sua disposizione il metallo necessario alla costruzione della molecola della clorofilla.

(1) Susuki, Yoshimura e Takaishi, loc. cit.

(2) I lavori del Willstätter sulla clorofilla sono portati in estenso negli Annalen dal 1906 in poi.

Chimica. — *Sulla esistenza di complessi tra sostanze puriniche e il salicilato sodico* <sup>(1)</sup>. Nota di G. PELLINI e M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In continuazione alle ricerche eseguite sul comportamento di talune ureidi e sostanze puriniche rispetto a soluzioni di benzoato sodico <sup>(2)</sup>, noi riferiamo in questa Nota i risultati ottenuti nello studio della costituzione di due altri preparati usati in farmacia: « Salicilato di sodio e caffeina » e « salicilato di sodio e teobromina ».

Era da aspettarsi che il comportamento di tali preparati, in soluzione e allo stato solido, dovesse essere analogo a quello delle stesse sostanze puriniche unite al benzoato sodico.

L'andamento generale dei fenomeni osservati è infatti analogo: esistono tuttavia certe differenze la cui conoscenza non è priva di un certo interesse.

Dapprima si è verificato, mediante determinazioni crioscopiche, quale fosse la tendenza alla formazione di complessi in soluzione. Le esperienze vennero eseguite determinando l'abbassamento termometrico del punto di congelamento dell'acqua per aggiunta di salicilato sodico a diverse concentrazioni: poi a queste soluzioni vennero aggiunte quantità crescenti di caffeina fino a saturazione, osservando per ciascuna aggiunta le variazioni del punto di congelamento.

Salicilato sodico in acqua ( $C_7H_5O_3Na = 160$ )

| Concentrazione | Abbassamento termometrico | Peso molecolare (K. = 18.5) |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|
| 0.475          | 0°.11                     | 79.8                        |
| 0.919          | 0.21                      | 80.9                        |
| 1.863          | 0.42                      | 82.0                        |
| 3.164          | 0.70                      | 83.6                        |
| 3.858          | 0.84                      | 84.4                        |

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

<sup>(2)</sup> G. Pellini, *Sulla natura dei cosiddetti sali doppi fra caffeina e sali alcalini*, Rend. Acc. Lincei, vol. XIX, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., pag. 329 (1910); G. Pellini e M. Amadori, *Sulla esistenza di complessi fra caffeina e benzoato sodico in soluzione*, Rend. Accad. Lincei, vol. XIX, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., pag. 333 (1910); G. Pellini e M. Amadori, *Sul comportamento di talune ureidi e sostanze puriniche rispetto a soluzioni di benzoato sodico*, Rend. Acc. Lincei, vol. XIX, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., pag. 480 (1910).

*Caffeina in soluzione acquosa di salicilato sodico.*

1. Concentrazione del salicilato in acqua = 0.475. Abbass. term. 0°.11

| Concentrazione della<br>caffaina in 100 gr.<br>di acqua | Concentrazione gr.<br>molec. della caf-<br>feina per 1 gr.<br>mol. di salicilato | Abbassamento<br>termometrico | Abbassamento<br>termometrico<br>calcolato per<br>m = 194 |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|
| C                                                       | Cm                                                                               | $\Delta$                     | $\Delta'$                                                |
| 0.348                                                   | 0.605                                                                            | 0°.010                       | 0°.035                                                   |
| 0.726                                                   | 1.262                                                                            | 0.015                        | 0.070                                                    |
| 1.178                                                   | 2.049                                                                            | 0.025                        | 0.110                                                    |
| 1.802                                                   | 3.134                                                                            | 0.050                        | 0.170                                                    |
| 2.242 la caffeina<br>non è sciolta                      | 3.900                                                                            | 0.050                        | —                                                        |

2. Concentrazione del salicilato in acqua = 0.919. Abbass. term. 0°.21

| C                                  | Cm    | $\Delta$ | $\Delta'$ |
|------------------------------------|-------|----------|-----------|
| 0.605                              | 0.543 | 0°.000   | 0°.060    |
| 1.093                              | 0.982 | 0.000    | 0.105     |
| 1.628                              | 1.464 | 0.010    | 0.155     |
| 2.159                              | 1.940 | 0.015    | 0.205     |
| 2.783                              | 3.502 | 0.025    | 2.265     |
| 3.874 la caffeina<br>non è sciolta | 3.483 | 0.025    | —         |

3. Concentrazione del salicilato in acqua = 1.863. Abbass. term. 0°.42

| C                                  | Cm    | $\Delta$ | $\Delta'$ |
|------------------------------------|-------|----------|-----------|
| 0.991                              | 0.438 | — 0°.035 | 0°.095    |
| 3.316                              | 1.026 | — 0.035  | 0.220     |
| 3.125                              | 1.386 | — 0.030  | 0.300     |
| 4.113                              | 1.824 | — 0.030  | 0.390     |
| 5.340 la caffeina<br>non è sciolta | 2.368 | — 0.030  | —         |

4. Concentrazione del salicilato in acqua = 3.164. Abbass. term. 0°.70

| C                                  | Cm    | $\Delta$ | $\Delta'$ |
|------------------------------------|-------|----------|-----------|
| 1.558                              | 0.406 | — 0°.065 | 0°.150    |
| 3.108                              | 0.811 | — 0.100  | 0.295     |
| 3.834                              | 1.001 | — 0.100  | 0.360     |
| 5.530                              | 1.443 | — 0.095  | 0.525     |
| 6.708                              | 1.752 | — 0.090  | 0.640     |
| 7.708 la caffeina<br>non è sciolta | 2.013 | — 0.090  | —         |

5. Concentrazione del salicilato in acqua = 3.858. Abbass. term. 0°.84

| C                                  | Cm    | $\Delta$ | $\Delta'$ |
|------------------------------------|-------|----------|-----------|
| 1.821                              | 0.390 | — 0°.075 | 0°.175    |
| 4.666                              | 0.999 | — 0.120  | 0.445     |
| 6.339                              | 1.357 | — 0.120  | 0.605     |
| 7.270                              | 1.557 | — 0.110  | 0.695     |
| 8.000                              | 1.713 | — 0.105  | 0.760     |
| 8.800 la caffeina<br>non è sciolta | 1.884 | — 0.105  | —         |

*Teobromina in soluzione acquosa di salicilato sodico.*

1. Concentrazione del salicilato in acqua = 3.569

| Concentrazione della<br>teobromina in 100<br>gr. di acqua | Abbassamento<br>termometrico | Abbassamento termo-<br>metrico per m=194 |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|
| C                                                         | $\Delta$                     | $\Delta'$                                |
| 0.299                                                     | 0°.00                        | 0°.03                                    |
| 0.402 la teobromina<br>non è sciolta                      | — 0.01                       | —                                        |

2. Concentrazione del salicilato in acqua = 5.180

| C                                    | $\Delta$ | $\Delta'$ |
|--------------------------------------|----------|-----------|
| 0.319                                | — 0°.01  | 0°.035    |
| 0.649 la teobromina<br>non è sciolta | — 0.025  | —         |

3. Concentrazione del salicilato in acqua = 6.602

| C                                    | $\Delta$ | $\Delta'$ |
|--------------------------------------|----------|-----------|
| 0.245                                | — 0°.02  | 0°.025    |
| 0.524                                | — 0.04   | 0.055     |
| 0.738 la teobromina<br>non è sciolta | — 0.05   | —         |

4. Concentrazione del salicilato in acqua = 8.834

| C                                    | $\Delta$ | $\Delta'$ |
|--------------------------------------|----------|-----------|
| 0.331                                | — 0°.015 | 0°.035    |
| 0.650                                | — 0.050  | 0.065     |
| 0.942 la teobromina<br>non è sciolta | — 0.060  | —         |

Come si rileva dalle tabelle, la esistenza di complessi in soluzione tanto tra la caffeina ed il salicilato, quanto tra la teobromina ed il salicilato, è evidente, perchè la differenza tra gli abbassamenti termometrici calcolati e trovati è forte, specie per la caffeina.



Per questa sostanza, anche a concentrazioni di salicilato assai piccole, gli abbassamenti prodotti dall'aggiunta di caffeina sono molto inferiori a quelli calcolati in base alla legge della somma. Per concentrazioni di salicilato più forti si hanno addirittura degli innalzamenti. La differenza tra i valori calcolati e trovati, nel caso delle esperienze al num. 5, è rilevantisima: 0°,86.

La teobromina è così poco solubile in acqua (1 p. in 1600 di H<sub>2</sub>O a 17°) che non può eseguirsi la determinazione del peso molecolare. In soluzioni di salicilato inferiori a 3,5 % la quantità di teobromina che passa in soluzione non è tale da prestarsi a determinazioni crioscopiche: quando queste sono possibili (sopra 3,5 % di salicilato) non si hanno già più abbassamenti termometrici inferiori al calcolato, ma addirittura degli innalzamenti abbastanza evidenti.

La caffeina ha maggiore tendenza alla formazione di complessi che non la teobromina.

Venendo ora a confrontare le soluzioni della caffeina in benzoato e salicilato, si osserva che l'andamento generale è lo stesso. Nel caso della caffeina e benzoato si nota che, raggiunto un massimo negli innalzamenti termometrici, la temperatura rimane costante anche per ulteriore aggiunta di caffeina: questo si verifica pure per il salicilato.

Risulta però evidente che col salicilato la formazione del complesso è più marcata tanto per la caffeina quanto per la teobromina.

Per la caffeina si ha nessun abbassamento termometrico ad una concentrazione di 1 % di salicilato sodico, mentre che per arrivare allo stesso risultato col benzoato sodico bisogna impiegare una concentrazione di circa 3 % di questo sale.

Per la teobromina abbiamo un comportamento analogo. La solubilità di questa sostanza aumenta sensibilmente per aggiunta di salicilato sodico e la formazione del complesso risulta dalle determinazioni crioscopiche evidenti: in soluzioni di benzoato sodico la solubilità aumenta solo leggermente per modo che non fu possibile concludere con ricerche crioscopiche sulla reale esistenza del complesso (1).

Per il preparato « salicilato di sodio e caffeina » vennero anche determinate le curve di solubilità a 25° e 40°, e ciò allo scopo di vedere se evaporando la soluzione si deposita allo stato solido un semplice miscuglio delle due sostanze, oppure un composto complesso.

Riportiamo nelle due tabelle i dati analitici.

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. XIX, serie 5<sup>a</sup>, 1° sem., pag. 480 (1910).

$t = 25^\circ$

| Numero delle esperienze | 100 gr. d'acqua sciolgono |                          | 100 gr. d'acqua sciolgono |                                  | NATURA DEI CRISTALLI |
|-------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------|
|                         | Caffeina grammi           | Salicilato sodico grammi | Caffeina grammimolecole   | Salicilato sodico grammimolecole |                      |
| 1                       | 2.132                     | —                        | 0.0109                    | —                                | Caffeina             |
| 2                       | 38.363                    | 30.764                   | 0.197                     | 0.192                            | "                    |
| 3                       | 55.228                    | 47.314                   | 0.284                     | 0.295                            | "                    |
| 4                       | 74.324                    | 68.810                   | 0.383                     | 0.430                            | "                    |
| 5                       | 16.780                    | 124.961                  | 0.086                     | 0.781                            | Salicilato sodico    |
| 6                       | 13.221                    | 121.270                  | 0.068                     | 0.757                            | "                    |
| 7                       | 9.034                     | 120.542                  | 0.046                     | 0.753                            | "                    |
| 8                       | —                         | 115.427                  | —                         | 0.721                            | "                    |

$t = 40^\circ$

|   |        |         |        |       |                   |
|---|--------|---------|--------|-------|-------------------|
| 1 | 4.642  | —       | 0.0239 | —     | Caffeina          |
| 2 | 59.492 | 37.466  | 0.306  | 0.234 | "                 |
| 3 | 86.492 | 62.471  | 0.445  | 0.390 | "                 |
| 4 | 95.941 | 69.151  | 0.494  | 0.432 | "                 |
| 5 | 26.931 | 131.520 | 0.138  | 0.822 | Salicilato sodico |
| 6 | 10.751 | 124.354 | 0.055  | 0.778 | "                 |
| 7 | —      | 119.655 | —      | 0.747 | "                 |

La solubilità tanto della caffeina quanto del salicilato aumenta, quella della caffeina in modo considerevole: molto di più che nel caso del benzoato così a  $25^\circ$  come a  $40^\circ$ . Questo comportamento è indizio sicuro della formazione di un complesso in soluzione. Alle temperature sperimentate non è possibile determinare le curve complete, perchè quando le soluzioni sono molto concentrate per entrambi i componenti, esse si rapprendono in una massa trasparente con l'aspetto simile a quello della gelatina. Per i rami di curva possibili, noi verificiamo lo stesso comportamento del prodotto « benzoato di sodio e caffeina ». Cioè lungo un ramo di curva si deposita allo stato solido la caffeina, lungo l'altro ramo si deposita il salicilato.

Ma mentre nel caso del benzoato i due rami si incontrano tanto a  $25^\circ$  e  $40^\circ$  in un punto multiplo e si può perciò concludere che, allo stato solido, il prodotto farmaceutico è un miscuglio, nel caso del salicilato questa conclusione non è possibile; anche a  $40^\circ$  i rami di curva possibili rimangono ancora assai discosti.

Potrebbe darsi che questo avvenga a temperatura più elevata, e allora si tratterebbe di un miscuglio, perchè in farmacia il prodotto viene preparato evaporando la soluzione a bagno maria, ma potrebbe anche darsi che allo stato solido fosse possibile l'esistenza di un complesso.

Le esperienze verranno continuate per risolvere questa questione, ed estese poi ad altri preparati, anche più complessi, come per esempio la diuretina.

**Botanica.** — *Ricerche anatomo-fisiologiche sopra le vie acquisite delle piante* <sup>(1)</sup>. Nota preliminare <sup>(2)</sup> del dott. L. MONTEMARTINI, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Se si esamina il fusto di una pianta legnosa ancora giovane, nel quale non sia per anco iniziata la formazione del *duramen* <sup>(3)</sup> ed il legno sia vivo, è facile rilevare anche con un'osservazione superficiale che ad ogni ramificazione la massa legnosa complessiva dei rami e della parte del fusto posta superiormente alla ramificazione stessa è maggiore di quella dell'asse sottostante. La superficie complessiva delle sezioni trasversali che si hanno sopra la ramificazione è, in altre parole, maggiore di quella della sezione dell'asse sottostante dal quale la ramificazione si stacca.

Per esempio, in una piantina di *Acer pseudoplatanus* di due anni di età, il cui fusto a pochi centimetri dal suolo si biforcava, ho trovato che il fusto stesso, sotto la biforcazione, presentava una sezione trasversale di millimetri quadrati 219 di superficie, mentre appena sopra, i due rami avevano complessivamente una superficie di sezione di mmq.  $175 + 108 = 283$ . E più in alto, a circa 40 cm. dal suolo, dove uno dei due rami si scomponeva in quattro di terz'ordine, ho misurato: sotto la ramificazione una superficie di sezione di mmq. 45, e sopra, nei quattro rami, complessivamente,  $19 + 15 + 12 + 9 = 55$ . In un'altra piantina di tre anni d'età il fusto si biforcava a 15 cm. di altezza e presentava, prima della biforcazione, una superficie di sezione di mmq. 32, e sopra, nei due rami, complessivamente mmq.  $21 + 18 = 39$ .

Nelle radici invece il rapporto si inverte, cioè la somma delle superfici delle sezioni dei rami è minore di quella dell'asse dal quale hanno origine.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico di Pavia.

<sup>(2)</sup> Il lavoro completo e corredato di tavole verrà pubblicato negli Atti dell'Istituto Botanico di Pavia.

<sup>(3)</sup> Il fenomeno si osserva anche nei fusti vecchi con molto *duramen*, ma in questi i rapporti di dimensioni tra rami e fusto hanno meno importanza, per il molto legno morto che entra a far parte del *duramen* stesso.

Per esempio, nella prima delle piantine di acero sopra studiate, la radice principale presentava appena sotto il colletto una superficie di sezione di mmq. 369, poi in un tratto di un centimetro di lunghezza dava sei piccoli rami, le cui sezioni avevano rispettivamente le superfici di mmq. 46, 41, 34, 21, 5, 3, e si riduceva essa stessa a soli 193 mmq. di sezione, così che mentre sopra la ramificazione, nell'asse unico, si avevano 369 mmq. di superficie, sotto, nei sette rami che ne erano derivati, se ne avevano complessivamente soltanto 343. E più sotto, a 15 centimetri dal colletto, la stessa radice con una superficie di sezione di mmq. 133, si triforcava e dava tre rami che avevano complessivamente una superficie di  $73 + 24 + 4 = 101$ . Nell'altra piantina di acero alle ramificazioni successive della radice misurai le seguenti superfici di sezione:

a 2 cm. dal colletto, mmq. 135; sotto, dopo aver dato 5 rami, complessivamente con questi,  $111 + 5 + 3 + 6 + 2 + 1 = 128$ ;

a 5 cm. dal colletto mmq. 111; sotto dopo aver dato due rami, complessivamente con questi,  $58 + 37 + 4 = 99$ ;

a 7 cm. dal colletto, mmq. 58; sotto, dopo aver dato un ramo, complessivamente con questo,  $49 + 7 = 56$ .

Il che vuol dire (se, trattandosi di piante giovani, il cui legno è ancora tutto vivo, si può ritenere che la superficie di sezione sia grossolanamente proporzionale al numero degli elementi conduttori contenuti nell'asse al livello al quale la sezione si riferisce<sup>(1)</sup>), che passando dalle radicelle più piccole a quelle più grosse, e da queste al fusto e poi ai rami, il numero degli elementi conduttori del legno va aumentando di mano in mano che si sale dal basso all'alto.

Questo fatto si verifica anche nelle piante erbacee e negli organi erbacei delle piante legnose dove, invece di misurare le superfici di sezione, si può rilevare direttamente il numero dei vasi legnosi contenuti nelle sezioni stesse.

E l'aumento numerico dei vasi andando dal basso verso l'alto, anche indipendentemente da qualsiasi ramificazione dell'organo o dei fasci fibrolegnosi che lo percorrono, appare talvolta in relazione colla intensità della corrente traspiratoria.

Feci molte osservazioni in proposito sopra picciuoli e nervature fogliari e sopra peduncoli di fiori o di infiorescenze.

Nei picciuoli fogliari quasi sempre il numero dei vasi in sezione trasversale è maggiore in alto che non in basso e la differenza è più marcata nelle foglie a lembo ampio e sottile che non in quelle a lembo ristretto e coriaceo. Così, per esempio, va da 340 a 600 nei picciuoli di foglie di vite, da 175 a 250 in quelli di fagiolo, da 230 a 350 in quelli di ricino, da 430 a

(<sup>1</sup>) In parecchi dei casi più sopra esposti, oltre la superficie delle sezioni ho cercato di determinare pure il numero dei vasi legnosi in esse contenuti, e posso dire che anche tale determinazione conferma la legge qui enunciata.

710 nel gelso, da 1100 a 1600 nell'acero; e solo da 770 a 830 in quelli di *Cercis siliquastrum*, e da 380 a 410 in quelli di *Prunus lusitanica*.

In una stessa pianta l'aumento (misurato ad altezze eguali del picciuolo e confrontando foglie che occupano sui rami che le portano la medesima posizione) è maggiore nelle foglie esposte al sole e sottoposte a forte traspirazione che non in quelle all'ombra. Per esempio, per la vite tale aumento è di 1,134 (media di sette foglie) per i picciuoli delle foglie all'ombra, e di 1,245 per quelli delle foglie al sole; e pel gelso è 1,343 (media di 12 foglie) per le foglie all'ombra, e di 1,387 per quelle al sole; mentre nell'acero è di 1,481 per le prime, e 1,533 per le seconde.

Nel passaggio dal picciuolo alle nervature del lembo l'aumento numero dei vasi è ancor più forte, e ciò specialmente nelle foglie a lembo largo e con forte traspirazione e in relazione alle condizioni di sviluppo delle foglie stesse.

Le nervature fogliari ad ogni ramificazione riproducono il fenomeno che si è visto sopra per le ramificazioni dei fusti: la somma dei vasi contenuti nelle sezioni dei rami è maggiore del numero dei vasi della nervatura dalla quale detti rami provengono.

Nei peduncoli dei fiori e delle infiorescenze il numero dei vasi, in sezione trasversale, aumenta quasi sempre procedendo dal basso verso l'alto, ed anche qui l'aumento è più sensibile nei fiori a corolla larga e con forte traspirazione. Nei tulipani, per esempio, si va da 740 a 840, od anche da 540 a 580 nei peduncoli fiorali delle varietà comuni, mentre in quelli della varietà *pappagallo* (che ha tepali larghi e sfrangiati) si va da 620 a 810. E nelle *Clematis* si va da 50 a 90 od anche da 80 a 100 nei peduncoli fiorali della *italba* e delle varietà a fiori piccoli, mentre nella *lanuginosa* ed altre varietà ornamentali a fiori grossi si va da 120 a 260.

Nei peduncoli fiorali si vede inoltre che collo sviluppo successivo dello *xilema* primario e secondario alle diverse altezze, varia nei differenti stadii di sviluppo anche il rapporto tra il numero dei vasi esistenti nella parte superiore e quello della parte inferiore: e tale rapporto è spesso (nei peduncoli ad accrescimento basifugo) più piccolo dell'unità (cioè sono più numerosi i vasi in basso che non in alto, dove i tessuti non sono ancora completamente differenziati) nei peduncoli dei bottoni fiorali ancora chiusi, mentre è superiore all'unità nei peduncoli dei fiori completamente aperti ed in forte traspirazione, e torna a diminuire (per la formazione di vasi secondari in basso) quando il fiore è caduto e sta maturando il frutto e minore è, di conseguenza, la traspirazione.

Una relazione più intima colla corrente traspiratoria si vede confrontando infiorescenze di geranio comune (prese da una stessa pianta ed esaminate ad eguali altezze) con numero diverso di fiori a differenti gradi di sviluppo sì da presentare una disuguale traspirazione. Per esempio, in una

infiorescenza che aveva 30 fiori poco aperti e che in nove ore traspirò gr. 0,22 di acqua il numero dei vasi dalla base del peduncolo verso l'alto aumentava di 2,162; in un'altra pure con 30 fiori metà aperti e metà chiusi e che nello stesso tempo e nelle medesime condizioni traspirò gr. 1,15 di acqua, l'aumento in parola era di 2,897; e finalmente in una terza infiorescenza con 35 fiori tutti aperti e che traspirò gr. 1,25 di acqua, l'aumento era di 3,826.

Questa ed altre osservazioni fatte con altri fiori, provano che l'aumento numerico dei vasi legnosi, procedendo dal basso all'alto, deve essere in relazione colla funzione che essi hanno a compiere come elementi conduttori dell'acqua.

Tale relazione deve però essere confermata da altre osservazioni sia fisiologiche, sia anatomiche, dirette specialmente, queste ultime, ad accertare come variano anche gli altri elementi del legno, principalmente quelli vivi, e in quali rapporti si trovano questi coi vasi stessi. Ciò servirà anche a trovare la ragione dei casi, nei quali l'aumento numerico dei vasi non è regolare o non si verifica affatto, come talvolta io ho trovato.

Tutto ciò sarà argomento di prossime pubblicazioni.

**Patologia vegetale.** — *Attività enzimatiche di alcuni funghi parassiti di frutti* <sup>(1)</sup>. Nota II di DIANA BRUSCHI, presentata dal Socio G. CUBONI.

*Fusarium lycopersici* (= *F. Solani* Mart.?)

Chiamo così provvisoriamente questa forma ben distinta dalla precedente <sup>(2)</sup> per i caratteri morfologici dei macroconidii e delle clamidospore e per il portamento biologico. Essa è stata isolata dal dott. E. Pantanelli <sup>(3)</sup> da frutti di pomodoro « affetti da una caratteristica malattia, affine a quella detta dagli americani *blossom end rot*. In Europa essa è stata segnalata solamente da v. Owen a Berlino nel 1904, ma è probabilmente più diffusa. È dovuta ad un *Fusarium*, che secondo Elsa Smith è una forma del comune *F. Solani* Mart., secondo v. Owen è invece il *F. erubescens* ». Cresce rapidamente nei pomodori anche acerbi; per il mio scopo fu allevato sopra una gelatina eguale alla precedente, solo che al posto dell'estratto di zucchetto era l'estratto di 50 g. di pomodoro maturo. In 20 giorni a 25° C

<sup>(1)</sup> Ricerche eseguite nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.

<sup>(2)</sup> Cfr. la Nota precedente, p. 225. Nella monografia di Appel e Wollenweber non sono ricordati nè il *F. niveum*, nè questa forma del pomodoro; vi si parla del *F. vasinsectum* var. *Pisi* (Schikorra).

<sup>(3)</sup> Relaz. d. R. Staz. di Patol. veg. di Roma per il 1908-1909, pag. 53.

il substrato era trasformato in un liquido giallo arancio limpido, nè vi era più traccia di gelatina nè di albumina del pomodoro. La grossa coperta nivea fu trattata come nel precedente caso.

*Azione tossica.* — L'inizio di un processo mortale si osserva 5-10 minuti dopo che il liquido fungino ha imbibito la parete cellulare; i sintomi sono i soliti; dopo 20 minuti il processo mortale è completo. Il giorno dopo tutte le cellule sono morte anche in pezzi spessi 2 cm. Nel medesimo liquido tossico riscaldato a 100° C in bagnomaria per 10 minuti solo talune cellule dello strato periferico muoiono dopo 2-3 ore; molte resistono nell'interno dei pezzi più grossi fino al 3° giorno.

*Attacco delle pareti cellulari.* — Dopo 4 giorni non vi è ancora traccia di disgregazione; solo l'8° giorno si osserva il discioglimento di qualche lamella mediana, indifferentemente alla periferia come nell'interno dei pezzi di pomodoro; è dubbio quindi se quest'azione citolitica debbasi ad un enzima proveniente dal fungo o dalle cellule stesse del pomodoro, tanto più che questo si rammollisce nello stesso tempo nel succo fungino cotto. Coltivando invece il *F. lycopersici* su pomodoro il tessuto di questo viene rapidamente disgregato con isolamento delle cellule, ma pare che si tratti più che altro di un'azione meccanica delle ife del fungo, analoga a quella osservata da Miyoshi, Behrens e Nordhausen per altri funghi, per cui la secrezione di pectinasi da parte del *F. lycopersici* non è ancora dimostrata.

*Enzima proteolitico.* — Nei pezzi di polpa il protoplasma viene digerito in misura visibile solo entro 6-8 giorni a 30° dal succo crudo del fungo, mentre non viene digerito dal succo cotto.

| In 10 cc.                                              | SUCCO DI POMODORO   |       |              | POLTIGLIA <i>F. lycopers.</i> |        |              | MISCELA DEI LUE SUCCHI |       |              |
|--------------------------------------------------------|---------------------|-------|--------------|-------------------------------|--------|--------------|------------------------|-------|--------------|
|                                                        | prima<br>l'autolisi | dopo  | variaz.<br>% | prima<br>l'autolisi           | dopo   | variaz.<br>% | prima<br>l'autolisi    | dopo  | variaz.<br>% |
| Acidità totale cc. $\frac{1}{10}$<br>normale . . . . . | 2,8                 | 2,8   | —            | tracce                        | 0,1    | —            | 1,4                    | 1,9   | —            |
| Zucchero totale mg.                                    | 447,5               | 419,0 | — 6,4        | 18,7                          | tracce | —100         | 233,1                  | 116,4 | — 50,1       |
| Zucchero facilmente<br>idrolizzabile . . "             | 185,5               | 7,4   | — 96,0       | 18,7                          | "      | —100         | 102,0                  | 54,5  | — 46,6       |
| Zucchero riduttore "                                   | 262,0               | 411,6 | + 57,1       | 0                             | 0      | —            | 131,0                  | 61,9  | — 52,7       |
| Azoto totale . . . "                                   | 18,25               | 18,25 | —            | 7,72                          | 7,72   | —            | 13,28                  | 13,28 | —            |
| " proteico . . . "                                     | 15,44               | 7,30  | — 52,7       | 5,47                          | 4,49   | — 17,9       | 10,45                  | 7,30  | — 30,1       |
| " non proteico "                                       | 2,81                | 10,95 | +289,6       | 2,25                          | 3,23   | + 43,5       | 2,83                   | 5,98  | +111,3       |

Una rapida proteolisi si svolse nel succo di pomodoro in autolisi; più debole fu l'attacco delle proteine nella poltiglia del *F. lycopersici* (al contrario di quello che si osserva nel *F. niveum* e nello zucchetto) e riunendo i due succhi si ebbe al solito una paralisi dell'attività proteolitica, così che

il discioglimento delle albumine fu minore di quello che avrebbe dovuto risultare in media. Siccome il succo di pomodoro era nettamente acido, mentre la poltiglia di *F. lycopersici* era neutra, parrebbe ovvio pensare che in questo caso la diminuzione di acidità indebolisse la proteasi del pomodoro. È un fatto però che la poltiglia di *F. lycopersici* ha una discreta attività su le albumine del pomodoro, come risulta dalla seguente prova con succo di pomodoro riscaldato in bagnomaria per 10 minuti:

| In 10 cc.              | Succo di pomodoro cotto | POLTIGLIA DI <i>F. lycopers.</i> |                 |              | MISCELA DEI DUE SUCCHI |                 |              |
|------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------|--------------|------------------------|-----------------|--------------|
|                        |                         | prima l'autolisi                 | dopo l'autolisi | variazioni % | prima l'autolisi       | dopo l'autolisi | variazioni % |
| Azoto totale . . . mg. | 20,23                   | 9,24                             | 9,24            | —            | 14,73                  | 14,73           | —            |
| " proteico . . "       | 17,18                   | 7,58                             | 5,92            | — 21,8       | 12,38                  | 9,40            | — 24,1       |
| " non proteico "       | 3,05                    | 1,66                             | 3,32            | + 93,9       | 2,35                   | 5,33            | + 126,8      |

Viceversa la proteasi di pomodoro non è disturbata dalla presenza del succo del fungo, riscaldato a 100° per 10 minuti:

| In 10 cc.              | POLTIGLIA di zucchetto cotto | SUCCO DI POMODORO |                 |              | MISCELA DEI DUE SUCCHI |                 |              |
|------------------------|------------------------------|-------------------|-----------------|--------------|------------------------|-----------------|--------------|
|                        |                              | prima l'autolisi  | dopo l'autolisi | variazioni % | prima l'autolisi       | dopo l'autolisi | variazioni % |
| Azoto totale . . . mg. | 10,35                        | 21,37             | 21,37           | —            | 15,87                  | 15,87           | —            |
| " proteico . . "       | 7,45                         | 18,20             | 10,02           | — 44,9       | 12,82                  | 6,90            | — 46,1       |
| " non proteico "       | 2,93                         | 2,97              | 11,35           | + 282,1      | 3,05                   | 8,97            | + 194,1      |

La proteasi del pomodoro fu anzi accelerata dal succo cotto di *F. lycopersici*, per cui la limitazione della proteolisi doveva essere apparente nella miscela delle due poltiglie crude, cioè la proteolisi era probabilmente mascherata da un'azione sintetica, procedente dalla poltiglia del fungo in presenza dei composti azotati del pomodoro.

*Enzimi respiratorii.* — Il micelio in autolisi distrusse rapidamente i suoi arbidrati facilmente idrolizzabili (glicogeno); però una sensibile respirazione degli zuccheri accadde anche nel succo di pomodoro; nella miscela gli zuccheri furono distrutti in forte proporzione con aumento della acidità.

#### *Monilia cinerea* Pers.

Ho isolato questa forma da una ciliegia affetta da mummificazione; essa corrisponde morfologicamente alla forma conidiale di *Sclerotinia cinerea*, che secondo le diligenti ricerche di Aderhold (Arb. kais. Biolog. Anst., IV, 1905, Heft 5) preferisce le frutta a nocciolo, mentre la *S. fructigena* at-



tacca le pele e le nere. Behrens parla solamente di *Oidium fructigenum*, aveva quindi probabilmente sotto mano la *M. fructigena*.

Ho coltivato con successo la *M. cinerea* su gelatina nutritizia eguale alle precedenti, addizionata di poltiglia di 100 g. di susine ben nature; dopo la sterilizzazione la gelatina rimane papposa, ma la *Monilia* vi forma un grosso tappeto coriaceo, cinereo, ricco di conidii moniliari e di microconidii. Questo micelio fu elaborato come i precedenti ed sperimentato sopra susine quasi mature.

*Azione tossica.* — 5-8 minuti dopo che il liquido fungino è arrivato a contatto della parete delle cellule vive di susina, comincia la disorganizzazione del plasma, che si fa granulare e poi lentamente si coarta; il nucleo intanto rigonfia leggermente e si fa torbido; interessante è in questa morte, come del resto anche nell'attacco dei precedenti funghi, la distruzione rapida della parete dei vacuoli. Il processo mortale è finito dopo circa 20-30', ossia è più lento che nei precedenti casi, sebbene il succo fungino sia molto più acido. Nel succo fungino riscaldato in bagnomaria per 10 minuti, la polpa di susina conserva nell'interno cellule vive anche per due giorni.

*Attacco delle pareti cellulari.* — Contrariamente ai dati di Behrens, riguardanti la *M. fructigena*, la polpa di susina immersa nella poltiglia cruda di *M. cinerea* si rammollisce rapidamente, così che dopo 16 ore (a 30°) si possono isolare le cellule grazie al discioglimento delle lamelle mediane; dopo 48 ore la disgregazione è completa, la polpa è trasformata in una poltiglia sedimentata al fondo del recipiente. Nel succo fungino cotto un rigonfiamento della lamella mediana comincia solo dopo 8-10 giorni in qualche cellula qua e là alla periferia o nell'interno della polpa di susina; si tratta in questo caso di una debole pectinasi autoctona della susina, attivantesi lentamente dopo la morte delle cellule.

Anche coltivando la *M. cinerea* in susine intere ho osservato il rapido isolamento delle cellule, che vengono spremute e schiacciate; la membrana cellulosica però, almeno nel limite di durata delle mie esperienze, non era attaccata nè in susine intere nè in frammenti immersi nella poltiglia miceliare. La mummificazione proviene, almeno nelle ciliege e susine da me osservate, non tanto da questa resistenza delle membrane cellulosiche, quanto dall'enorme sviluppo che prende il micelio entro la polpa e da un visibile spessimento delle pareti delle ife fungine. Behrens invece (per la *Monilia fructigena*) ha spiegato la mummificazione con la mancanza di pectinasi, per cui le cellule non verrebbero isolate.

Resta ad ogni modo provato che la *M. cinerea* secerne pectinasi e niente cellulasi.

*Enzima proteolitico.* — Tanto il succo di susina come la poltiglia di *M. cinerea* erano poveri di albumina, eppure in ambedue si svolgeva una debole proteolisi; mescolandoli si ebbe invece una notevole formazione di

| In 10 cc.                                            | SUCCO DI SUSINA.    |       |              | POLTIGLIA DI <i>M. cinerea</i> |       |              | MISCELA DEI DUE SUCCHI |       |              |
|------------------------------------------------------|---------------------|-------|--------------|--------------------------------|-------|--------------|------------------------|-------|--------------|
|                                                      | prima<br>l'autolisi | dopo  | variaz.<br>% | prima<br>l'autolisi            | dopo  | variaz.<br>% | prima<br>l'autolisi    | dopo  | variaz.<br>% |
| Acidità totale cc. $\frac{1}{10}$<br>normale . . . . | 2,3                 | 2,2   | —            | 5,5                            | 6,2   | + 12,7       | 3,9                    | 0,2   | — 94,8       |
| Zucchero totale mg.                                  | 232,9               | 225,7 | — 3,1        | 423,4                          | 193,6 | — 54,5       | 328,2                  | 242,3 | — 26,1       |
| Zucchero facilmente<br>idrolizzabile . . .           | 29,3                | 30,6  | + 4,4        | 175,6                          | 57,4  | — 67,3       | 102,5                  | 23,8  | — 76,7       |
| Zucchero riduttore . . .                             | 203,6               | 195,1 | — 4,0        | 247,8                          | 136,2 | — 45,0       | 225,7                  | 218,5 | — 3,2        |
| Azoto totale . . . .                                 | 5,05                | 5,05  | —            | 20,64                          | 20,64 | —            | 12,84                  | 12,84 | —            |
| "  proteico . . . .                                  | 4,77                | 4,21  | + 11,7       | 4,21                           | 3,51  | 16,6         | 4,49                   | 9,69  | +115,8       |
| "  non proteico . . .                                | 0,28                | 0,84  | +200         | 16,43                          | 17,13 | 4,26         | 8,35                   | 3,15  | — 62,2       |

proteina o per lo meno di sostanze azotate precipitabili con idrato di rame. Per stabilire se il succo di susine contenesse una cinasi che attivasse una prosintesi del fungo, fu fatta agire la poltiglia di *Monilia* su succo di susine, riscaldato a 100° per 10 minuti:

| In 10 cc.                          | Succo<br>di<br>susina<br>cotto | POLTIGLIA DI <i>M. cinerea</i> |       |                 | MISCELA DEI DUE SUCCHI |       |                 |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----------------|------------------------|-------|-----------------|
|                                    |                                | prima<br>l'autolisi            | dopo  | variazioni<br>% | prima<br>l'autolisi    | dopo  | variazioni<br>% |
| Azoto totale . . . mg.             | 8,35                           | 24,65                          | 24,65 | —               | 16,50                  | 16,50 | —               |
| "  proteico . . . .                | 6,70                           | 13,08                          | 10,40 | — 20,5          | 9,89                   | 12,31 | + 24,4          |
| "  non proteico . . .              | 1,65                           | 11,57                          | 14,25 | + 23,1          | 6,61                   | 4,19  | — 36,6          |
| Acidità cc. $\frac{1}{10}$ norm. . | 2,8                            | 5,0                            | 5,5   | + 10            | 3,9                    | 3,8   | — 2,6           |

La sintesi superò la proteolisi anche in presenza di succo cotto di susina; si trattava realmente di una formazione di proteina da sostanze azotate della susina, per opera di un enzima sintetico contenuto nella *M. cinerea*.

È da notarsi che il protoplasma delle cellule di susina è quasi totalmente disciolto in tre giorni quando si pongono i frammenti di polpa entro al succo di *M. cinerea*; si hanno quindi realmente le due azioni insieme, il discioglimento della proteina della susina e la ricostituzione di altre proteine per opera degli enzimi.

La scomparsa quasi totale dell'acidità nel miscuglio dei due succhi crudi dovette favorire la sintesi delle proteine (o almeno indebolire l'attività proteolitica); la sintesi si ebbe però anche nella seconda esperienza in cui la diminuzione dell'acidità fu quasi nulla.

*Enzimi respiratorii.* — Una forte distruzione di zucchero riduttore e non riduttore si ebbe nella poltiglia di *M. cinerea*; si trattava in gran parte di zucchero infiltrato per capillarità dal liquido nutritizio nella fitta coperta fungina; però anche le cellule del fungo erano ripiene di glicogeno, che si sciolse totalmente durante l'autolisi; e probabilmente anche gli spessimenti emicellulosici della parete saranno andati in parte distrutti.

Nel succo di susina pare che la distruzione respiratoria degli zuccheri fosse molto limitata, perchè la leggera diminuzione constatata all'analisi poteva dipendere dalla coagulazione della pectina, che si osserva in questo succo dopo soli due giorni di autolisi. La susina poco matura contiene dunque una pectasi o meglio pectocoagulasi.

Riunendo le due poltiglie fu impedita la coagulazione o formazione della pectina, e prevalse invece la distruzione degli zuccheri riduttori, che fu però molto meno sensibile che nella poltiglia di *M. cinerea*, anche tenendo conto che gli enzimi respiratorii di questa erano diluiti a metà. Questo fungo tende dunque a respirare più presto i suoi carbidrati che quelli della susina.

Gli acidi non furono attaccati nel succo di susina, crebbero nella poltiglia di *M. cinerea*, scomparvero invece quasi totalmente nella miscela. Ritenni per un momento che si trattasse di una formazione di ammoniaca per un'azione triptica, ma la ricerca dell'ammonio col reattivo di Nessler nel filtrato, dopo precipitazione con reattivo di Esbach, fu negativa. Del resto abbiamo visto che si ebbe nella miscela un forte predominio di sintesi sull'idrolisi delle proteine; non resta dunque che ammettere una respirazione degli acidi organici, sebbene non si capisca perchè non avvenisse nelle due poltiglie separate.

Ricapitolando i fatti meglio accertati, trovo che:

L'azione tossica degli estratti dei tre funghi studiati (*Fusarium niveum*, *F. lycopersici*, *Monilia cinerea*) sulle cellule dei frutti da essi attaccati (zucchetto, pomodoro, susina) non è proporzionale all'acidità dell'estratto fungino e scompare in gran parte con la cottura.

Nessuno dei tre funghi secerne una cellulasi (enzima capace di attaccare la cellulosa); il *F. niveum* e la *M. cinerea* secernono una pectinasi che scioglie le lamelle mediane delle pareti cellulari del frutto, producendo rapida macerazione; dubbia è la secrezione di pectinasi nel *F. lycopersici*.

Tutti e tre questi funghi contengono enzimi proteolitici, i quali disciolgono tanto le proteine del fungo quanto quelle del frutto; anche la polpa del frutto in autolisi digerisce le proprie albumine: riunendo invece i due succhi si osserva una forte diminuzione della proteolisi o una prevalenza della

formazione di albumina. Per via indiretta fu reso probabile, che si tratti di un'azione sintetica, procedente dal fungo, a spese dei composti azotati del frutto.

Mentre i due *Fusarium* respirano rapidamente i proprii carbidrati come quelli dell'ospite, la *Monilia* in autolisi respira più presto le proprie riserve carbonatate che gli zuccheri del frutto.

Patologia. — *Sulla Leishmaniosi e sul suo modo di trasmissione.* Nota settima preliminare del dott. C. BASILE, presentata dal Socio B. GRASSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

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-XXI. (1892-1912). 1<sup>o</sup> Sem. Fasc. 4<sup>o</sup>.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XX (1892-1911). Fasc. 5<sup>o</sup>-6<sup>o</sup>.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VIII. Fasc. 24<sup>o</sup>.  
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.<sup>o</sup> — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 18 febbraio 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

|                                                                                                                                                             |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>Paternò e Maselli</i> . Fotosintesi di un alcaloide dall'acetofenone e dall'ammoniaca . . .                                                              | Pag. 235 |
| <i>Garbasso</i> . I conduttori a più periodi e la loro possibile applicazione nella pratica della telegrafia senza filo . . . . .                           | " 244    |
| <i>Pannelli</i> . Sopra alcune questioni riguardanti due fasci di curve dati in una superficie algebrica (pres. dal Corrisp. <i>Castelnuovo</i> ) . . . . . | " 246    |
| <i>Tonello</i> . Sulla orbite periodiche (pres. dal Socio <i>Pincherle</i> ) . . . . .                                                                      | " 251    |
| <i>Amoroso</i> . Contributo alla teoria matematica della dinamica economica (pres. dal Corrisp. <i>Pantaleoni</i> ) . . . . .                               | " 259    |
| <i>Guglielmo</i> . Sulla misura statica dell'attrito interno dei gas (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> ) . . .                                               | " 265    |
| <i>Rolla e Ansaldo</i> . Sulla dissociazione dei sali misti idrati (pres. dal Corrisp. <i>Garbasso</i> ) . .                                                | " 272    |
| <i>Agamennone</i> . Sul violento terremoto a Zante nel pomeriggio del 24 gennaio 1912 (pres. dal Socio <i>Maltosevich</i> ) . . . . .                       | " 277    |
| <i>Bernardini</i> . Sulla composizione chimica dell'embrione del riso (pres. dal Socio <i>Paternò</i> ) . .                                                 | " 283    |
| <i>Pellini e Amadori</i> . Sulla esistenza di complessi tra sostanze puriniche e il salicilato sodico (pres. dal Socio <i>Ciamcian</i> ) . . . . .          | " 290    |
| <i>Montemartini</i> . Ricerche anatomo-fisiologiche sopra le vie acquifere delle piante (pres. dal Socio <i>Briosi</i> ) . . . . .                          | " 295    |
| <i>Bruschi</i> . Attività enzimatiche di alcuni funghi parassiti di frutti (pres. dal Socio <i>Cuboni</i> ) . .                                             | " 298    |
| <i>Basile</i> . Sulla Leishmaniosi e sul suo modo di trasmissione (pres. dal Socio <i>Grassi</i> ) (*) . .                                                  | " 304    |

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

Abbonamento postale.

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 3 marzo 1912.*

Volume XXI.° — Fascicolo 5.°

I.° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SABBUCCI

1912

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 6 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 3 marzo 1912.*

P. BLASERNA Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Sul gruppo automorfo delle forme ternarie quadratiche suscettibili di rappresentare lo zero.* Nota del Socio LUIGI BIANCHI.

1. Si sa che il gruppo automorfo di una forma ternaria quadratica indefinita, suscettibile di rappresentare lo zero, tradotto in un gruppo Fuchsiano col principio di Poincarè<sup>(1)</sup>, dà luogo in ogni caso ad un gruppo *commensurabile* col gruppo modulare<sup>(2)</sup>. Scopo principale delle osservazioni seguenti è di far conoscere, nel caso di forme a determinante  $A$  dispari e privo di fattori quadrati, una forma particolarmente semplice delle sostituzioni di siffatto gruppo, ove i coefficienti sono resi tutti interi ed il modulo della sostituzione percorre i varî divisori di  $A$ , o questi divisori duplicati. La commensurabilità col gruppo modulare risulta così d'immediata evidenza, e si può inoltre calcolare subito l'area  $\Omega$  *non-euclidea* del poligono fondamentale del gruppo. Questo mi porge l'occasione di addurre una formola più generale che, sempre nel caso di  $A$  dispari e privo di fattori quadrati, assegna l'area  $\Omega$  del poligono fondamentale pel gruppo automorfo di una forma qualunque (di qualunque genere).

<sup>(1)</sup> *Les fonctions Fuchsiennes et l'Arithmétique*, Journal de Mathématiques, ser. 4, tom. III (1887).

<sup>(2)</sup> Vedi. Fricke-Klein, Automorphe Functionen, Bd. I, pp. 502 e seg.

L'area  $\Omega$  del poligono fondamentale sembra invero sostituire opportunamente, per forme indefinite, il concetto di *densità* dovuto ad Eisenstein per una classe di forme definite.

Di siffatta estensione del concetto di densità e delle formole relative trovasi già un accenno nei celebri lavori di Minkowski (1).

2. Indichiamo con

$$f_{\alpha\alpha} = f(x_1, x_2, x_3) = \sum_{i,k}^{1\dots 3} a_{ik} x_i x_k \quad (a_{ik} = a_{ki})$$

una forma ternaria aritmetica (a coefficienti interi), che supponiamo indefinita ed a determinante  $\Delta$  positivo. Indichiamo ancora con

$$F(x_1, x_2, x_3) = \sum_{ik} A_{ik} x_i x_k$$

la sua forma aggiunta, e facciamo inoltre uso delle notazioni

$$f_{\alpha i} = \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial x_i} = \sum_k a_{ik} x_k$$

$$F_{\alpha i} = \frac{1}{2} \frac{\partial F}{\partial x_i} = \sum_k A_{ik} x_k.$$

Per ottenere tutte le sostituzioni ternarie

$$(1) \quad \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix}$$

del gruppo aritmetico automorfo della forma  $f_{\alpha\alpha}$ , si deve procedere, come è noto, nel modo seguente (2).

Prendansi tutte le quaderne

$$p, q_1, q_2, q_3$$

di numeri interi primi fra loro che soddisfano equazioni del tipo

$$(2) \quad p^2 + F(q_1, q_2, q_3) = \varepsilon P,$$

dove  $\varepsilon$  può essere l'unità positiva o negativa, e  $P$  percorre tutti i divisori

(1) Debbo queste informazioni alla gentilezza del prof. J. Sommer. Cfr. nelle opere di Minkowski i due passi seguenti: *Ueber positive quadratische Formen*, Bd. I, pag. 153; *Discontinuitätsbereich für arithmetische Äquivalenz*, Bd. II, pp. 54 seg.

(2) Vedi Bachmann, *Die Arithmetik der quadratischen Formen*, I<sup>er</sup> Abschnitt, 4<sup>es</sup> Cap.

di  $4A$ . I coefficienti  $c_{ik}$  delle sostituzioni (1) del gruppo automorfo sono allora dati dalle formole seguenti:

$$\begin{aligned}
 (3_1) \quad & \left\{ \begin{aligned} P.c_{11} &= p^2 - F(q_1, q_2, q_3) + 2pq_2 a_{13} - 2pq_3 a_{12} + 2q_1 F_{q_1} \\ P.c_{12} &= \phantom{p^2 - F(q_1, q_2, q_3)} + 2pq_2 a_{23} - 2pq_2 a_{23} + 2q_2 F_{q_1} \\ P.c_{13} &= \phantom{p^2 - F(q_1, q_2, q_3)} + 2pq_3 a_{32} - 2pq_3 a_{32} + 2q_3 F_{q_1} \end{aligned} \right. \\
 (3_2) \quad & \left\{ \begin{aligned} P.c_{21} &= \phantom{p^2 - F(q_1, q_2, q_3)} + 2pq_3 a_{11} - 2pq_1 a_{13} + 2q_1 F_{q_2} \\ P.c_{22} &= p^2 - F(q_1, q_2, q_3) + 2pq_3 a_{21} - 2pq_1 a_{23} + 2q_2 F_{q_2} \\ P.c_{23} &= \phantom{p^2 - F(q_1, q_2, q_3)} + 2pq_3 a_{31} - 2pq_1 a_{33} + 2q_3 F_{q_2} \end{aligned} \right. \\
 (3_3) \quad & \left\{ \begin{aligned} P.c_{31} &= \phantom{p^2 - F(q_1, q_2, q_3)} + 2pq_1 a_{12} - 2pq_2 a_{11} + 2q_1 F_{q_3} \\ P.c_{32} &= \phantom{p^2 - F(q_1, q_2, q_3)} + 2pq_1 a_{22} - 2pq_2 a_{21} + 2q_2 F_{q_3} \\ P.c_{33} &= p^2 - F(q_1, q_2, q_3) + 2pq_1 a_{32} - 2pq_2 a_{31} + 2q_3 F_{q_3} \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

I numeri  $p, q_1, q_2, q_3$  sono poi da assoggettarsi, oltre che alla equazione (2), alle condizioni (congruenze mod  $P$ ) le quali esprimono che i valori dei coefficienti  $c_{ik}$  dati da queste formole (3) riescono interi.

Fra le sostituzioni del gruppo automorfo sono da distinguersi quelle con  $\varepsilon = +1$ , che diciamo di *1<sup>a</sup> specie*, da quelle con  $\varepsilon = -1$  di *2<sup>a</sup> specie*; nelle formole (3) esse si distinguono per ciò che le prime sono scritte con determinante  $+1$ , le seconde con determinante  $-1$ . Geometricamente queste sostituzioni danno collineazioni del piano che trasformano in sè medesima la conica  $f_{xx} = 0$ , e le due specie differiscono per ciò che nella prima specie la proiettività subordinata sulla conica è concorde, nella seconda discorde.

3. Suppongasi ora che il determinante dispari  $A$  sia privo di fattori quadrati e inoltre per la forma  $f_{xx}$  sia rappresentabile lo zero. Le forme di questo tipo costituiscono, come si sa, una sola classe e sono per ciò tutte equivalenti alla forma tipica

$$2x_1x_3 - Ax_2^2.$$

Non sarà fuor di luogo osservare che questo teorema, caso particolare di risultati generali dovuti ad A. Meyer, si può già stabilire col primo procedimento di riduzione di cui si è servito Gauss nelle *Disquisitiones Arithmeticae* (art. 272) per dimostrare che è finito il numero delle forme di un dato determinante. Poichè la forma  $f_{xx}$  rappresenta lo zero, possiamo sostituirla con una equivalente, in cui sia nullo il primo coefficiente

$$a_{11} = 0.$$

Applicando a questa una sostituzione del tipo

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & \beta \\ 0 & \gamma & \delta \end{pmatrix},$$

con  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  interi e  $\alpha\delta - \beta\gamma = 1$ , e prendendo  $\alpha, \gamma$  per modo che sia

$$a_{12}\alpha + a_{13}\gamma = 0,$$

risulterà nella trasformata  $f'$

$$a'_{11} = 0 \quad , \quad a'_{12} = 0.$$

Possiamo dunque già supporre in  $f$

$$a_{11} = 0 \quad , \quad a_{12} = 0,$$

onde avendosi

$$\Delta = -a_{22} \cdot a_{13}^2,$$

ed essendo per ipotesi  $\Delta$  privo di fattori quadrati, sarà

$$a_{13} = \pm 1 \quad , \quad a_{22} = -\Delta.$$

Senza alterare la generalità, potremo supporre  $a_{13} = +1$  (cangiando nel caso contrario i segni di  $x_1, x_3$ ); così

$$a_{11} = 0 \quad , \quad a_{12} = 0 \quad , \quad a_{13} = 1 \quad , \quad a_{22} = -\Delta.$$

Dopo ciò eseguiamo una sostituzione del tipo

$$\begin{pmatrix} 1 & \alpha & \beta \\ 0 & 1 & \gamma \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

con  $\alpha, \beta, \gamma$  interi arbitrari; per la forma trasformata  $f'$  avremo

$$\begin{aligned} a'_{11} &= 0 \quad , \quad a'_{12} = 0 \quad , \quad a'_{13} = 1 \quad , \quad a'_{22} = -\Delta \\ a'_{23} &= a_{23} + \alpha - \Delta\gamma \quad , \quad a'_{33} = a_{33} - \Delta\gamma^2 + 2\beta + 2a_{23}\gamma. \end{aligned}$$

Ora, se  $a_{33}$  è pari, pongasi

$$\gamma = 0 \quad , \quad \alpha = -a_{23} \quad , \quad \beta = -\frac{a_{33}}{2},$$

e quando  $a_{33}$  è invece dispari

$$\gamma = 1 \quad , \quad \alpha = \Delta - a_{23} \quad , \quad \beta = -a_{23} + \frac{\Delta - a_{33}}{2};$$

così in ogni caso avremo anche

$$a'_{23} = 0 \quad , \quad a'_{32} = 0$$

e la forma proposta sarà trasformata nella equivalente

$$f = 2x_1x_3 - Ax_2^2,$$

come si voleva.

4. I gruppi automorfi di forme equivalenti essendo simili, basterà ricercare il gruppo della forma

$$2x_1x_3 - Ax_2^2.$$

Applichiamo per ciò le formole generali (3) del n. 2, osservando che qui

$$F = 2Ax_1x_3 - x_2^2.$$

La (2) diventa

$$(4) \quad p^2 + 2Aq_1q_3 - q_2^2 = \varepsilon P$$

e le (3) ci danno

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} Pc_{11} = (p + q_2)^2 \quad , \quad Pc_{12} = 2Aq_3(p + q_2) \quad , \quad Pc_{13} = 2Aq_3^2 \\ Pc_{21} = -2q_1(p + q_2) \quad , \quad Pc_{22} = 2(p^2 - q_2^2) - \varepsilon P \quad , \quad Pc_{23} = 2q_3(p - q_2) \\ Pc_{31} = 2Aq_1^2 \quad , \quad Pc_{32} = -2Aq_1(p - q_2) \quad , \quad Pc_{33} = (p - q_2)^2 . \end{array} \right.$$

Il numero P, che in generale doveva percorrere i divisori di  $4A$ , qui dovrà limitarsi a percorrere i soli divisori di  $2A$ , poichè se P fosse divisibile per 4 non potrebbero riuscire interi i coefficienti  $c_{ik}$  con  $p, q_1, q_2, q_3$  primi fra loro. E infatti se P è divisibile per 4, i valori dati dalle (5) per  $c_{11}, c_{33}, c_{13}, c_{31}$  saranno interi solo quando siano pari

$$p + q_2 \quad , \quad p - q_2 \quad , \quad q_1, q_3.$$

D'altronde dalla (4), scritta sotto la forma

$$\frac{p + q_2}{2} \cdot \frac{p - q_2}{2} + 2A \frac{q_1}{2} \cdot \frac{q_3}{2} = \varepsilon \frac{P}{4},$$

dacchè  $\frac{P}{4}$  divisore di  $A$  è dispari, risulterebbero dispari

$$\frac{p + q_2}{2} \quad , \quad \frac{p - q_2}{2},$$

e per ciò pari  $p, q_2$ , che non sarebbero dunque primi con  $q_1, q_3$ .

Dunque deve essere P un divisore di  $2A$ , e se indicheremo con

$$A = r \cdot s$$

una qualunque decomposizione di  $\Delta$  nel prodotto di  $\Delta$  di due fattori, i valori di  $P$  saranno della forma

$$P = 2^\lambda \cdot r, \text{ con } \lambda = 0, \text{ oppure } \lambda = 1.$$

Si osservi ora che dalle formole (5) per  $c_{11}, c_{33}$  risulta che  $p + q_2, p - q_2$  debbono essere divisibili per  $r$ , ed inoltre pari quando  $\lambda = 1$ ; così poniamo

$$p + q_2 = r\alpha, \quad p - q_2 = r\delta$$

con  $\alpha, \delta$  interi, che saranno inoltre ambedue pari quando  $\lambda = 1$ . Se poniamo ancora per simmetria

$$q_1 = \gamma, \quad q_3 = \beta,$$

saranno  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  quattro interi legati dall'unica relazione

$$(6) \quad r\alpha\delta + 2s\beta\gamma = \varepsilon \cdot 2^\lambda \quad (\lambda = 0, 1)$$

e inoltre dalle congruenze

$$(6^*) \quad \alpha \equiv \delta \equiv 0 \pmod{2} \quad \text{quando } \lambda = 1.$$

Così effettivamente i nove coefficienti  $c_{ik}$  riescono tutti interi e presentano lo schema seguente:

$$(7) \quad \begin{pmatrix} \frac{r\alpha^2}{2^\lambda} & , & 2^{1-\lambda}\Delta\alpha\beta & , & 2^{1-\lambda}s\beta^2 \\ -2^{1-\lambda}\alpha\gamma & , & 2^{1-\lambda}r\alpha\delta - \varepsilon & , & 2^{1-\lambda}\beta\delta \\ 2^{1-\lambda}s\gamma^2 & , & -2^{1-\lambda}\Delta\alpha\gamma & , & \frac{r\delta^2}{2^\lambda} \end{pmatrix}.$$

Si osservi ora che se  $\lambda = 0$  risultano  $\alpha, \delta$  per la (6) necessariamente dispari e nello schema (7) i coefficienti della diagonale principale sono dispari, gli altri tutti pari, sicchè la sostituzione soddisfa alla congruenza (mod 2)

$$(a) \quad \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \pmod{2} \quad (\lambda = 0).$$

Quando invece  $\lambda = 1$ , allora  $\alpha, \delta$  sono pari per la (6\*), indi per la (6)  $\beta, \gamma$  dispari; i coefficienti della diagonale secondaria sono dispari, gli altri tutti pari, cioè

$$(a^*) \quad \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \pmod{2}.$$

Le sostituzioni del gruppo automorfo della forma  $2x_1x_3 - Ax_2^2$  soddisfano dunque di necessità o alla congruenza (a) o alla (a\*), come è facile dimostrare anche con considerazione diretta. Manifestamente quelle del tipo (a) formano un sottogruppo invariante d'indice 2.

5. Traduciamo ora il gruppo ternario (7) di collineazioni della conica  $2x_1x_3 - Ax_2^2 = 0$  in sè in un gruppo Fuchsiano, secondo il principio di Poincarè (metrica del Cayley).

Per questo riduciamo in primo luogo, colla sostituzione di variabili

$$2x_1 = y_1, \quad x_2\sqrt{A} = y_2, \quad x_3 = y_3$$

la forma  $2x_1x_3 - Ax_2^2$  alla forma canonica

$$y_1y_3 - y_2^2.$$

Le sostituzioni del gruppo *algebrico* riproduttivo di questa forma sono date da

$$(8) \quad \begin{cases} y'_1 = A^2y_1 + 2AB y_2 + B^2y_3 \\ y'_2 = AC y_1 + (AD + BC) y_2 + BDy_3 \\ y'_3 = C^2y_1 + 2CD y_2 + D^2y_3, \end{cases}$$

dove A, B, C, D sono costanti reali, con determinante

$$AD - BC = +1$$

per collineazioni di 1<sup>a</sup> specie, e

$$AD - BC = -1$$

per collineazioni di 2<sup>a</sup> specie.

Queste sostituzioni significano movimenti, o movimenti e simmetrie, della metrica Cayleyana e tradotte in sostituzioni lineari sulla variabile complessa  $z$ , o rispettivamente sulla coniugata  $z_0$ , diventano

$$(9) \quad \begin{cases} z' = \frac{Az + B}{Cz + D}, \quad AD - BC = +1 \quad (1^a \text{ specie}) \\ z' = \frac{Az_0 + B}{Cz_0 + D}, \quad AD - BC = -1 \quad (1^o \text{ specie}). \end{cases}$$

Se scriviamo la (8) nelle primitive variabili  $x$ , abbiamo

$$\begin{cases} x'_1 = A^2x_1 + AB\sqrt{A}x_2 + \frac{B^2}{2}x_3 \\ x'_2 = \frac{2AC}{\sqrt{A}}x_1 + (AD + BC)x_2 + \frac{BD}{\sqrt{A}}x_3 \\ x'_3 = 2C^2x_1 + 2CD\sqrt{A}x_2 + D^2x_3, \end{cases}$$

e, paragonando collo schema (7), ne deduciamo i corrispondenti valori di A, B, C, D, a meno di un cangiamento simultaneo di segno, cioè

$$A = \frac{\alpha\sqrt{r}}{\sqrt{2^\lambda}}, \quad B = \frac{2\beta\sqrt{s}}{\sqrt{2^\lambda}}$$

$$C = -\frac{\gamma\sqrt{s}}{\sqrt{2^\lambda}}, \quad D = \frac{\delta\sqrt{r}}{\sqrt{2^\lambda}}.$$

Sostituendo nelle formole (9), e cangiando le variabili  $z, z'$  rispettivamente in  $z\sqrt{A}, z'\sqrt{A}$ , otteniamo la seguente semplice forma delle sostituzioni del nostro gruppo Fuchsiano

$$(I) \quad z' = \frac{r\alpha \cdot z + 2\beta}{-\Delta\gamma \cdot z + r\delta}, \quad r\alpha\delta + 2s\beta\gamma = 2^\lambda \quad (\lambda = 0, 1)$$

$$(I^*) \quad z' = \frac{r\alpha z_0 + 2\beta}{-\Delta\gamma z_0 + r\delta}, \quad r\alpha\delta + 2s\beta\gamma = 2^\lambda \quad (\lambda = 0, 1)$$

colla condizione

$$\alpha \equiv \delta \equiv 0 \pmod{2} \quad \text{se } \lambda = 1.$$

Qui ricordiamo che  $r, s$  devono percorrere tutte le coppie corrispondenti alle decomposizioni di  $\Delta$

$$\Delta = rs$$

nel prodotto di due fattori.

Come si vede, le sostituzioni del gruppo hanno acquistato tutte coefficienti interi e determinante  $= \pm 2^\lambda r$  <sup>(1)</sup>.

Indichiamo con G il gruppo (Fuchsiano) di tutte le sostituzioni (V), con  $\Gamma$  il sottogruppo, invariante d'indice 2, corrispondente a  $\lambda = 0$ , in fine con H quell'ulteriore sottogruppo di  $\Gamma$  che si ottiene prendendo le sole sostituzioni con  $r = 1$ .

Le sostituzioni di H hanno la forma

$$(H) \quad z' = \frac{\alpha z + 2\beta}{-\Delta\gamma z + \delta}, \quad \alpha\delta + 2\Delta\beta\gamma = 1,$$

<sup>(1)</sup> Che le sostituzioni della forma (I), (I\*) formino gruppo si accerta con facilità direttamente. Si osserva che, componendo due tali sostituzioni corrispondenti alle decomposizioni

$$\Delta = rs, \quad \Delta = r's',$$

la composta ha ancora la forma (I) o (I\*), e corrisponde alla decomposizione

$$\Delta = r''s'',$$

dove  $r'' = \frac{rr'}{\sigma^2}$ , essendo  $\sigma$  il massimo comune divisore di  $r, r'$ .



ed  $H$  coincide manifestamente con quel sottogruppo congruenziale  $\begin{pmatrix} a, b \\ c, d \end{pmatrix}$  del gruppo modulare  $M$ , che è definito da

$$b \equiv 0 \pmod{2} \quad c \equiv 0 \pmod{A}.$$

È facile valutare l'indice di  $H$  in  $\Gamma$  ed in  $G$ : poichè se  $A$  è il prodotto di  $n$  fattori primi diversi

$$A = p_1 p_2 \dots p_n,$$

l'indice di  $H$  in  $\Gamma$  è dato dal numero dei divisori di  $A$  ed è quindi  $= 2^n$ , onde l'indice di  $H$  in  $G$  è dato da  $2^{n+1}$ .

Così pure si determina subito l'indice di  $H$  nel gruppo modulare, che è dato da

$$3(p_1 + 1)(p_2 + 1) \dots (p_n + 1).$$

Se indichiamo poi con  $G_0, H_0, M_0$  i rispettivi gruppi ampliati da  $G, H, M$  mediante la riflessione  $z' = -z_0$  (cioè col considerare insieme alle (I) anche le (I\*)), sarà  $H_0$  sottogruppo comune di  $G_0, M_0$  ed avrà nel primo l'indice  $= 2^{n+1}$  e nel secondo l'indice dato da

$$3(p_1 + 1)(p_2 + 1) \dots (p_n + 1).$$

Così è posta perfettamente in evidenza la commensurabilità del gruppo automorfo per le forme ternarie suscettibili di rappresentare lo zero col gruppo modulare.

6. Una forma ternaria indefinita qualunque  $f$  ha un gruppo automorfo infinito, al quale appartiene, nella metrica del Cayley, un determinato *poligono fondamentale*. Se, per fissare le idee, prendiamo  $= -1$  la curvatura della metrica iperbolica del Cayley, l'area  $\Omega$  del poligono fondamentale è perfettamente determinata. Il valore di  $\Omega$ , che è un attributo comune a tutte le forme della classe  $C$  di  $f$ , si assumerà come misura della *densità* della classe. Questo si giustifica colle osservazioni seguenti.

Le forme della classe  $C$  si ottengono applicando ad  $f$  le infinite sostituzioni ternarie unimodulari, ma ciascuna forma si trova ripetuta un numero infinito di volte, corrispondentemente alle infinite sostituzioni del gruppo automorfo, cioè ai singoli poligoni equivalenti della rete in cui le sostituzioni del gruppo dividono l'interno della conica assoluto. La classe  $C$  è dunque da riguardarsi tanto più densa in forme quanto più è ristretto il gruppo, vale a dire quanto più grande è l'area  $\Omega$  del poligono fondamentale.

Sembra dunque naturale di assumere  $\Omega$  come misura della densità della classe.

Tornando ora alla forma annullantesi

$$2x_1 x_2 - x_2^2$$

è facile valutare qui  $\Omega$ , o come scriveremo  $\Omega_{G_0}$  per significare l'area del poligono fondamentale di  $G_0$  (1). Poichè  $H_0$  è sottogruppo d'indice  $2^{n+1}$  in  $G_0$ , sarà

$$\Omega_{G_0} = \frac{1}{2^{n+1}} \Omega_{H_0},$$

ed essendo d'altra parte  $H_0$  sottogruppo d'indice  $3(p_1 + 1)(p_2 + 1) \dots (p_n + 1)$  nel gruppo modulare ampliato  $M_0$ , sarà

$$\Omega_{H_0} = 3(p_1 + 1)(p_2 + 1) \dots (p_n + 1) \cdot \Omega_{M_0}.$$

Ma il triangolo fondamentale di  $M_0$  ha, come è ben noto, gli angoli  $0, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{3}$ , onde

$$\Omega_{M_0} = \pi \left( 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{3} \right) = \frac{\pi}{6},$$

e sostituendo abbiamo per la densità cercata

$$(II) \quad \Omega = \frac{\pi}{2^{n+2}} (p_1 + 1)(p_2 + 1) \dots (p_n + 1).$$

Questa formola, così stabilita per via elementare, non è che un caso particolare delle formole che danno la densità  $\Omega$  per una classe qualunque di forme ternarie indefinite, analoghe alle ben note di Eisenstein per le forme definite.

Così per es. se supponiamo soltanto che il determinante  $A$  sia dispari e privo di fattori quadrati:

$$A = p_1, p_2, \dots, p_n,$$

è noto che esistono  $2^n$  generi corrispondenti alle possibili determinazioni dei caratteri

$$\left( \frac{-F}{p_1} \right), \left( \frac{-F}{p_2} \right), \dots, \left( \frac{-F}{p_n} \right),$$

(1) In generale per un gruppo qualunque  $K$  indicheremo con  $\Omega_K$  l'area del poligono fondamentale.

e in ciascun genere esiste una sola classe. Introducendo ancora il carattere supplementare o derivato

$$E = \left(\frac{-F}{p_1}\right), \left(\frac{-F}{p_2}\right), \dots, \left(\frac{-F}{p_n}\right),$$

la densità  $\Omega$  della classe (area del poligono fondamentale) è data dalla formola

$$(III) \quad \Omega = \frac{(2 + E)\pi}{3 \cdot 2^{n+2}} \left\{ p_1 + \left(\frac{-F}{p_1}\right) \right\} \cdot \left\{ p_2 + \left(\frac{-F}{p_2}\right) \right\} \dots \left\{ p_n + \left(\frac{-F}{p_n}\right) \right\}.$$

Quando la classe è quella delle forme suscettibili di rappresentare lo zero, tutti i caratteri sono eguali a  $+1$  e la (III) si riduce alla (II). La dimostrazione della formola (III) e delle analoghe nel caso generale si può trarre dalle citate ricerche di Minkowski, applicando i metodi analitici di Dirichlet.

Qui ci limiteremo ad osservare che nei dieci esempî di poligoni fondamentali calcolati da Fricke per forme *non annullantesi*, da pp. 554 a 565 del 1° volume delle *Automorphe Functionen*, la formola (III) dà esattamente l'area del poligono corrispondente.

Così per es. per la forma

$$f = 3x_1^2 - 5x_2^2 - x_3^2$$

si ha

$$A = 15 \quad , \quad F = 5x_1^2 - 3x_2^2 - 15x_3^2$$

$$n = 2 \quad , \quad p_1 = 3 \quad , \quad p_2 = 5 \quad , \quad \left(\frac{-F}{3}\right) = \left(\frac{-5}{3}\right) = +1$$

$$\left(\frac{-F}{5}\right) = \left(\frac{3}{5}\right) = -1,$$

indi  $E = -1$  e la (III) dà

$$\Omega = \frac{\pi}{3}.$$

Il poligono fondamentale, calcolato da Fricke, è un quadrilatero con tre angoli eguali a  $\frac{\pi}{2}$  ed uno eguale a  $\frac{\pi}{6}$ ; la sua area è dunque in effetto

$$\pi \left( 2 - \frac{3}{2} - \frac{1}{6} \right) = \frac{\pi}{3}.$$

**Matematica.** — *Sulle superficie minime cerchiate di Riemann.*

Nota del Socio L. BIANCHI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Ricerche sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione.* Nota del Socio R. NASINI e di C. PORLEZZA.

Le ricerche sulla radioattività delle acque furono iniziate da Sella e Pochettino <sup>(1)</sup>, i quali da alcune osservazioni fatte sull'acqua Marcia delle condutture della città di Roma dedussero la probabile presenza di un'emana- zione radioattiva nell'acqua stessa. Poco dopo venivano fatte analoghe osservazioni da J. J. Thomson <sup>(2)</sup> a Cambridge e da Himstedt <sup>(3)</sup> in Germania.

In seguito le misure di radioattività sulle acque andarono estendendosi specialmente in riguardo alle acque minerali, portando alla conclusione che quasi tutte le sorgenti minerali sono più o meno radioattive. Per ciò che concerne le ordinarie acque di fonte, le quali specialmente hanno importanza per le nostre ricerche, le esperienze sono in molto minor numero, ed ec- cettuata l'osservazione succitata di Pochettino e Sella, non sappiamo, per quanto è a nostra conoscenza, che analoghe ricerche siano state intraprese in Italia.

Fuori di qui invece le esperienze sono state feconde di risultati copiosi e inaspettati, e ci sembra opportuno passare brevemente in rassegna le ri- cerche compiute in varie parti d'Europa sulle comuni acque sorgive, adibite sia ad uso pubblico che privato.

Nel 1905 Henrich <sup>(4)</sup> e Schmidt <sup>(5)</sup> intrapresero, e poi continuarono, numerose osservazioni su alcune sorgenti d'acqua dolce del Tauno, dalle quali emerse che molte di tali sorgenti, e altre dei dintorni di Wiesbaden, erano anche più radioattive delle acque minerali omonime.

In seguito F. Dienert ed E. Bouquet <sup>(6)</sup> trovarono debolmente radio- attive alcune acque potabili da loro esaminate; Muñoz del Castillo <sup>(7)</sup> riscontrò fortemente attive alcune sorgenti del fiume Lerez; i suoi dati però (10.000 volt per ora) non sono confrontabili con altri, perchè non risulta quali fossero le costanti degli apparecchi usati.

Nel 1908 Repin <sup>(8)</sup> trovò fortemente radioattive le acque di Danne e alcune delle Alpi: queste ultime devono la loro attività principalmente a

<sup>(1)</sup> Rendiconti Accad. Lincei, 11, pag. 527 (1902).

<sup>(2)</sup> Phil. Mag. 1902.

<sup>(3)</sup> Ann. der Phys. 13, pag. 673 (1904).

<sup>(4)</sup> Zeit. f. ang. Ch. 17, pag. 3.

<sup>(5)</sup> Phys. Zeit., 6, pag. 34 (1905), e 8, pag. 107 (1907).

<sup>(6)</sup> Comptes Rendus, 142, pag. 449.

<sup>(7)</sup> Anales de la Soc. Española de Fis. y Quim., ottobre 1907 e novembre 1907.

<sup>(8)</sup> Comptes Rendus, 147, pag. 387 e 703 (1908).

radiatorio. Pure nel 1908 Hj. Sjögren ed N. Sahlbohm <sup>(1)</sup> studiando la radioattività di acque svedesi trovarono che alcune sorgenti di Stoccolma possedevano la rilevante attività di 32 unità Mache, e che anche le acque di alcuni pozzi scavati nel granito erano fortemente radioattive (in media 22.7 unità Mache).

Bamberger <sup>(2)</sup> esaminando la radioattività di parecchie sorgenti austriache, specialmente nei dintorni di Tannbach e del Semmering, riscontrò per le sorgenti più forti, un'attività anche maggiore: 47-52 unità Mache. Così pure Wellik <sup>(3)</sup> trovò radioattive le acque di alcune sorgenti di Gratz e dintorni (6.24-12.9 unità Mache) provenienti da gneis; la radioattività però oscillava a seconda delle condizioni meteorologiche.

Nel 1910 Artmann e Friedler <sup>(4)</sup> eseguirono esperienze sull'acqua della città di Reichenberg e trovarono, come valore medio, 4.9 unità Mache; Dienert e Guillerd <sup>(5)</sup> trovarono notevolmente radioattive le sorgenti della Voulzie, del Durteint e dei dintorni di Provins. Müller <sup>(6)</sup> riscontrò una attività di circa 8 unità Mache nelle acque di alcuni pozzi di Mühlhausen; J. Satterly <sup>(7)</sup> trovò radioattive le acque del Cam e della condotta di Cambridge, riscontrando anche che tali acque contengono disciolte sostanze radioattive (oltre l'emanazione).

Meritano infine speciale menzione le estese ricerche di Schiffner <sup>(8)</sup> sulle acque della Sassonia, dalle quali scaturì che in tale regione si ha un grandissimo numero di acque radioattive e che tra queste alcune, specie quelle provenienti da rocce uranifere, possiedono attività eccezionalmente elevate.

Ora che l'efficacia di acque radioattive per scopi terapeutici è stata osservata in molti casi, sebbene sia difficile determinarne l'effetto quantitativo, poichè altre cause — contenuto in sali, situazione climatica, speciali metodi di cura, ecc. — concorrono certamente ad ottenere i risultati osservati, dovevano apparirci interessanti le ricerche, che andiamo ad esporre, fatte su acque purissime, sgorganti dalla viva roccia e per di più appartenenti ad una regione — quella del Monte Amiata — già nota come stazione climatica saluberrima e vivificante.

Le acque del Monte Amiata sono celebrate per la loro copia e per la purezza e freschezza loro, e con ammirazione ne parla già Pio II nei suoi Commentari. Esse hanno un piccolissimo residuo fisso, che di poco supera

<sup>(1)</sup> Centralblatt f. Ch., 1908, I, pag. 1084.

<sup>(2)</sup> Centralblatt f. Ch., 1909, I, pag. 399.

<sup>(3)</sup> Centralblatt f. Ch., 1909, I, pag. 1037.

<sup>(4)</sup> Centralblatt, 1910, I, pag. 2135.

<sup>(5)</sup> Le Radium, 1910, pag. 60.

<sup>(6)</sup> Phys. Zeit., 11, pag. 545 (1910).

<sup>(7)</sup> Centralblatt, 1910, II, pag. 1723.

<sup>(8)</sup> Radioaktive Wässer in Sachsen, 1908, 1909 e 1911.

gr. 0.1 per litro, per alcune è inferiore e scende sino a gr. 0.05 e anche meno. Una buona parte di questo residuo è costituito da silice. Questo va detto per le acque che sgorgano dalle rocce trachitiche, perchè quelle che provengono da rocce sottostanti alla trachite, pure essendo in generale eccellenti, sono più ricche in residuo fisso e in sali di calcio. Dalle acque del Monte Amiata è alimentata la città di Grosseto e presto lo sarà quella di Siena. Il loro studio dal lato chimico fu in gran parte eseguito dal prof. Fausto Sestini.

Lo studio della radioattività delle acque del Monte Amiata si riconnette poi a vari problemi di geologia chimica dei quali è nostra intenzione di trattare in una prossima Nota.

Le presenti esperienze sono state fatte sul posto durante il mese di settembre del 1911 ed hanno fornito risultati inaspettati, mostrando che moltissime delle acque che scaturiscono in quella parte della Toscana sono radioattive non solo, ma che la loro attività è dell'ordine di quella delle più repute acque minerali.

Le nostre ricerche si sono rivolte anche alle rocce da cui queste acque vengono fuori; e inoltre abbiamo cercato di completarle con alcune misure di dispersione atmosferica.

Prima di esporre i risultati cui siamo giunti, crediamo opportuno dare un breve cenno dei dispositivi e degli apparecchi impiegati.

I. *Misure riguardanti la radioattività delle acque.* — Per queste esperienze usammo, introducendovi solo qualche leggera modificazione, l'apparecchio di Henrich <sup>(1)</sup>; principalmente si cercò di rendere possibili anche le misure di radioattività che non potessero eseguirsi sul posto, e a tale scopo si fece in modo che il recipiente destinato a contenere l'acqua in esame potesse, una volta raccolto il campione, venire ermeticamente chiuso (per evitare qualsiasi perdita) e al momento della misura connesso coll'apparecchio senza bisogno di fare comunicare il contenuto coll'esterno.

Il metodo seguito fu quello di Henrich, di determinare cioè accuratamente la capacità delle singole parti dell'apparecchio e, di volta in volta, il volume del recipiente usato per contenere l'acqua e quello del campione d'acqua prelevato. Il calcolo si fece colla formula di Henrich, tenendo conto ogni volta della dispersione normale (ottenuta cioè con acqua distillata) e della radioattività indotta sulle pareti dell'apparecchio di misura. Questo era costituito da un elettroscopio Elster e Geitel della capacità di 145 cm. con campana da 9300 cm.<sup>3</sup>; la circolazione dell'aria nell'apparecchio veniva prolungata per circa 5 minuti.

Nella Tabella I sono esposti i risultati delle nostre misure; accanto alla designazione di ogni sorgente abbiamo segnato la località in cui essa

(1) Zeit. f. ang. Ch., 1910, pag. 340.

si trova, la temperatura (in genere la temperatura esterna all'ombra era di circa 25°), la dispersione corretta come si è detto e l'attività in unità Mache calcolata colla nota formula:

$$\frac{1000 \times D \times C}{300 \times 3600} ,$$

dove  $D$  è la dispersione quale è stata data nella colonna relativa e  $C$  è la capacità (14.5 cm.) dell'elettroscopio.

Siccome poi lo stesso elettroscopio con annessa campana è stato usato per altre ricerche <sup>(1)</sup>, sappiamo che in tale apparecchio 1 volt-ora di dispersione corrisponde a  $0,0373 \times 10^{-10}$  mm.<sup>3</sup> d'emanazione; abbiamo quindi potuto dare nell'ultima colonna della Tabella stessa la quantità d'emanazione (in mm.<sup>3</sup>) che è contenuta in un litro dell'acqua esaminata.

A tale Tabella abbiamo poi fatto seguire qualche indicazione che potesse servire da sommario schiarimento.

II. *Radioattività delle rocce.* — Per queste ricerche si è adoperato l'elettroscopio di cui sopra (capacità 14.5 cm.) e si sono usati in generale gr. 125 di sostanza.

Nella Tabella II riportiamo i risultati da noi ottenuti e, in aggiunta, alcuni dati precedentemente ottenuti da uno di noi <sup>(2)</sup>. Facciamo osservare che non si tratta che di esperienze preliminari.

III. *Misure di dispersione atmosferica.* — Fu usato un contaioni di Ebert con elettroscopio della capacità di 18.75 cm. La quantità d'aria aspirata è, in tale apparecchio di 50 l. al minuto primo. In genere la misura si prolungò per 10'. L'elettroscopio venne costantemente caricato negativamente.

La Tabella III riporta i risultati da noi ottenuti in tali ricerche. Su queste misure non abbiamo molto da osservare: solo richiamiamo l'attenzione sopra i valori elevati ottenuti alla sorgente del fiume Fiora, dove è da credersi che si abbia, per il gorgogliamento dell'acqua, una forte quantità d'emanazione; lo stesso è a dirsi per quelli avuti nel casotto della sorgente del Crognolo. Riguardo ai valori più bassi ci asteniamo per ora da ogni considerazione.

<sup>(1)</sup> Rend. Lincei, vol. XX, 2° sem., pag. 338 (1911).

<sup>(2)</sup> R. Nasini e M. G. Levi, Gazz. Chim. It., XL, parte II (1910).

TABELLA I.

Radioattività delle acque.

DENOMINAZIONE DELLA SORGENTE	Località	Temperatura	Dispersione corretta colla formula di Henrich Volt-ora-litro	Attività in unità Mache	Quantità d'emanazione contenuta in 1 litro d'acqua mm. <sup>3</sup>
1. 1 <sup>a</sup> polla della sorgente del Crògnolo . . . . .	Casteldelpiano	10.5	188.0	2.524	7.01 × 10 <sup>-10</sup>
2. Acqua del Crògnolo al bottino di distribuzione	id.	11.5	135.1	1.814	5.04 × "
3. Acqua presa alla fonte di piazza Garibaldi e portata in brocca . . .	id.	12.5	37.6	0.505	1.40 × "
4. 1 <sup>a</sup> polla del Crògnolo dopo abbondante piog- gia . . . . .	id.	10.5	185.2	2.486	6.91 × "
5. 1 <sup>a</sup> polla del Crògnolo dopo 5 giorni dal pre- levamento . . . . .	id.	—	87.	1.168	3.24 × "
6. 1 <sup>a</sup> polla del Crògnolo bollita . . . . .	id.	—	inattiva	—	—
7. Sorgente di Muristaldo	id.	11.5	211.0	2.833	7.87 × "
8. Fonte della Casella . .	id.	11.5	329.0	4.417	12.27 × "
9. Acque calde . . . . .	id.	17.5	153.4	2.059	5.72 × "
10. Acqua delle Buche . .	id.	15.5	6.9	0.093	0.26 × "
11. Burlana . . . . .	id.	10	294.6	3.955	10.99 × "
12. Acque Arbure . . . . .	id.	7.5	276.6	3.714	10.32 × "
13. Bugnano . . . . .	id.	8.5	493.3	6.623	18.40 × "
14. S. Biagio . . . . .	id.	13	121.7	1.634	4.54 × "
15. Acqua Capenti . . . . .	Arcidosso	13.5	584.7	7.850	21.81 × "
16. Lanificio . . . . .	id.	11	231.2	3.104	8.62 × "
17. Fonte del Poeta . . . .	id.	11.5	21.9	0.294	0.82 × "
18. Acqua della Madonna	id.	13.5	14.1	0.189	0.53 × "
19. Acqua dei Bagnòli . . .	Bagnòli	21.5	507.7	6.816	18.93 × "
20. Acqua di Seggiano . . .	Seggiano	11.5	110.7	1.486	4.13 × "
21. Acqua Forte . . . . .	Bagnore	21.5	inattiva	—	—
22. Polla di Sotto . . . . .	id.	19.5	270.4	3.630	10.09 × "
23. Acqua degli Ontani (portata in brocca) . . .	—	—	58.0	0.779	2.16 × "
24. Peschiera . . . . .	Santa Fiora	11.5	313.5	4.209	11.69 × "
25. Fonte di Castello . . .	id.	11.5	535.0	7.183	19.95 × "
26. Acqua del Marroneto	id.	14	122.8	1.649	4.58 × "
27. Famelico . . . . .	Bagnore	12.5	683.0	9.170	25.48 × "
28. Piscinello . . . . .	Montagna	8.5	433.6	5.822	16.17 × "
29. Fonte delle Monache } 30. Fonte del Giogo . . .	id.	7.5	417.8	5.619	15.58 × "
31. Saragiolo . . . . .	Bagnòlo	12.5	474.3	6.368	17.69 × "
32. Vene . . . . .	id.	11.5	261.2	3.507	9.74 × "
33. Bagno degli Ebrei . . .	Pian Castagnaio	11.5	350.6	4.707	13.08 × "
34. Acqua delle Puzzole . .	id.	12.5	169.3	2.273	6.31 × "
35. Acqua del Bottino . . .	Bagnore	23	inattiva	—	—
36. Sorgente dell'Eremic- ciolo . . . . .	Abbadia S. Salvatore	8.5	351.5	4.719	13.11 × "
37. Acqua gialla . . . . .	Vivo	7.8	112.9	1.516	4.21 × "
38. Fonte di Capo Vetra . . }	id.	8	120.0	1.611	4.48 × "
39. Sambuco . . . . .	Montagna	7.5	247.9	3.328	9.25 × "
		7.5	370.2	4.970	13.81 × "



INDICAZIONI SULLE ACQUE E SULLE ESPERIENZE  
DELLA TABELLA PRECEDENTE.

1. Questa sorgente fornisce l'acqua agli abitanti di Casteldelpiano. È protetta da un casotto in muratura (nell'interno del quale fu preso il campione) dal quale parte il condotto che va al paese.
2. Questa misura fu fatta sulla stessa acqua prendendo il campione nel punto in cui detto condotto arriva al bottino donde viene distribuita alle varie fonti pubbliche.
3. Tale esperienza fu eseguita unicamente per avere un'idea della perdita in emanazione che subiva l'acqua prima di venire effettivamente utilizzata dagli abitanti di Casteldelpiano.
4. Questa misura aveva per iscopo di accertare l'influenza delle vicende meteorologiche sulla sorgente.
5. Da questa determinazione scaturisce che l'emanazione disciolta nell'acqua è quella del radio. (Il valore teorico è un po' più basso, cioè circa 75 volt-ora).
6. Il risultato di questa esperienza è che la radioattività dell'acqua è dovuta a emanazione di radio disciolta e non a sostanze radioattive sciolte nell'acqua.
7. Questa sorgente sbocca per mezzo di una galleria sotterranea in una vasca, e poi al disotto di questa forma uno zampillo che ha la temperatura di 10°.5; l'acqua per l'esperienza fu prelevata dalla vasca.
8. È l'acqua che una volta serviva agli abitanti di Casteldelpiano, ed è in parte incondottata. Campione preso alla cannella.
9. L'acqua scaturisce dal terreno; il campione fu preso alla sorgente.
10. Nella località in cui fu presa l'acqua, esiste un laghetto e attorno ad esso esistono le cave di terra gialla: campione prelevato vicino alla sponda.
11. Ha parte del suo percorso sotterraneo; il campione fu preso all'uscita. È posta in montagna.
12. Quest'acqua viene mandata a Grosseto: essendo chiuso il casotto in muratura, il campione fu prelevato ad una bocca da cui si scarica l'acqua eccedente.
13. È situata in montagna; sgorga dalla viva roccia; il campione fu preso alla sorgente.
14. È adibita ad uso pubblico. Campione preso alle cannelle.
15. È la sorgente che fornisce l'acqua ad Arcidosso; nel casotto in muratura costruito alla sorgente esiste una lunga galleria con un fosso cen-

trale (in muratura) nel quale vengono effettivamente a riunirsi le acque di diverse sorgenti; il campione fu preso a metà circa della galleria.

16. Questa sorgente esce dalla viva roccia. Campione preso alla sorgente.

17. Id. id. Id. id.

18. L'acqua di questa polla è in parte incondottata e adibita ad uso pubblico. Campione preso alle cannelle.

19. Alla sorgente, le cui proprietà terapeutiche sono da gran tempo note, è stato costruito un casotto in muratura, la parete di fondo del quale è costituita dalla roccia da cui scaturisce e sulla quale scorre l'acqua; questa è debolmente ferruginosa. Campione preso alla sorgente.

20. Questa sorgente fornisce l'acqua al paese di Seggiano; nel casotto in muratura v'è una galleria alla quale convergono altre due destinate a raccogliere l'acqua di due sorgenti distinte. Il campione fu prelevato alla confluenza delle due sorgenti.

21. Questa polla, utilizzata a scopo terapeutico da lungo tempo, e che viene detta anche acqua acidula delle Bagnore, scaturisce in una casetta all'uopo costruita, ed è protetta da un piccolo bottino dal quale poi esce l'acqua; dalla sorgente esce anche parecchio gas (prevalentemente  $\text{CO}_2$ ); l'acqua è ferruginosa, ma non è molto abbondante (litri 2.64 al minuto).

22. Questa sorgente è adibita ad uso pubblico. Il campione fu preso alle cannelle.

23. Quest'acqua fu esaminata perchè, a differenza di tutte le altre, non scaturisce da rocce trachitiche.

24. Questa importante e grandiosa polla costituisce la sorgente del fiume Fiora; è anche adibita ad uso pubblico; il campione fu preso vicinissimo alla sorgente.

25. Serve per uso pubblico. Campione prelevato alle cannelle.

26. Id. id. Id. id.

27. La sorgente è quasi alla base di un ponte in muratura della strada provinciale, ma scaturisce dalla roccia. Campione preso alla sorgente.

28. È posta in alta montagna (regione dei faggi) e scaturisce dalla trachite; non è però abbondante (litri 2.33 al minuto).

29. Come 28; un po' più abbondante.

30. Viene utilizzata dagli abitanti delle Bagnore; campione preso alla sorgente.

31. Adibita ad uso pubblico; campione preso alle cannelle.

32. È assai copiosa e sorge in una piccola conca (sbocco delle Vene) assieme ad altre minori. Campione preso alla sorgente.

33. Scaturisce dalla viva roccia. Campione prelevato alla sorgente.

34. Sorge a poca distanza dalla strada provinciale, ed è accompagnata da forte sviluppo di  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{S}$ . Campione preso alla sorgente.

35. È l'acqua potabile di Abbadia S. Salvatore. Il campione fu preso a una bocca di scarico dell'acqua eccedente dal bottino.

36. Questa immensa sorgente è quella la cui acqua verrà mandata a Siena. Il campione è stato preso ad una polla non ancora incondottata, ma assai copiosa.

37. Sul letto del fossetto in cui scorre l'acqua si deposita ferro; sorge nella regione dei faggi. Campione preso alla sorgente.

38. Scaturisce anche questa in alta montagna. Campione preso alla sorgente.

39. Id. id. id. id.

TABELLA II.

Radioattività di materiali solidi.

DENOMINAZIONE DELLA ROCCIA	Dispersione osservata Volt-ora	Corrente di saturazione in Ampère
1. Terra gialla (Casteldelpiano) . . . . .	inattivo	—
2. Terra rossa (in strati sottostanti alla precedente (Casteldelpiano) . . . . .	inattivo	—
3. Noduli grafitici nella trachite . . . . .	5.3	$23.7 \times 10^{-16}$
4. Deposito ferruginoso dell'acqua del Crògnolo (Casteldelpiano) . . . . .	inattivo	—
5. Calcare . . . . .	inattivo	—
6. Sasso occluso nella trachite di Monte Amiata. . . . .	13.7	$61 \times "$
ROCCIE ESAMINATE DAI PROF. NASINI E LEVI		
1.Trachite di Monte Amiata . . . . .	19	$85 \times "$
2.Tufo di Monte Amiata . . . . .	45	$201 \times "$
3.Terra gialla (Arcidosso) . . . . .	16	$71 \times "$

TABELLA III.

Misure di dispersione atmosferica.

LOCALITÀ	Dispersione in Volt-minuto	Numero di ioni positivi p. cm. <sup>3</sup>
1. Al balcone del Laboratorio di Chimica Generale (Pisa) .	0.36	1350
2. Sul terrazzino della casa del prof. Nasini (Casteldelpiano)	0.30	1103
3. Accanto al casotto della sorgente del Crògnolo id. . . . .	0.32	1176
4. Dentro id. id. id. . . . .	0.488	1794
5. Id. id. id. dei Bagnòli (Bagnòli) . . . . .	0.385	1415
6. Sul muricciolo costeggiante il laghetto formato dalla sorgente della Fiora (punto vicino alla sorgente) . . . . .	0.732	2691
7. Sul muricciolo costeggiante il laghetto formato dalla sorgente della Fiora (punto più lontano dalla sorgente) . . . . .	0.60	2205
8. Accanto alla casetta dell'acqua Forte . . . . .	0.305	1121
9. Dentro allo steccato delle acque Arbure. . . . .	0.29	1066
10. Accanto alla sorgente Bugnano . . . . .	0.26	956
11. Id. id. Piscinello . . . . .	0.285	1048
12. Nello « Sbocco delle Vene » (Piancastagnaio) . . . . .	0.22	808
13. Ad Abbazia S. Salvatore (lungo la strada provinciale)	0.28	1029
14. Alla sorgente dell'Eremicciòlo (Vivo) . . . . .	0.192	706

Da quanto precedentemente è stato esposto risulta la notevole attività delle acque del Monte Amiata, radioattività, ripetiamo, tanto più notevole in quanto si tratta di comuni acque sorgive; la radioattività delle rocce non è invece molto elevata, anzi il contrasto tra la forte attività delle acque e quella relativamente piccola dei materiali solidi invita a interessanti studi, che ci proponiamo di intraprendere, insieme ad una ricerca qualitativa, ed eventualmente quantitativa delle emanazioni a breve periodo che, oltre a quella di radio, potessero trovarsi disciolte nell'acqua.

Infine rileviamo che oltre alle acque più importanti che noi abbiamo esaminato altre moltissime minori ve ne sono che per essere della stessa regione (uscanti da rocce trachitiche), o perchè vicinissime ad altre radioattive, fanno ritenere che anch'esse siano attive.

Ancora una volta poi mettiamo in rilievo come tale proprietà debba avere, anche in tali paesi, conseguenze importantissime dal punto di vista della medicina e dell'igiene.

**Paleontologia.** — *Sopra un delfinorinco del calcare miocenico di Lecce (Ziphiodelphis Abeli Dal Piaz).* Memoria del Socio F. BASSANI e del dott. A. MISURI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

**Matematica.** — *Sulle equazioni integrali di terza specie di Émile Picard.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio C. SEGRE.

In una recente Memoria (ser. 3<sup>a</sup>, tomo 18, pag. 459 degli Annales de l'École Normale Supérieure) il sig. Picard si occupa di alcuni nuovi tipi di equazioni integrali che egli chiama di terza specie. Si tratta di equazioni del Fredholm del tipo

$$(1) \quad A(x) f(x) + \lambda \int_a^b K(x, y) f(y) dy = \psi(x),$$

dove  $f(x)$  è la funzione incognita. Posto

$$(2) \quad A(x) f(x) = F(x), \text{ donde } f(x) = \frac{F(x)}{A(x)},$$

la (1) diventa:

$$(3) \quad F(x) + \lambda \int_a^b K(x, y) \frac{F(y)}{A(y)} dy = \psi(x);$$

la quale è una ordinaria equazione del Fredholm, se  $A(x)$  non si annulla nell'intervallo  $(a, b)$ . Il sig. Picard esamina il caso che  $A(x)$  possenga un numero finito di zeri (semplici) in tale intervallo; e osserva che un tale studio è immediata generalizzazione di quello, a cui conduce l'ipotesi che  $A(x)$  possenga un solo infinitesimo (semplice) nell'intervallo  $(a, b)$ . Cosicchè in sostanza l'equazione studiata dal sig. Picard è

$$(4) \quad F(x) + \lambda \int_{-1}^{+1} \frac{K(x, y)}{y} F(y) dy = \psi(x).$$

Egli pone per una funzione  $\varphi(y)$

$$(5) \quad \int_{-1}^{+1} \frac{\varphi(y)}{y} dy = \lim_{\varepsilon, \eta=0} \left\{ \int_{\varepsilon}^1 \frac{\varphi(y)}{y} dy + \int_{-1}^{-\eta} \frac{\varphi(y)}{y} dy \right\}.$$

Ed è ben evidente che, se  $\frac{\varphi(y) - \varphi(0)}{y}$  è integrabile nell'intervallo  $(-1, +1)$ , l'integrale definito dalla precedente equazione (1) (5) è funzione lineare della costante

$$(6) \quad C = \lim_{\varepsilon, \eta=0} \log \frac{\eta}{\varepsilon},$$

supposto che  $\varepsilon$  ed  $\eta$  tendano a zero in modo che questa costante esista e sia finita.

Per studiare la (4) il Picard suppone di essere nel campo delle funzioni analitiche; e, partendo dalla classica formola del Fredholm, ne trova il limite per  $\varepsilon = \eta = 0$ ,  $C = \lim \log \frac{\eta}{\varepsilon}$ , usando i noti teoremi sugli integrali curvilinei di funzioni di variabile complessa.

Scopo di questa Nota è di dimostrare che lo studio di (4) si riduce con metodo *affatto elementare* allo studio di una ordinaria equazione del Fredholm, pure abbandonando l'ipotesi, fondamentale nella Mem. del sig. Picard, della analiticità di  $K(x, y)$ . Anzi il metodo da noi seguito dimostra che equazioni con singolarità di tipo più elevato si possono trattare in modo perfettamente analogo.

Se  $\varphi(x)$  è una qualsiasi funzione, porremo  $\delta\varphi = \frac{\varphi(x) - \varphi(0)}{x}$ .

Supponiamo (2) che  $\delta F$  sia integrabile all'intervallo  $(-1, +1)$ . Dalle (5), (6) deduciamo

$$(7) \quad \int_{-1}^{+1} \frac{F(y)}{y} dy = F(0) \lim_{\varepsilon, \eta=0} \left\{ \int_{\varepsilon}^1 \frac{dy}{y} + \int_{-1}^{-\eta} \frac{dy}{y} \right\} + \\ + \int_{-1}^{+1} \delta F(x) dx = CF(0) + \int_{-1}^{+1} \delta F dx.$$

(1) Si ha da (5) che  $\int_{-1}^{+1} \frac{\varphi(y)}{y} dy = \int \frac{\varphi(y) - \varphi(0)}{y} dy + \varphi(0) \lim_{\varepsilon, \eta=0} \log \frac{\eta}{\varepsilon}$ .

(2) Salvo a verificarlo più tardi, perchè per ora  $F(x)$  è incognita. In altre parole noi cerchiamo soltanto quelle soluzioni  $F(x)$  di (3), per cui  $\delta F$  è integrabile.

Se ne deduce:

1°) Se  $F(0) = 0$ , il valore  $B$  di  $\int_{+1}^{+1} \frac{F(y)}{y} dy$  è perfettamente determinato, e non dipende dal valore di  $C$ .

2°) Se  $F(0) \neq 0$ , noi possiamo far acquistare a  $\int_{-1}^{+1} \frac{F(y)}{y} dy$  quel valore  $B$  che più ci piace, scegliendo opportunamente la costante  $C$ .

Poniamo  $K(x, y) = k(x) + y H(x, y)$ ; poniamo cioè:

$$k(x) = K(x, 0) ; H(x, y) = \frac{1}{y} \{ K(x, y) - K(x, 0) \},$$

e supponiamo  $k(x)$  ed  $H(x, y)$  finite e continue nell'intervallo  $(-1, +1)$ . Basterebbe del resto supporre che  $H(x, y)$  sia un nucleo (Kern), a cui è applicabile la teoria del Fredholm. La (4) diventa con le notazioni ora adottate:

$$(8)_1 \quad F(x) + \lambda \int_{-1}^{+1} H(x, y) F(y) dy = \psi(x) - B k(x),$$

$$(8)_2 \quad B = \int_{-1}^{+1} \frac{F(y)}{y} dy.$$

Alle soluzioni  $F(x)$  di (8) differenti da zero per  $x = 0$  corrisponde una soluzione  $f(x)$  di (1) che ha un infinito del primo ordine in tale punto; alle soluzioni  $F(x)$  nulle per  $x = 0$  corrisponde (1) (se  $F(x)$  è in tale punto infinitesimo almeno di primo ordine) una soluzione  $f(x)$  di (1) regolare anche per  $x = 0$ .

Siano  $\pi(x, \lambda)$  e se  $\kappa(x, \lambda)$  le soluzioni trovate (per es. col metodo del Fredholm) delle:

$$(9)_1 \quad \pi(x, \lambda) + \lambda \int_{-1}^{+1} H(x, y) \pi(y, \lambda) dy = \psi(x),$$

$$(9)_2 \quad \kappa(x, \lambda) + \lambda \int_{-1}^{+1} H(x, y) \kappa(y, \lambda) dy = k(x).$$

Dalla (8) si dedurrà che per valori non eccezionali di  $\lambda$  è:

$$(10) \quad F(x) = \pi(x, \lambda) - B \kappa(x, \lambda) \quad (2).$$

(1) In virtù di (2), ove si ponga  $x = A(x)$ .

(2) Affinchè  $\delta F$  sia integrabile, e siano leciti i calcoli seguenti, basta che  $\delta \pi$  e  $\delta \kappa$

Distinguiamo ora due casi:

1°) Si voglia che  $F(0) = 0$ . Le (8)<sub>2</sub> e (10) diventano

$$(11)_1 \quad \pi(0, \lambda) - B \kappa(0, \lambda) = 0,$$

$$(11)_2 \quad \int_{+1}^{+1} \frac{\pi(x, \lambda)}{x} dx - B \left\{ \int_{-1}^{+1} \frac{\kappa(x, \lambda)}{x} dx + 1 \right\} = 0,$$

supposto che questi integrali esistano. Le (11) sono compatibili soltanto in uno dei seguenti casi:

$\alpha_1$ ) Le (11) si riducono a identità; cioè:

$$(12)_1 \quad 0 = \pi(0, \lambda) = \kappa(0, \lambda) = \int_{-1}^{+1} \frac{\pi(x, \lambda)}{x} dx = 1 + \int_{-1}^{+1} \frac{\kappa(x, \lambda)}{x} dx.$$

In tal caso a B si può dare un valore arbitrario; *esistono*  $\infty^1$  *soluzioni* (10) di (4), *che sono funzioni lineari intere di un parametro B. E non vi è altra soluzione di (4).* Tali soluzioni si riducono ad una soltanto quando  $\kappa(x, \lambda) = 0$ , ossia  $k(x) = K(x, 0) = 0$ .

$\alpha_2$ ) Almeno una delle (11) è un'equazione non identica; e nessuna delle (11) è contraddittoria (ciò che avverrebbe se per es.  $\kappa(0, \lambda) = 0$  e  $\pi(0, \lambda) \neq 0$ ). In tal caso le (11) sono compatibili soltanto se

$$\pi(0, \lambda) \left\{ 1 + \int_{-1}^{+1} \frac{\kappa(x, \lambda)}{x} dx \right\} = \kappa(0, \lambda) \int_{-1}^{+1} \frac{\pi(x, \lambda)}{x} dx,$$

ossia se:

$$(12)_2 \quad \pi(0, \lambda) = \int_{-1}^{+1} \frac{\kappa(0, \lambda) \pi(x, \lambda) - \pi(0, \lambda) \kappa(x, \lambda)}{x} dx$$

dove, nelle nostre ipotesi, l'integrale del secondo membro è perfettamente determinato.

*In questo caso le (11) determinano univocamente la B; e la (4) possiede una sola soluzione nulla per  $x = 0$ .*

*Se poi  $H(x, y) - H(0, y)$ ;  $\psi(x) - \psi(0)$ ,  $k(0)$  sono infinitesimi almeno del primo ordine per  $x = 0$ , altrettanto avverrà per le (9) di*

---

siano integrabili, ossia, per le (9), che  $\delta\psi, \delta k, \frac{H(x, y) - H(0, y)}{x}$  siano funzioni integrabili.



$\pi(x, \lambda) - \pi(0, \lambda)$  e di  $\kappa(x, \lambda) - \kappa(0, \lambda)$ . Cosicchè alle funzioni  $F(x)$  ora determinate in  $(\alpha_1), (\alpha_2)$  corrispondono soluzioni  $f(x)$  di (1) regolari anche per  $x = 0$ . Come si deduce da quanto abbiamo detto (eccettuato il caso che una delle (11) sia contraddittoria) l'esistenza di tali soluzioni per la (1) è caratterizzata dall'essere soddisfatta l'equazione (12)<sub>2</sub>.

In modo perfettamente simile si studierebbero i valori di  $\lambda$  eccezionali per le equazioni integrali (7).

2°) Si voglia che  $F(0) \neq 0$ . In tale caso la  $B$  può, come dicemmo, ricevere un valore qualsiasi; e tutte le soluzioni della (3) sono date dalla (10), in cui alla  $B$  si dia un valore qualsiasi, eccettuati i valori  $B = E$  per cui

$$(13) \quad \pi(0, \lambda) - E \kappa(0, \lambda) = 0$$

perchè, se  $B$  riceve un tal valore  $E$ , sarebbe  $F(0) = 0$ .

$\beta_1)$   $\pi(0, \lambda) = \kappa(0, \lambda) = 0$ . La (13) è una identità; tutte le possibili soluzioni  $F(x)$  di (3) sono nulle per  $x = 0$ . Siamo ricondotti al caso già studiato.

$\beta_2)$   $\pi(0, \lambda) \neq 0; \kappa(0, \lambda) = 0$ . La (13) non è soddisfatta da alcuna  $E$ ; e le funzioni  $F(x)$  cercate (cfr. la (10)) sono funzioni *lineari intere* di un parametro  $B$ , che può ricevere un valore arbitrario.

$\beta_3)$   $\kappa(0, \lambda) \neq 0$ . In tal caso ancora le  $F(x)$  cercate sono funzioni lineari intere di un parametro  $B$ , il quale può ancora ricevere un valore arbitrario, eccettuato però il valore  $E = \frac{\pi(0, \lambda)}{\kappa(0, \lambda)}$  definito dalla (13).

OSSERVAZIONE. — Si noti che per (7), (10) è:

$$B = C [\pi(0, \lambda) - B \kappa(0, \lambda)] + \int_{-1}^{+1} \delta \pi dx - B \int_{-1}^{+1} \delta \kappa dx;$$

la quale relazione tra i parametri  $B, C$  permette di rendere più intuitivi i precedenti risultati; ed anzi per ogni valore di  $B$  determina generalmente la corrispondente costante  $C$ , ossia il modo di annullarsi dell'intervallo  $(-\eta, \epsilon)$ .

Questi risultati si possono, con metodo siffatto simile, estendere a singularità di tipo più elevato. Supponiamo per es. che nella (3) sia:

$$A(y) = y^3, \quad K(x, y) = K(0, 0) + x^3 h(x) + y^3 k(y) + x^3 y^3 H(x, y);$$

$$\psi(x) = \psi(0) + x^3 \varphi(x),$$

ove  $h(x), k(y), H(x, y), \varphi(x)$  siano per es. finite e continue nel solito intervallo.

La (3) si scriverà:

$$\begin{aligned} F(x) + \lambda \int_{-1}^{+1} \{h(y) + x^3 H(x, y)\} F(y) dy = \\ = \psi(0) + x^3 \varphi(x) - [K(0, 0) + x^3 h(x)] \int_{-1}^{+1} \frac{F(y)}{y^3} dy. \end{aligned}$$

Ne segue che necessariamente dovremo supporre  $F(x) = F(0) + x^3 G(x)$ , dove la  $G(x)$  è finita. Posto quindi

$$B = \int_{-1}^{+1} F(y) \frac{dy}{y^3} = \int_{-1}^{+1} G(x) dx + F(0) C,$$

ove

$$C = \int_{-1}^{+1} \frac{dy}{y^3} = \frac{1}{2} \lim_{\epsilon, \eta=0} \left( \frac{1}{\epsilon^2} - \frac{1}{\eta^2} \right),$$

la trattazione continua come sopra.

**Matematica.** — *Sull'integrabilità delle funzioni di due variabili.* Nota del dott. LUCIANO ORLANDO, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

È noto da parecchio tempo che una funzione  $f(x, y)$ , la quale sia continua in  $x$  per ogni  $y$  fisso, e continua in  $y$  per ogni  $x$  fisso, può benissimo non essere continua nelle due variabili considerate insieme. Tale è, per esempio, una funzione che valga zero nell'origine, e valga  $\frac{xy}{x^2 + y^2}$  in ogni altro punto del piano. Sulla retta fissa  $y = mx$ , anche nelle più immediate vicinanze dell'origine, la funzione conserva costantemente il valore  $\frac{m}{1 + m^2}$ , dunque è (tranne che sugli assi) radialmente discontinua.

Non altrettanto felice è, per verità, l'esempio  $\frac{x^2}{x^2 + y^2}$ , dato da alcuni autori.

Ma noi non vogliamo qui insistere sopra cose ben note; vogliamo piuttosto esporre alcune considerazioni, che s'inquadrano in ricerche molto più complicate ed estese, sulle quali ha richiamato la mia attenzione il valente scienziato prof. G. Giorgi.

Costruiremo una funzione  $f(x, y)$ , delle due variabili  $x, y$ , la quale, pur essendo integrabile (secondo Riemann) in  $dx$  per ogni  $y$  fisso, ed in  $dy$  per ogni  $x$  fisso, non si presta tuttavia all'integrazione doppia.

Consideriamo un quadrato, che abbia un vertice nell'origine, e il vertice opposto nel punto di coordinate 1, 1. Definiamo una funzione  $F(x, y)$  come segue:

a) Sia nulla sui lati, ed in ogni punto interno che abbia almeno una coordinata irrazionale;

b) Nei punti interni  $x = \frac{m}{n}$ ,  $y = \frac{p}{q}$  (frazioni supposte irriducibili) essa valga  $\frac{n}{q}$  per  $n \leq q$ , e valga  $\frac{q}{n}$  per  $n \geq q$ .

Allora, fissato  $y = \frac{p}{q}$ , la funzione  $F\left(x, \frac{p}{q}\right)$ , della variabile  $x$ , è evidentemente integrabile in  $dx$ ; essa è infatti in condizioni d'integrabilità più vantaggiose di una funzione  $\varphi(x)$  destinata ad assumere, nell'intervallo  $(0, 1)$ , il valore zero per ogni  $x$  irrazionale, e il valore  $\frac{q}{n}$  per ogni  $x$  razionale  $= \frac{m}{n}$  (frazione supposta irriducibile). Ora è nota e manifesta l'integrabilità Riemanniana di questa funzione.

Si dimostra facilmente che la funzione  $F(x, y)$  è discontinua in ogni punto del quadrato. In un quadratino arbitrariamente piccolo, interno al quadrato, esistono punti con valori irrazionali di  $x$  e di  $y$ , ed ivi  $F(x, y)$  è zero. Esiste poi sempre, nell'interno del quadratino, uno almeno fra due punti che hanno le rispettive coordinate del tipo

$$x_1 = \frac{2h-1}{2^n}, \quad y_1 = \frac{2k-1}{2^n}; \quad x_2 = \frac{2h+1}{2^n}, \quad y_2 = \frac{2k+1}{2^n},$$

dove  $F(x, y)$  vale 1. Basterà che  $n$  sia abbastanza alto.

La funzione  $F(x, y)$ , simmetrica nelle due variabili  $x, y$ , che abbiamo ora costruita, verifica le relazioni

$$\int_0^1 F\left(x, \frac{p}{q}\right) dx = 0 \quad \int_0^1 F\left(\frac{m}{n}, y\right) dy = 0$$

e, più generalmente,

$$\int_0^1 F(x, y) dx = 0 \quad \int_0^1 F(x, y) dy = 0,$$

e poi

$$\int_0^1 dx \int_0^1 F(x, y) dy = 0 \quad \int_0^1 dy \int_0^1 F(x, y) dx = 0;$$

eppure non esiste l'integrale doppio Riemanniano

$$\iint F(x, y) dx dy$$

esteso alla superficie del quadrato.

Ripeto che ciò s'inquadra in ricerche, più estese, di calcolo funzionale, che il prof. Giorgi mi ha cortesemente accennate.

Meccanica celeste. — *Sulle orbite periodiche*. Nota di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio SALVATORE PINCHERLE.

1. — L'orbita periodica  $C_1$ , la cui esistenza fu da noi stabilito nella Nota precedente <sup>(1)</sup>, per le sue proprietà di minimo, non può avere punti multipli interni ad  $A$ . La cosa è evidente. Ma non ne può avere neppure sul contorno. Infatti, con un ragionamento da noi usato in una Nota, di prossima pubblicazione, sulle soluzioni discontinue del calcolo delle variazioni, si vedrebbe facilmente che i vari rami di  $C_1$ , passanti per un punto multiplo, dovrebbero avere in tal punto tutti la stessa tangente, e questo è impossibile <sup>(2)</sup>, perchè su tutto  $A$  è sempre  $\sqrt{U+h} > 0$  ed anche  $F_1 > 0$  <sup>(3)</sup>.

2. — È importante osservare che la curva  $L_1$  non deve necessariamente essere costituita di un sol pezzo. *La proposizione del n. 3 vale anche se la  $L_1$  risulta formata da due o più curve continue, chiuse, aventi le proprietà di cui al n. citato.* Anche in questo caso non possono esistere punti multipli su  $C_1$ .

3. — È facile vedere che la  $C_1$  non può avere su  $L_1$  e  $L_2$  che un numero finito di punti. Infatti, se su  $L_1$  ( $L_2$ ) ne avesse un numero infinito (costituenti necessariamente un gruppo chiuso) e  $P$  fosse un punto limite di essi, su  $P$  la sua curvatura sarebbe uguale a quella di  $L_1$  ( $L_2$ ). Risultando così verificata la disuguaglianza  $T < 0$  ( $> 0$ ) non potrebbe essere verificata la 3),  $T = 0$ .

4. — La proporzione del n. 3 sussiste anche nei seguenti casi:

1°) *Se invece delle disuguaglianze  $T < 0$ ,  $T > 0$ , in un gruppo riducibile di punti di  $L_1$  e  $L_2$  è verificata la  $T = 0$ .*

2°) *Se in un gruppo pure riducibile, le coordinate dei punti di  $L_1$ ,  $L_2$ , considerate come funzioni dell'arco, mancano di derivate seconde, oppure queste non sono continue.*

3°) *Se in un numero finito di punti di  $L_1$  e  $L_2$ , manca la tangente; purchè però in ognuno di tali punti esistano e siano continue le tangenti ai due rami della curva che concorrono in essi, e l'angolo di questi rami, che appartenne ad  $A$ , sia minore di  $\pi$ .*

Tutto ciò scende immediatamente da quanto abbiamo dimostrato nella Nota di cui si è fatto cenno al n. 1.

<sup>(1)</sup> L. Tonelli, *Sulle orbite periodiche* (Questi Rendiconti, 1° sem., pag. 251).

<sup>(2)</sup> Cfr. Bolza, *Lectures on the Calculus of Variations*, 1904 (Chicago), pag. 125.

<sup>(3)</sup> Ricordiamo che è  $F_1 = \frac{Fx'x'}{y'^2} = \dots$  con  $F = \sqrt{U+h} \sqrt{x'^2 + y'^2}$ .

5. — Sia, ancora,  $L_1$  una curva chiusa tale che le due coordinate, come funzioni dell'arco, siano continue insieme alle loro derivate dei primi due ordini. In prossimità di  $L_1$  e per tutti i punti esterni a tale curva, la  $U(xy) + h$  sia positiva, ed inoltre, continua insieme alle due derivate parziali dei primi due ordini. Sia poi

$$(4) \quad \lim_{R \rightarrow \infty} R \sqrt{U(x, y) + h} = \infty,$$

dove  $R$  indica la distanza del punto  $(x, y)$ , nel quale si calcola la  $\sqrt{U + h}$ , dall'origine delle coordinate. Allora se sulla  $L_1$  è sempre

$$T \equiv 2 \frac{U + h}{\rho} - \frac{\partial U}{\partial n} < 0,$$

esiste certamente un'integrale periodico dell'equazione differenziale  $T = 0$ , ossia un'orbita periodica per il problema dinamico considerato.

Quest'orbita circonda la curva  $L_1$ .

Sia  $\bar{L}$  una qualunque curva continua, rettificabile, che circonda  $L_1$ , e si indichi con  $N$  un numero positivo maggiore dell'integrale

$$\int_{\bar{L}} \sqrt{U + h} ds.$$

In base alla (4) è possibile determinare un numero positivo  $R_1$ , tale che per ogni  $R \geq R_1$  sia

$$(5) \quad R \sqrt{U + h} > N.$$

Questo  $R_1$  lo sceglieremo in modo che il cerchio  $(O, R_1)$ , avente il centro nell'origine degli assi ed il raggio uguale a  $R_1$ , contenga nel suo interno tutta la curva  $L_1$ . Sia, ora,  $L'$  una curva continua, chiusa, rettificabile, circondante la  $L_1$  ed avente un punto sulla circonferenza  $(O, R_2)$ , con  $R_2 > 2R_1$ . La lunghezza di quella parte di  $L'$  che trovasi nella corona circolare limitata dalle circonferenze  $(O, R_1)$ ,  $(O, R_2)$ , è di certo maggiore di  $2(R_2 - R_1)$ ; e il contributo di questa parte nell'integrale

$$\int_{L'} \sqrt{U + h} ds$$

è, per la (5) maggiore di

$$2(R_2 - R_1) \frac{N}{R_2}.$$

Si ha così

$$(6) \quad \int_{L'} \sqrt{U + h} ds > 2(R_2 - R_1) \frac{N}{R_2} = 2N - 2N \frac{R_1}{R_2} > N.$$

Ciò posto, consideriamo tutte le curve continue chiuse, rettificabili, appartenenti al campo limitato dalla curva  $L_1$  e dal cerchio  $(O, R_2)$ , e circondate  $L_1$ . Ripetendo le considerazioni già fatte al n. 4 della Nota I, si dimostra subito che fra esse ve n'è almeno una  $C_1$  che rende minimo l'integrale di  $\sqrt{U+h}$ . Con ragionamenti identici a quelli dei nn. 6 e 7 della stessa Nota si dimostra poi che la curva  $C_1$  soddisfa all'equazione differenziale  $T=0$  in tutti i punti *interni* al campo qui considerato ed anche in quelli appartenenti a  $L_1$ . E osservando che la  $C_1$  non può avere punti sulla circonferenza  $(O, R_2)$  — perchè, se ne avesse uno solo, sarebbe per la (6)

$$\int_{C_1} \sqrt{U+h} ds > N > \int_L \sqrt{U+h} ds,$$

contro l'ipotesi che la  $C_1$  dia il minimo per l'integrale di  $\sqrt{U+h}$  — si conclude che tutta la curva  $C_1$  soddisfa all'equazione differenziale  $T=0$ . La proposizione enunciata è quindi pienamente stabilita —.

6. — Nel numero precedente, non solo abbiamo stabilito l'esistenza di almeno un'orbita periodica, ma abbiamo anche determinato un cerchio dentro il quale deve certamente trovarsi una di tali orbite.

7. — Per la proporzione dimostrata al n. 5 possono ripetersi osservazioni analoghe a quelle dei nn. 1, 2, 3, 4.

8. — *Tutte le orbite delle quali qui si è stabilita l'esistenza, sono, secondo un teorema del Poincaré, orbite instabili di prima categoria* (Ved. H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la Mécanique Céleste*; T. III pag. 232).

**Meccanica celeste. — Determinazione matematica dello schiacciamento polare di Giove.** Nota dell'ing. GIUSEPPE ARMELLINI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

#### INTRODUZIONE.

È noto che le osservazioni dirette, eseguite fin qui sullo schiacciamento polare di Giove, sono riuscite un poco discordanti. Prendendo per unità il semidiametro equatoriale, la misura del semidiametro polare oscilla dal valore 0,941 del Kaiser al valore 0,934 dell'Herschel. Nel 1892 il Barnard scoprì un nuovo satellite di Giove situato tanto vicino al pianeta principale da essere trascurabili le perturbazioni prodotte nel suo moto dall'attrazione del Sole e degli altri satelliti; e il Cohn (*Astr. Nach.*, 3403) vide subito la possibilità di risalire dalle sue perturbazioni alla determinazione mate-

matica dello schiacciamento in questione <sup>(1)</sup>; ma a quanto mi risulta nessuno s'era fin qui accinto all'opera.

Io mi sono servito della teoria classica di Laplace semplificandola però con l'ammettere che la superficie di Giove sia superficie d'equilibrio, ed ho spinto l'approssimazione molto al di là di quel che abbia fatto il Laplace nella teoria degli antichi satelliti, tenendo anche conto del secondo termine della funzione perturbatrice dovuta allo schiacciamento polare. Le formole a cui giungo sono molto complicate, perchè per maggiore esattezza conservo anche le seconde potenze dell'eccentricità. Il risultato è il seguente:

- a) Media delle osservazioni . . . . . 0,9378
- b) Valore calcolato del semidiametro polare . . . 0,9377

Nella deduzione matematica, che si fa con altro metodo, dello schiacciamento terrestre dalle ineguaglianze lunari non si giunge a valori tanto precisi <sup>(2)</sup>.

#### EQUAZIONI FONDAMENTALI.

Consideriamo Giove come un ellissoide di rotazione e siano A il semidiametro equatoriale e B il semidiametro polare; quanto alla densità interna supporremo:

- a) che la superficie esterna del pianeta sia superficie d'equilibrio;
- b) che la distribuzione interna delle masse sia simmetrica rispetto al piano equatoriale e identica per tutte le sezioni meridiane.

Prendiamo il centro di Giove come origine d'una terna di assi ortogonali  $x, y, z$ , tali che il piano  $xy$  sia parallelo al piano dell'eclittica di una data epoca: l'asse  $x$  sia diretto verso l'equinozio di primavera, e l'asse  $z$  verso il polo nord dell'eclittica stessa; chiamando con M la massa di Giove

<sup>(1)</sup> Il Cohn lascia inoltre supporre che dalle perturbazioni del satellite possa un giorno dedursi la distribuzione delle masse nell'interno di Giove; ciò che sarà sempre impossibile con questo solo dato. Cfr. su questo proposito la Nota del prof. Lauricella: *Sulla distribuzione delle masse nell'interno dei pianeti* (R. Acc. Lincei, XXI, 1), dove il ch. autore dimostra che anche tenendo conto del moto intorno al baricentro, resta sempre nel  $2^{\circ}$  una funzione arbitraria  $\pi$ .

Notiamo anche: il Cohn tentò effettivamente la determinazione dello schiacciamento in questione, ma avendo adoperato un metodo troppo grossolano (data specialmente la piccola distanza che separa il satellite del pianeta) giunse ad un risultato che non è in accordo con le osservazioni.

<sup>(2)</sup> La bibliografia del V satellite è estesa. Citiamo: Tisserand, C. Rendus, CXVII e CXIX; Cohn *Bestimmung der Bahnelemente des V Jupitersmondes*, Astr. Nach., 3403; Barnard, *On the fifth satellite of Jupiter*, Astr. Journal 544; Dobbin, *Orbit of the fifth satellite of Jupiter*, ibid., 562; ecc.

e con  $\mu$  la massa del satellite, il potenziale esercitato da Giove nel punto ov'è il satellite sarà

$$P = f \frac{M}{r} + R,$$

essendo  $R$  un termine correttivo molto piccolo dovuto al non essere il pianeta perfettamente sferico ed omogeneo.

Ciò posto è noto che, essendo  $M$  estremamente grande di fronte a  $\mu$ , le equazioni differenziali del moto del satellite saranno con grandissima approssimazione

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2x}{dt^2} + fM \frac{x}{r^3} = \frac{\partial R}{\partial x} \\ \frac{d^2y}{dt^2} + fM \frac{y}{r^3} = \frac{\partial R}{\partial y} \\ \frac{d^2z}{dt^2} + fM \frac{z}{r^3} = \frac{\partial R}{\partial z} \end{array} \right.$$

Trascurando dapprima le derivate di  $R$  integreremo il sistema (1) introducendo le sei note costanti del moto  $a e \varphi \omega \varepsilon$  (distanza media, eccentricità, inclinazione, longitudine del nodo ascendente, longitud. del perigiove, epoca); faremo poi variare queste costanti in modo da tener conto dei secondi membri. Adoperando metodi noti, vediamo che  $a$  e ed  $\omega$  soddisfano alle equazioni

$$(2) \quad \frac{da}{dt} = \frac{2}{na} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon}$$

$$(3) \quad \frac{d\omega}{dt} = \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{na^2(1-e^2)^{\frac{3}{2}}} \frac{\partial R}{\partial \varphi} + \frac{(1-e^2)^{\frac{1}{2}}}{na^2e} \frac{\partial R}{\partial e},$$

$$(4) \quad \frac{de}{dt} = -\frac{(1-e^2)^{\frac{1}{2}}}{na^2e} \frac{\partial R}{\partial \omega} - (1-e^2)^{\frac{1}{2}} \frac{1 - (1-e^2)^{\frac{1}{2}}}{na^2e} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon},$$

dove  $n = \frac{\sqrt{fM}}{a^{\frac{3}{2}}}$  è il moto medio.

#### SVILUPPO DELLA FUNZIONE PERTURBATRICE.

Cerchiamo ora l'espressione di  $R$  (funzione perturbatrice) per mezzo dei sei noti elementi e del tempo. Se adottiamo per il momento un sistema di coordinate polari, prendendo per origine il centro di Giove e per asse po-



lare l'asse di rotazione, sviluppando P in funzioni sferiche abbiamo:

$$P = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{Y_n}{r^{n+1}}$$

dove, per l'ipotesi b), si ha, com'è noto,  $Y_{2k+1} = 0$ . Essendo poi  $Y_0 = Mf$  abbiamo

$$(5) \quad R = \sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{Y_{2m}}{r^{2m+1}}.$$

Il Laplace nella teoria degli antichi satelliti di Giove, mostra essere sufficiente il considerare solo il primo termine della (5); ma noi per maggiore esattezza calcoleremo con approssimazione anche il secondo. E intanto l'ipotesi a) ci dice che  $Y_2$  dipende soltanto dalla forma esterna di Giove, dalla sua massa e dal rapporto  $\chi$  tra la forza centrifuga e la gravità all'equatore (rapporto noto trattandosi di un pianeta che ha satelliti e di cui si conosce il diametro equatoriale e la durata di una rotazione) e che precisamente chiamando con  $\delta$  l'angolo che il raggio vettore, che unisce il centro di Giove col satellite, forma col piano equatoriale, si ha (1):

$$Y_2 = MfA^2 \left( \frac{A-B}{A} - \frac{1}{2}\chi \right) \left( \frac{1}{3} - \text{sen}^2 \delta \right).$$

Chiamando ora con  $y_4$  il valore di  $Y_4$  nel caso di Giove omogeneo porremo con approssimazione  $y_4 = Y_4$  ciò che non altera la (5) considerando il piccolo coefficiente  $\frac{1}{r^5}$  per cui  $Y_4$  viene moltiplicato. Abbiamo allora indicando con  $\rho$  la densità media di Giove (2):

$$Y_4 = \frac{4\pi\rho f}{35} \left[ \frac{35}{8} \text{sen}^4 \delta - \frac{15}{4} \text{sen}^2 \delta + \frac{3}{8} \right] A^7 \left( \frac{A^2 - B^2}{A^2} \right)^2 \left( 1 - \frac{A^2 - B^2}{A^2} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Eliminiamo ora  $\delta$ : chiamando perciò con  $\Phi$  e  $\theta$  l'inclinazione e la longitudine del nodo ascendente dell'equatore di Giove abbiamo con grandissima approssimazione data la piccolezza di  $\delta$  e  $\varphi$

$$\begin{aligned} \delta &= \varphi \text{sen}(nt - \vartheta) - \Phi \text{sen}(nt - \theta) \\ \delta^2 &= \varphi^2 \text{sen}^2(nt - \vartheta) + \Phi^2 \text{sen}^2(nt - \theta) - 2\Phi\varphi \text{sen}(nt - \vartheta) \text{sen}(nt - \theta) = \\ &= \varphi^2 \left[ \frac{1 - \cos 2(nt - \vartheta)}{2} \right] + \Phi^2 \left[ \frac{1 - \cos 2(nt - \theta)}{2} \right] - \\ &\quad - \Phi\varphi [\cos(\theta - \vartheta) - \cos(2nt - \theta - \vartheta)]. \end{aligned}$$

(1) Tisserand, *Mécan. cel.*, II, 210.

(2) Tisserand, op. cit., II, 322.

Si ha pure <sup>(1)</sup>

$$(6) \left(\frac{r}{a}\right)^{-m} = 1 + \frac{(m-1)m}{(1)^2} \left(\frac{e}{2}\right)^2 + \frac{(m+1)m(m-1)(m-2)}{(1 \cdot 2)^2} \left(\frac{e}{2}\right)^4 + \dots$$

+ termini periodici.

Essendo nostro scopo lo studiare le perturbazioni secolari dobbiamo at-  
tenerci soltanto ai termini non periodici. Elimineremo la  $f$  mediante la

$$Mf = n^2 a^3;$$

ed essendo  $e$  e  $\varphi$  quantità molto piccole ne tralascieremo le potenze supe-  
riori alla seconda. Indicando allora con  $R_s$  l'insieme dei termini secolari  
contenuti in  $R$ , e ponendo per brevità  $\theta - \vartheta = \beta$  avremo con facili calcoli:

$$(7) R_s = A^2 \left( \frac{A-B}{A} - \frac{1}{2} \chi \right) n^2 \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{2} e^2 - \frac{1}{2} \varphi^2 - \frac{1}{2} \Phi^2 + \Phi \varphi \cos \beta \right) +$$

$$+ \frac{3e\pi n^2}{70Ma^2} (1 + 5e^2) \left[ 1 - 10 \left( \frac{\varphi^2}{2} + \frac{\Phi^2}{2} - \Phi \varphi \cos \beta \right) \right] \times$$

$$\times A^7 \left( \frac{A^2 - B^2}{A^2} \right)^2 \left( 1 - \frac{A^2 - B^2}{A^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

formola dove entrano solo gli elementi ellittici e gli elementi determinativi  
dell'equatore di Giove.

#### EQUAZIONE DELLE PERTURBAZIONI.

Sostituendo questo valore di  $R$  nelle (2) (3) e nella (4) abbiamo:

$$(8) \frac{d\omega}{dt} = \frac{n \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{a^2(1-e^2)^{\frac{1}{2}}} \left\{ \frac{3e\pi}{7Ma^2} (1 + 5e^2) (\Phi \cos \beta - \varphi) \times \right.$$

$$\times A^7 \left( \frac{A^2 - B^2}{A^2} \right)^2 \left( 1 - \frac{A^2 - B^2}{A^2} \right)^{\frac{1}{2}} + A^2 \left( \frac{A-B}{A} - \frac{1}{2} \chi \right) (\Phi \cos \beta - \varphi) \left. \right\} +$$

$$+ \frac{n(1-e^2)^{\frac{1}{2}}}{a^2} \left\{ \frac{3e\pi}{7Ma^2} \left[ 1 - 10 \left( \frac{\varphi^2}{2} + \frac{\Phi^2}{2} - \Phi \varphi \cos \beta \right) \right] \times \right.$$

$$\times A^7 \left( \frac{A^2 - B^2}{A^2} \right)^2 \left( 1 - \frac{A^2 - B^2}{A^2} \right)^{\frac{1}{2}} + A^2 \left( \frac{A-B}{A} - \frac{1}{2} \chi \right) \left. \right\},$$

$$(9) \quad \frac{da}{dt} = 0 \quad a = \text{costante}$$

$$(9') \quad \frac{de}{dt} = 0. \quad e = \text{costante}$$

La (9) ci dice che l'asse maggiore dell'orbita ellittica non ha pertur-  
bazioni secolari di prim'ordine cioè ch'è in accordo col noto teorema di  
Poisson-Laplace sulla stabilità del sistema planetario.

<sup>(1)</sup> Tisserand, op. cit., I, 239.

Per integrare la (8) osserviamo che le quantità  $A, B, M, \chi, e, a, e$  (e quindi  $n$ ), sono costanti mentre,  $\Phi, \theta, \varphi, \mathcal{P}$  variano lentamente col tempo. Estendendo l'integrazione ad un intervallo di tempo molto breve (per es. un giorno solare medio che prendiamo come unità di tempo) potremo, secondo il metodo di Laplace, sostituire a  $\theta, \Phi, \mathcal{P}, \varphi$ , i loro valori medi; e considerare quindi il secondo membro come costante. Se indichiamo con  $\gamma$  lo spostamento diurno del perigio e scegliamo come unità di lunghezza il semidiametro equatoriale  $A$ , avremo con brevi calcoli

$$\frac{a^2 \gamma}{n(1-e^2)^{\frac{3}{2}}} = 1 - B - \frac{1}{2} \chi - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (\varphi - \Phi \cos \beta) \times$$

$$\times \left\{ \frac{3e\pi}{7Ma^2} (1+5e^2) (1-B^2)^2 B + 1 - B - \frac{1}{2} \chi \right\} +$$

$$+ \frac{3e\pi}{7Ma^2} (1-B^2)^2 B \left[ 1 - 10 \left( \frac{\varphi^2}{2} + \frac{\Phi^2}{2} - \Phi\varphi \cos \beta \right) \right]$$

da cui

$$\frac{a^2 \gamma}{n(1-e^2)^{\frac{3}{2}}} = (B^5 - 2B^3 + B) \frac{3e\pi}{7Ma^2} \left\{ 1 - 10 \left( \frac{\varphi^2}{2} + \frac{\Phi^2}{2} - \Phi\varphi \cos \beta \right) - \right.$$

$$\left. - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (\varphi - \Phi \cos \beta) (1+5e^2) \right\} -$$

$$- B \left[ 1 - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (\varphi - \Phi \cos \beta) \right] - \frac{1}{2} \chi \left[ 1 - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (\varphi - \Phi \cos \beta) \right] +$$

$$+ 1 - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (\varphi - \Phi \cos \beta),$$

e infine

$$(10) \quad B^5 - 2B^3 + B \left\{ 1 - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (\varphi - \Phi \cos \beta) \right. \left. - \frac{\frac{3e\pi}{7Ma^2} \left[ 1 - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (1+5e^2) (\varphi - \Phi \cos \beta) - 10 \left( \frac{\varphi^2}{2} + \frac{\Phi^2}{2} - \Phi\varphi \cos \beta \right) \right]}{1 - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (\varphi - \Phi \cos \beta)} \right\} +$$

$$+ \frac{1 - \frac{1}{2} \chi \left[ 1 - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (\varphi - \Phi \cos \beta) - \frac{a^2 \gamma}{n(1-e^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (\varphi - \Phi \cos \beta) \right]}{1 - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (\varphi - \Phi \cos \beta)} = 0.$$

$$\frac{3e\pi}{7Ma^2} \left[ 1 - \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1-e^2} (1+5e^2) (\varphi - \Phi \cos \beta) - 10 \left( \frac{\varphi^2}{2} + \frac{\Phi^2}{2} - \Phi\varphi \cos \beta \right) \right]$$

Siamo così giunti ad una equazione algebrica di 5° grado, di cui possiamo calcolare i coefficienti; la quale, risolta, ci dà il valore di B.

RIDUZIONE DELL'EQUAZIONI (3) E (4) AD EQUAZIONI LINEARI.

Con alcune sostituzioni sono riuscito a dar forma più semplice alle (3) e (4). Indicando con  $b$  e  $c$  due costanti e ricordando, che, essendo  $e$  e  $\varphi$  quantità molto piccole, noi ne possiamo trascurare le potenze superiori alla seconda avremo, tralasciando anche il termine  $e^2 \Phi^2$

$$R_s = b \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{2} e^2 - \frac{1}{2} \varphi^2 - \frac{1}{2} \Phi^2 + \Phi \varphi \cos \beta \right) + \\ + c(1 + 5e^2 - 5\varphi^2 - 5\Phi^2 + 10 \Phi \varphi \cos \beta).$$

Poniamo ancora

$$e \operatorname{sen} \omega = x \qquad \varphi \operatorname{sen} \vartheta = z \\ e \operatorname{cos} \omega = y \qquad \varphi \operatorname{cos} \vartheta = w$$

ricordando che si ha  $\beta = \theta - \vartheta$  la  $R_s$  diviene

$$R_s = \frac{b}{3} + c + \left( \frac{b}{2} + 5c \right) [x^2 + y^2 - z^2 - w^2 - \Phi^2 + 2\Phi(w \operatorname{cos} \theta - z \operatorname{sen} \theta)].$$

Poniamo, sempre per brevità,  $\frac{b + 10c}{na^2} = m$ , trascurando sempre i termini di grado superiore al secondo in  $e$  e  $\varphi$ , otteniamo dalla (3) e dalla (4) con brevi calcoli:

$$\frac{dx}{dt} - my = 0 \qquad \frac{dy}{dt} + mx = 0.$$

Essendo  $m$  una costante nota otteniamo subito  $x$  ed  $y$  e quindi  $e$  e  $\omega$ ; è questa un'altra via per giungere al risultato.

CONCLUSIONE.

I più esatti valori degli elementi  $e$  e di  $\gamma$  sono quelli dati da E. E. Dobbin (loc. cit.) per il 1903, sett. 8,25; adoperando i quali per calcolare i coefficienti della (10) otteniamo

$$(11) \qquad B^5 - 2B^3 - 19,336 B + 19,055 = 0$$

la quale equazione ha una sola radice compresa tra 0 e 1. Approssimandosi ad essa col metodo di Newton troviamo  $B = 0,9377$ .

Paragonando questo valore con quello trovato dai più abili osservatori abbiamo la seguente

TABELLA

OSSERVATORE	AUTORITÀ	STRUMENTO	VALORE DI B
Arago . . . . .	Astr. Populaire IV, 322	Micrometro	0,940
John Herschel . . . . .	Outlines of Astr. 512	Microm. ed eliom.	0,934
Schur . . . . .	Valentiner	" "	0,938
Bessel . . . . .	Handwort. der Astr.	" "	0,936
Kaiser . . . . .	" "	Eliometro "	0,941

Media delle osservazioni . . . . . 0,9378

Valore calcolato . . . . . 0,9377

Differenza . . . . . 0,0001

L'accordo non potrebbe essere più completo: adotteremo quindi 0,93775 come il valore migliore del semidiametro polare B.

*Economia matematica. — Contributo alla teoria matematica della dinamica economica.* Nota del dott. LUIGI AMOROSO, presentata dal Corrisp. M. PANTALEONI.

4. Riprendendo le notazioni e le formule della nostra Nota precedente<sup>(1)</sup>, occorre mostrare:

a) che è possibile determinare sperimentalmente la forma delle funzioni  $\psi_i$ , ovvero delle funzioni  $\Phi_i$ ;

b) che, supposte determinate tali funzioni, si ha il modo di scrivere le equazioni generali della dinamica economica senza ricorrere ulteriormente alla esperienza.

Cominciamo dal secondo punto. Analogamente a quanto si definisce nella Meccanica, diciamo

$$x_i = \Phi_i \quad i = 1, 2, \dots$$

le componenti delle forze di inerzia relative all'individuo considerato: secondo il principio di d'Alembert, le equazioni della dinamica si deducono dalle equazioni della statica, purchè alle componenti alle forze applicate (i gusti) si aggiungano le componenti delle forze d'inerzia del sistema.

(<sup>1</sup>) Vedi pag. 259.

Occorre però osservare che, per poter applicare correttamente il principio di d'Alembert, occorre che nelle equazioni della statica figurino le funzioni che misurano le forze, e non già funzioni indici delle forze. Nel caso presente occorre quindi ammettere che sia vera l'ipotesi di Jevons, della misurabilità del piacere: cioè esista e sia possibile di determinare una funzione che misuri il piacere: supporre, cioè, che nelle equazioni generali (6) la funzione  $\varphi$  sia proprio l'ofelimità e non già una funzione indice della ofelimità.

Accettata tale ipotesi, le equazioni generali del moto di un punto economico (*homo oeconomicus*) saranno:

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} m x_i'' - \Phi_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} - \sum_k^{1 \dots p} \lambda_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x_i} \\ \psi_j = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots n \\ j = 1, 2, \dots e. \end{array}$$

In particolare, se si ha

$$(13) \quad e = 1, \quad \psi_1 = \sum_s^{1 \dots n} p_s x_s - \Gamma(t),$$

le equazioni (12) diventano

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} m x_i'' - \Phi_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} - \lambda p_i \\ \sum_s^{1 \dots n} p_s x_s = \Gamma(t) \end{array} \right. \quad i = 1, 2, \dots n.$$

Se  $\Gamma(t)$  rappresenta il reddito annuale, o mensile, o giornaliero, di un individuo, le equazioni (14) rappresentano l'impiego che egli fa del suo reddito, e mostrano come tale impiego varia col variare del reddito stesso.

5. Resta da indicare come possa farsi la determinazione sperimentale della funzione  $\Phi_i$ . Basta perciò considerare un caso particolare delle formule generali (12), per es. il caso contemplato dalle formule (13), ed osservare come in tal caso procedono le cose nella realtà.

Le statistiche dei bilanci familiari ci rivelano, ove si considerino famiglie per cui il reddito vari (crescendo o decrescendo) di anno in anno, ovvero di mese in mese, ovvero di settimana in settimana, quali sono i valori di  $x_1, x_2, \dots x_n$  corrispondenti a dati valori di  $t$  compresi nell'intervallo da  $t_0$  a  $t_1$ . Interpolando tali valori, si ottengono, sperimentalmente, i valori delle funzioni:

$$x_1(t), x_2(t), \dots x_n(t)$$

e, successivamente, delle derivate prime e seconde

$$\begin{aligned} x'_1(t), x'_2(t), \dots x'_n(t) \\ x''_1(t), x''_2(t), \dots x''_n(t) \end{aligned}$$

per tutti i valori di  $t$  compresi nell'intervallo da  $t_0$  a  $t_1$ .

Osserviamo d'altra parte che il parametro  $\lambda$  che figura nelle formule (14) rappresenta *la tensione* del sistema economico considerato, cioè misura in ogni istante la reazione, che oppone il vincolo rappresentato dalla condizione del pareggio del bilancio. Si possono quindi determinare degli indici (per es. l'ammontare dei debiti o dei crediti in ciascun istante) che misurino i valori di  $\lambda$  per ogni valore di  $t$  compreso nell'intervallo considerato.

Sostituiamo allora i valori di  $\lambda, x_i, x'_i, x''_i$  nelle equazioni

$$m x''_i = \Phi_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} - \lambda p_i \quad i = 1, 2, \dots n.$$

Essendo note le  $\varphi$  e le  $p_i$ , possiamo per ogni valore di  $t$ , compreso fra  $t_0$  e  $t_1$ , calcolare i valori di

$$\Phi_1, \Phi_2, \dots \Phi_n.$$

Procedendo quindi per interpolazione otteniamo i valori di ciascuna delle  $\Phi_i$  in funzione di  $t|x_1, x_2, \dots x_n|x'_1, x'_2, \dots x'_n$ :

$$\Phi_i(t|x_1, x_2, \dots x_n|x'_1, x'_2, \dots x'_n) \quad i = 1, 2, \dots n.$$

Il problema è così ridotto ad un ordinario problema di statistica, e precisamente di statistica matematica.

6. Riepilogando: le formule (12) riassumono le leggi del moto di un punto economico (*homo oeconomicus*), comunque vincolato. Tali leggi sono state ottenute, basandosi sopra due postulati od ipotesi fondamentali: l'ipotesi della misurabilità del piacere, ed il postulato che il moto di un punto economico sopra una varietà di indifferenza sia indipendente dalla posizione iniziale del punto stesso.

7. Si può — senza ricorrere ulteriormente a nuove ipotesi — dedurre dalle equazioni generali dell'equilibrio le equazioni della dinamica dei *sistemi economici*.

Ci limitiamo in questa Nota a considerare un caso particolare, precisamente il caso di un mercato *chiuso* (tale cioè che nessuna merce entri e nessuna merce esca) *in condizioni di libera concorrenza*.

Per fissare le idee, supponiamo che sieno  $m$  individui e tre sole merci X, Y, Z. Analogamente si tratta il caso generale in cui le merci sieno  $n$ .

Supponiamo che la merce Z sia un prodotto delle altre due X, Y. Le condizioni tecniche della produzione faranno allora conoscere le quantità

$$\varphi(z), \psi(z),$$

rispettivamente di X e di Y, occorrenti a produrre la quantità z di Z.

Diciamo

$$x_i^{(0)}, y_i^{(0)}, z_i^{(0)} \quad i = 1, 2, \dots, m$$

le quantità di ciascuna merce possedute *inizialmente* dall' $i^{\text{mo}}$  individuo,

$$x_i, y_i, z_i \quad i = 1, 2, \dots, m$$

le quantità possedute dallo stesso  $i^{\text{mo}}$  individuo *in un istante generico t*;

$$\xi, \eta$$

le quantità di X e di Y impiegate a produrre Z;

$$p, q$$

i prezzi di X e di Y in unità di Z (moneta).

Sia poi

$$\varphi_i(x, y, z) \quad i = 1, 2, \dots, m$$

la funzione ofelimità dell'individuo  $i^{\text{mo}}$ ;

$$\begin{aligned} m_i x_i'' - \Phi_{1i}(t|x', y', z') \\ m_i y_i'' - \Phi_{2i}(t|x', y', z') \\ m_i z_i'' - \Phi_{3i}(t|x', y', z') \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, m,$$

le componenti in ogni istante delle forze d'inerzia relative all'individuo  $i^{\text{mo}}$ .

Avendo supposto che la produzione e la vendita avvengano in regime di *libera concorrenza*, le equazioni del moto si dedurranno allora dalle equazioni dell'equilibrio di Jevons-Walrass, applicando ad esse il principio analogo a quello di D'Alembert.

Si ottengono così le equazioni differenziali

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} m_i x_i'' - \Phi_{1i} &= \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_i} - \lambda_i p \\ m_i y_i'' - \Phi_{2i} &= \frac{\partial \varphi_i}{\partial y_i} - \lambda_i q \\ m_i z_i'' - \Phi_{3i} &= \frac{\partial \varphi_i}{\partial z_i} - \lambda_i \end{aligned} \right. \quad i = 1, 2, \dots, m,$$

alle quali bisogna aggiungere le equazioni che rappresentano i vincoli del



sistema: precisamente le equazioni che esprimono che il mercato è *chiuso*,

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi + \sum_i^{1...m} (x_i - x_i^{(0)}) = 0 \\ \eta + \sum_i^{1...m} (y_i - y_i^{(0)}) = 0 \\ \zeta - \sum_i^{1...m} (z_i - z_i^{(0)}) = 0 \\ \xi = \varphi(\zeta), \quad \eta = \psi(\zeta), \end{array} \right.$$

e le equazioni che esprimono il *pareggio dei singoli bilanci individuali*

$$p(x_i - x_i^{(0)}) + q(y_i - y_i^{(0)}) + (z_i - z_i^{(0)}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

Le equazioni (16) sono in numero di 5, le (17) in numero di  $m$ : esse ci permettono di esprimere  $m + 5$  delle quantità

$$\begin{array}{l} x_i, y_i, z_i \\ \xi, \eta, \zeta \\ p, q \end{array} \quad i = 1, 2, \dots, m$$

in funzione di  $2m$  parametri indipendenti

$$\begin{array}{l} \text{Posto} \\ q_1, \dots, q_{2m} \\ q_{2m+i} = \lambda_i \end{array} \quad i = 1, 2, \dots, m,$$

le (15) forniscono allora un sistema di  $3m$  equazioni differenziali ordinarie del secondo ordine fra le funzioni incognite

$$(18) \quad q_1, q_2, \dots, q_{3m}.$$

Queste equazioni determinano in generale le funzioni (18) in ogni istante  $t$ , purchè, oltre ai valori iniziali

$$(19) \quad x_i^{(0)}, y_i^{(0)}, z_i^{(0)} \quad i = 1, 2, \dots, m$$

che rappresentano le quantità di ciascuna merce possedute *inizialmente* da ciascun individuo, si conoscano ancora i valori *iniziali* delle derivate

$$x_i'^{(0)}, y_i'^{(0)}, z_i'^{(0)} \quad i = 1, 2, \dots, m$$

che rappresentano le variazioni iniziali delle quantità (19) in un tempo piccolissimo  $dt$ .

Meccanica. — *Sul principio di reciprocità*. Nota di GUSTAVO COLONNETTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Sul calore specifico del tungsteno a temperature elevate*. Nota II di O. M. CORBINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

I risultati, che ho avuto già l'onore di comunicare all'Accademia <sup>(1)</sup>, sulle proprietà del tungsteno ad alta temperatura (dedotte dallo studio con uno speciale metodo elettrico del rapporto  $\frac{c}{a}$  tra il calore specifico e il coefficiente *attuale* di variazione della resistenza con la temperatura), mi hanno indotto ad aumentare la precisione delle misure, ciò ch'è stato possibile in virtù della pratica acquistata nell'impiego del metodo.

Così avevo notato che mentre la temperatura del filamento, per una brusca piccola alterazione della resistenza zavorra, varia esponenzialmente fino al suo nuovo valore, e il coefficiente di rapidità dell'esponenziale è piuttosto elevato (da 2 a 30), a quella rapida variazione esponenziale si sovrappone, nell'esperienza, una variazione piccola e molto più lenta; dovuta probabilmente al consecutivo riscaldamento degli elettrodi sottili cui è saldato il filamento. E perciò, col dispositivo del ponte, appena operata la chiusura del tasto *ab*, il galvanometro subisce un impulso e torna rapidamente a zero; ma si riconosce subito dopo un lieve e lento spostamento della posizione di riposo, fino a una nuova posizione stabile alquanto diversa dalla primitiva. Con la lampadina da me sperimentata, questa perturbazione era abbastanza sensibile, ed era perciò ragionevole il ritenere che essa producesse i suoi effetti anche nel tempo della brusca deviazione e del sollecito ritorno dell'equipaggio che ha luogo alla chiusura del tasto *ab*.

E di fatti, ricorrendo per tutte le misure al galvanometro Siemens e Halske, più pronto dell'Hartmann e Braun, ho ottenuto dei valori di  $\frac{c}{a}$  un po' inferiori, del 3 per cento, a quelli che ho già comunicato.

(<sup>1</sup>) Rend. Lincei, fasc. 3°, febbraio 1912, pag. 188.

Altri miglioramenti furono apportati nella valutazione del rapporto  $\frac{\Delta i/i}{\Delta r/r}$ , nella misura della potenza  $W$ , e in quella della resistenza  $r$ , eseguendo su quest'ultima la correzione dei fili adduttori fino all'origine del filamento, ciò che fu facile dopo la rottura della lampadina.

Nella seguente tabella sono riprodotti i risultati definitivi, che sostituiscono quelli della tabella I della Nota precedente: in essa  $r$  denota la resistenza del solo filamento, posta eguale a 1 la resistenza a 20°.

TABELLA I.

Tensione Volt.	intens. amp.	$r$	$\frac{c}{a}$
11,0	0,132	4,84	4,62
22,3	0,201	6,46	6,11
31,9	0,250	7,45	7,18
50,2	0,328	8,92	8,62
94,8	0,481	11,5	11,34
105,6	0,513	12,0	11,8

L'accresciuta precisione dei risultati ci pone in grado adesso di passare dalle capacità calorifiche a pressione costante, che sono quelle osservate, alle capacità a volume costante, che sono quelle considerate nella teoria dei calori specifici.

Ci si può servire allo scopo della formola di Nernst e Lindemann <sup>(1)</sup>, che richiede la conoscenza della temperatura di fusione del metallo, e di una costante universale, determinabile, per confronto, ad esempio, col platino. Il punto di fusione è conosciuto con sufficiente esattezza, per lo scopo attuale, dopo le ricerche di Pirani; si tratta, invero, di una correzione di ben lieve entità. Si ottiene così che i valori di  $c$  direttamente misurati, per dedurne quelli a volume costante, van ridotti di  $35,5 \times 10^{-6}$  per ogni grado di temperatura assoluta.

Ora, come ebbi già ad osservare, è assai notevole il risultato della esperienza per cui il rapporto  $\frac{c}{a}$  è sensibilmente proporzionale a  $r$ ; la costante di proporzionalità è data da

$$\frac{c}{a} \frac{1}{r} = \frac{c}{\frac{dr}{dt}}$$

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie; 17, pag. 817; 1911.

essendo

$$a = \frac{1}{r} \frac{dr}{dt}.$$

Nella tabella seguente sono riportati i valori del rapporto  $c : \frac{dr}{dt}$  a pressione costante e a volume costante.

TABELLA II.

T	r	$c_p : \frac{dr}{dt}$	$c_v : \frac{dr}{dt}$
800	4,84	0,954	0,918
1070	6,46	0,946	0,900
1235	7,45	0,964	0,908
1485	8,02	0,966	0,904
1915	11,5	0,986	0,908
2000	12,00	0,983	0,903

Come si vede, la proporzionalità ch'è solo approssimata tra  $c_p$  e  $\frac{dr}{dt}$ , diviene migliore tra  $c_v$  e  $\frac{dr}{dt}$ . Questo risultato è indipendente dalla conoscenza del valore di  $a$  fondata su altre esperienze, come quelle di Pirani, che intervengono solo nel determinare la temperatura approssimata, allo scopo di apportare la lieve correzione pel passaggio da  $c_p$  a  $c_v$ . E basta che le temperature siano note a meno di 300°, perchè il valore calcolato per  $c_v$  sia esatto entro l'1 per cento.

Da questo risultato si può inversamente dedurre che se pel tungsteno  $c_v$  è costante, nei limiti 800-2000°, deve essere anche costante  $\frac{dr}{dt}$ . E poichè, secondo tutti i risultati conosciuti, il tungsteno dovrebbe, oltre gli 800°, possedere un calore specifico  $c_v$  sensibilmente costante, se ne può dedurre che al disopra di 800° la curva resistenza-temperatura deve avere un andamento rettilineo, come il Pirani constatò, fino alla temperatura più alta (1500°) sperimentata.

Si può perciò prolungare quella retta nelle temperature più alte, e con essa apprezzare le temperature, anzichè estrapolare, come ebbe a fare il Pirani, la curva energia-temperatura.

Posto ciò, essendo nella parte rettilinea della curva del Pirani

$$\frac{dr}{dt} = 0,0059$$

dove  $r$  indica, come sempre, la resistenza del filo riferita alla resistenza a  $20^\circ$ , si può facilmente dedurre dall'ultima colonna il valore della capacità calorifica  $c_v$  del filamento.

Si ottiene così

TABELLA III.

$r$	T	$c_v \times 10^4$
4,84	800	54,2
6,46	1070	53,1
7,45	1235	53,6
8,92	1485	53,4
11,5	1915	53,6
12,0	2000	53,3

E si noti, che se si fossero adottati i valori di  $a$  dedotti dalla curva di Pirani, la quale, come si è detto, è costruita per estrapolazione oltre i  $1500^\circ$ , gli ultimi due valori di  $c_v \times 10^4$  a  $1915^\circ$  e a  $2000^\circ$  sarebbero stati 77 e 80; si manifesterebbe cioè un aumento di  $c_v$  assolutamente improbabile, sia perchè troppo forte, sia perchè avrebbe principio solo oltre i  $1500^\circ$ , quando cioè comincia l'extrapolazione.

Viene così reso ancora più accettabile il criterio da me già consigliato di utilizzare i valori del rapporto  $c_v: \frac{dr}{dt} = \frac{c}{a} \cdot \frac{1}{r}$  direttamente ricavati

dall'esperienza col metodo che ho indicato, e dedurne  $\frac{dr}{dt}$ , e quindi  $r$  in funzione di  $t$ ; il che costituisce il modo migliore, a mio parere, per risolvere il problema della pirometria dei fili incandescenti, quando si conosca per altra via, per esempio con le curve di Einstein o di Nernst, l'andamento di  $c_v$ . Questo andamento, nelle alte temperature è, del resto, per tutti i metalli, quasi costante.

Le nuove misure, di cui comunico i risultati, confermano perciò, malgrado l'aumentata precisione, le conclusioni cui ero già pervenuto.

2. Tutt'altro avviene però nei riguardi del passaggio dalla capacità calorifica del filo al calore specifico. Occorre, per questo, valutare il peso del filamento, che fu da me allora stimato indirettamente con la misura ottica delle sue dimensioni.

Solo adesso ho potuto rompere la lampadina e misurare direttamente il peso del filo: ne ho ricavato un valore inesplicabilmente diverso dal primo: 30, anzichè 41 milligrammi. Ho potuto solo riconoscere che l'errore fu commesso, la prima volta, nella valutazione del diametro del filo, che fu stimato eguale

a mm. 0,062, mentre misurato ora al microscopio ha dato mm. 0,0548, in ottimo accordo con la misura diretta del peso.

Viene così a mancare la fortuita coincidenza da me constatata allora tra il valore teorico e quello sperimentale del calore specifico atomico; si ottiene invero, posto eguale a 184 il peso atomico,

$$c_v = 7,8$$

anzichè

$$c_v = 5,95$$

come sarebbe richiesto dalla teoria. Si potrebbe pensare a qualche causa di errore sistematica che abbia alterato in blocco i miei risultati sperimentali per lo enorme ammontare di circa il 24 per cento del valore osservato. Ma ho dovuto respingere questo dubbio, come assolutamente infondato, dopo un esame rigoroso della teoria e della realizzazione del metodo e dei risultati delle misure.

Sarà bene, del resto, osservare che anche alla temperatura di soli 285° dalle esperienze di Defacqz e Guichard <sup>(1)</sup>, si deduce pel calore atomico del tungsteno a pressione costante, il numero 7,2, che dà per  $c_v$ :

$$c_v = 7,1$$

valore anche esso troppo alto rispetto al valore teorico. La differenza col valore da me trovato (all'incirca il 9 %) è sempre rilevante; ma il contegno abbastanza anormale nell'andamento del calore specifico del tungsteno, quale risulta dalle esperienze citate tra 15 e 400°, potrebbe bastare a rendere ragione di quella differenza, che si produrrebbe nel campo tra 300° e 800° (limite inferiore delle mie esperienze), mentre  $c_v$  resterebbe costante nell'intervallo da 800° a 2000° da me sperimentato.

L'osservazione che segue corrobora questa maniera di vedere.

Si è riconosciuta la costanza del rapporto tra  $\frac{c_v}{a}$  ed  $r$ , cioè tra  $c_v$  e  $\frac{dr}{dt}$ ; sostituendo alla capacità calorifica, in unità meccaniche, il calore atomico a volume costante, il primitivo rapporto che era eguale a 0,907 diviene costantemente

$$c_v : \frac{dr}{dt} = 1,33 \times 10^3.$$

(1) Defacqz e Guichard; Ann. d. Chimie et de Phys. t. 24, pag. 139; 1901.

Ora questo rapporto può dedursi pel tungsteno anche a temperatura ordinaria, per esempio a 20°, ricorrendo alle esperienze di Defacqz e Guichard, per quanto riguarda  $c_v$ , e procedendo a una misura diretta di  $\frac{dr}{dt}$  a 20°, sul filamento; questa misura era stata già da me eseguita prima della rottura della lampada.

E poichè si ha

$$c_v = 5,91$$

e

$$\frac{dr}{dt} = 0,00432,$$

si deduce

$$c_v : \frac{dr}{dt} = 1,366 \times 10^3 \text{ a } 20^\circ,$$

valore che differisce da quello che io ho osservato da 800° a 2000° di meno che il 3 per cento. Sembra perciò che il rapporto  $c_v : \frac{dr}{dt}$  si mantenga veramente costante, pel tungsteno dalla temperatura ordinaria fino a 2000°.

Or come risulta dalle misure del Pirani  $\frac{dr}{dt}$  aumenta molto dalla temperatura ordinaria a quella di circa 700° (da 0,00415 a 0,0059) <sup>(1)</sup>; a questo aumento farebbe riscontro l'aumento progressivo del calore specifico dal valore di Defacqz e Guichard (7,1) al mio (7,8).

Resta, in ogni caso, abbastanza singolare questo eccesso del calore atomico sul valore teorico, quale risulta nettamente dimostrato da entrambe le ricerche e in così ampio intervallo di temperatura.

<sup>(1)</sup> Questa variazione sarebbe, secondo i risultati di Pirani, 14 volte maggiore, in valore assoluto, nel tungsteno che non nel platino.

Fisica. — *Sull'indipendenza della formula di Laplace per la capillarità dalla legge con cui varia la densità nello strato superficiale dei liquidi.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Laplace ha trovato come varia la pressione interna dei liquidi, prodotta dalla coesione, quando varia la forma della superficie, supponendo i liquidi costituiti da materia attraentesi immobile (anche nelle ultime particelle) e continua, e supponendo che la densità varii bruscamente, senza passare pei valori intermedi, da quella dell'interno del liquido a quella, supposta nulla, dell'esterno.

Come trovasi esposto in principio del trattato di van der Waals, *Sulla continuità dello stato liquido e gassoso*, più diffuso e più accessibile delle opere di Laplace, questi ha supposto che l'attrazione reciproca di due volumi  $dv, dv'$  del liquido di densità  $D$ , distanti  $r$ , fosse espressa da  $dv \cdot dv' \cdot D^2 \varphi(r)$ , ossia fosse proporzionale al prodotto delle masse attraentesi e ad una funzione della distanza che diviene nulla se questa è apprezzabile.

Ora poichè molte proprietà dei liquidi hanno condotto a considerarli come costituiti da particelle o molecole isolate attraentesi e dotate di movimento rapidissimo (diverso in grandezza e direzione per le diverse molecole anche della stessa specie) il quale impedisce che esse obbedendo alla attrazione reciproca si riuniscano in una massa continua, ne risulta anzitutto che non è più così evidente che l'attrazione dei due elementi di volume sia proporzionale al prodotto delle masse di essi elementi; difatti al variare della loro densità non solo varieranno in proporzione le masse attraentesi, ma varierà altresì la distanza delle molecole, specialmente quella delle molecole contigue, l'azione delle quali è preponderante. Inoltre se la coesione è dovuta, come par molto probabile, all'attrazione delle cariche elettriche delle molecole variamente orientate, col variare della densità e quindi della distanza media delle molecole potrà prodursi una diversità nell'orientamento medio delle molecole contigue e quindi nell'attrazione reciproca. Può esser, almeno in parte, dovuto a ciò il fatto che la costante  $a$  della formula di van der Waals, la quale moltiplicata pel quadrato della densità rappresenta appunto la pressione dovuta alla coesione, non è che approssimativamente costante, anzi quando la densità raggiunge i valori soliti pei liquidi varia notevolmente.



Inoltre risulta dalla suddetta costituzione dei liquidi, che mentre nell'interno di essi il numero di molecole che attraversano una superficie qualsiasi in un senso è certo uguale al numero di quelle che l'attraversano in senso contrario, nello strato superficiale invece, ogni molecola essendo soggetta da parte delle molecole circostanti a forze la cui risultante è diversa da zero e diretta verso l'interno del liquido, ne segue che supposte inizialmente uguali le densità da entrambi le parti d'una superficie parallela a quella del liquido e contenuta nello strato superficiale, il numero di molecole che attraversano questa superficie dirette verso l'esterno sarà minore di quello delle molecole che l'attraversano dirette verso l'interno del liquido e si produrrà così una diminuzione di densità all'esterno, un aumento all'interno di essa superficie finchè l'effetto di questa differenza non compensi quello della risultante suddetta. La densità del liquido quindi nello strato superficiale andrà decrescendo dall'interno all'esterno (così come nell'atmosfera per effetto della gravità la densità va decrescendo al crescere dell'altitudine). Sebbene la legge colla quale varia questa densità sia ignota pare molto probabile che essa tenda asintoticamente verso la densità del vapore all'esterno e verso la densità del liquido all'interno.

Se s'introducono queste due modificazioni (l'attrazione funzione incognita della densità, la densità variabile) nel processo di calcolo di Laplace s'incontrano delle difficoltà che impediscono di giungere al noto valore  $K + H/R$  per la pressione dell'interno dei liquidi dovuta alla coesione. È noto che Poisson tenendo conto della variazione della densità nello strato superficiale, giunse bensì alla stessa espressione ma con valori essenzialmente diversi delle costanti (cioè  $K$  piccolissimo rispetto ad  $H$ ), ma parecchi fisici hanno dimostrato che il calcolo di Poisson non è completo, e perciò i valori da lui trovati per le costanti non sono ammissibili.

Crede che possa presentare qualche interesse la seguente dimostrazione (che pur non differisce essenzialmente da quella di Laplace) della formula della capillarità, nella quale dimostrazione non si fa alcuna ipotesi nè sull'influenza della densità sull'attrazione di due elementi di massa, nè sulla variazione della densità nello strato superficiale e solo si suppone che la legge con cui varia la densità nell'interno dello strato superficiale non dipenda (nemmeno numericamente) dalla forma della superficie (ossia che ad uguali profondità si abbiano sempre uguali densità), ipotesi che appare molto probabile se si considera che rispetto allo spessore (inapprezzabile) dello strato superficiale, i raggi di curvatura soliti della superficie del liquido possono considerarsi come infinitamente grandi, ossia che per estensioni di superficie dell'ordine di grandezza del suddetto spessore, essa può considerarsi sempre come piana. Più rigoroso sarebbe bensì il dimostrare che ad uguali profondità le variazioni della densità prodotte dalla forma della superficie sono infinitesime d'ordine superiore.

Suppongo dunque che l'attrazione fra due volumi elementari del liquido  $d^3v$  e  $d^3v'$  distanti  $r$  ed aventi rispettivamente la densità  $D$  e  $D'$  sia rappresentata da:

$$d^3v \cdot d^3v' \cdot \varphi(D, D', r).$$

Poichè le molecole si suppongono in movimento, la loro distanza, la forza risultante che ciascuna di esse subisce e la forza con cui s'attirano

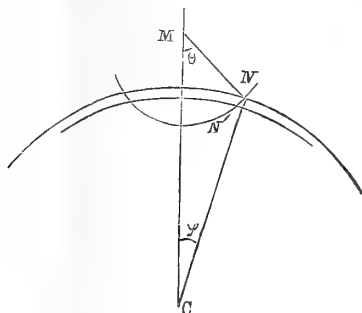


FIG. 1.

due elementi variano continuamente, dovrà quindi intendersi che  $\varphi(D, D', r)$  rappresenti l'attrazione media rispetto al tempo; inoltre sebbene si supponga ignota la forma della funzione rispetto a  $D$  e  $D'$  si dovrà ammettere come evidente che essa aumenti di valore al crescere di  $D$  e  $D'$ . Si potrebbe anche dubitare se la suddetta attrazione sia proporzionale a  $d^3v$  e  $d^3v'$  specialmente quando le dimensioni di questi elementi di volume sono dello stesso ordine di grandezza di  $r$ , ma nel calcolo seguente essendo la densità uniforme in ciascun elemento e costante la distanza  $r$ , tale proporzionalità è ammissibile.

Ciò posto suppongo che la superficie del liquido (l'una o l'altra delle superfici che limitano lo strato superficiale, o la superficie mediana di questo) sia sferica, di raggio  $R$  col centro in  $C$  (fig. 1) e convessa verso l'esterno. Considero un elemento  $M$  di una colonnetta dello strato superficiale, la quale sia a questo perpendicolare, e sia  $d\sigma$  la base,  $dn$  l'altezza,  $D$  la densità di questo elemento, ed  $n$  la sua profondità; considero inoltre uno strato sferico di spessore infinitesimo col centro in  $M$ , compreso fra due superfici di raggi  $r$  ed  $r + dr$  minori della distanza massima dell'azione molecolare ed in questo strato considero un anello determinato da due superfici parallele alla superficie del liquido, distanti  $h$  ed  $h + dh$  da  $M$ , di raggi  $R'$  ed  $R' + dR'$ , pochissimi differenti da  $R$ , situate fra  $M$  e l'interno del liquido; indico con  $D'$  la densità comune a tutti gli elementi di quest'anello.

L'attrazione esercitata da uno di questi ultimi elementi  $d^3v'$  sull'elemento  $M$  di volume  $d\sigma dn$  sarà

$$d\sigma dn d^3v' f(D, D', r)$$

e la risultante dell'attrazione dell'intero anello sull'elemento  $M$  ponendo  $MMC = \theta$ ,  $NCM = \varphi$  sarà:

$$d\sigma dn \Sigma d^3v' f(D, D', r) \cos \theta.$$

Ora:

$$\Sigma d^3v' = d^2v' = 2\pi r \cos(NN', MC) NN' dr = 2\pi r dr \sin \theta \cdot NN'$$

$$NN' = dh / \cos(\pi/2 - (\theta + \varphi)) = dh / \sin \theta,$$

se si trascura  $\varphi$  (che è  $< 2r/R$ ) rispetto a  $\theta$  e quindi risulta

$$d^2v' = 2\pi r dr \cdot dh.$$

Inoltre dal triangolo  $NMC$  si ha:

$$R'^2 = (R' + h)^2 + r^2 - 2(R' + h)r \cos \theta$$

quindi

$$\cos \theta = (2R'h + h^2 + r^2) / 2r(R' + h)$$

ossia trascurando  $h$  rispetto ad  $R'$  si ha

$$\cos \theta = (h + (h^2 + r^2) / 2R') / r$$

e l'attrazione dell'anello suddetto sull'elemento  $M$  diviene:

$$2\pi d\sigma dn dh dr \varphi(D, D', r) [h + (h^2 + r^2) / 2R]$$

e la pressione per unità di superficie che ne deriva sarà:

$$2\pi dr dn dh \varphi(D, D', r) \cdot h + 2\pi dr dn dh \cdot \varphi(D, D', r) \cdot (h^2 + r^2) / 2R.$$

Se invece si considera l'anello situato fra  $M$  e l'esterno del liquido, (essendo ancora convessa la superficie di questo), risulta che la sua densità  $D''$  è minore di  $D'$  e che l'attrazione da esso esercitata sull'elemento  $M$  è diretta verso l'esterno ed il suo volume  $d^2v''$  sarà (fig. 2):

$$d^2v'' = 2\pi r \cos(NN', MC) NN' \cdot dr = 2\pi r dr \sin \theta \cdot NN'$$

quindi sarà:

$$NN' = dh / \cos(\pi/2 - (\theta - \varphi)) = dh / \sin \theta$$

$$d^2v'' = 2\pi r dr \cdot dh.$$

Inoltre dal triangolo NMC s'avrà

$$R^2 = (R - h)^2 + r^2 + 2(R - h)r \cos \theta$$

essendo  $\theta = \pi - \text{NMC}$ , quindi  $\cos \theta = -[-2Rh + h^2 + r^2]/2r(R - h)$   
ossia

$$\cos \theta = (h - (h^2 + r^2)/2R)/r$$

e la pressione negativa che risulta nel liquido dall'attrazione di questo anello sull'elemento M sarà:

$$-2\pi dr dn dh \varphi(D, D', r) \cdot h + 2\pi dr dn dh \varphi(D, D', r) \cdot (h^2 + r^2)/2R$$

e l'attrazione complessiva che risulta dall'attrazione di entrambi, uno più

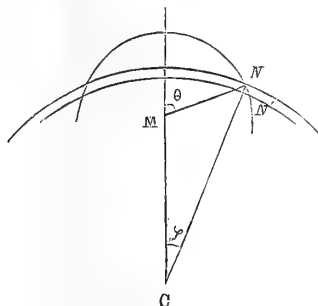


FIG. 2.

interno, l'altro più esterno di M, su di esso elemento M, ponendo per brevità  $\varphi(D, D', r) = \varphi'$  e  $\varphi(D, D'', r) = \varphi''$  sarà:

$$2\pi dr dn dh(\varphi' - \varphi'') \cdot h + 2\pi dr dn dh(\varphi' + \varphi'') \cdot (h^2 + r^2)/2R.$$

Siccome  $\varphi' > \varphi''$  perchè  $D' > D''$  ne risulta che il 1° termine è positivo (ed il secondo altresì) e questa pressione è diretta verso l'interno del liquido.

Se la superficie del liquido fosse concava verso l'esterno si potrebbe ripetere il calcolo precedente supponendo che nelle figure il liquido si trovi in alto, al disopra della sua superficie, le relazioni trovate sussisterebbero, bensì l'anello considerato nella figura 2 sarebbe più interno e quindi più denso di quello considerato nella figura 1, cioè  $D'' > D'$ ,  $\varphi'' > \varphi'$  e l'attrazione esercitata dai due anelli sull'elemento M sarebbe

$$2\pi dr dn dh(\varphi'' - \varphi') \cdot h - 2\pi dr dn dh(\varphi'' + \varphi') \cdot (h^2 + r^2)/2R$$

diretta ancora verso l'interno del liquido.

Ponendo

$$2\pi dr dn dh(\varphi' - \varphi'') \cdot h = dK, \quad 2\pi dr dn dh(\varphi' + \varphi'') (h^2 + r^2) = dH$$

la suddetta pressione diviene

$$dK + dH/2R$$

che vale anche se il liquido ha la superficie concava, purchè si prenda  $R$  negativo. È da notare che:

$$dK/dH = h/(h^2 + r^2)$$

quindi poichè  $h$  ed  $r$  sono quantità piccolissime,  $dK$  è grandissimo rispetto a  $dH$ .

Per ottenere la pressione totale occorrerebbe ora eseguire la triplice integrazione di ciascun termine rispetto ad  $h$ ,  $r$  ed  $n$ , cioè trovare la somma delle infinite attrazioni elementari prima per ogni elemento e per tutti gli anelli che compongono lo strato sferico di raggio  $r$ , quindi per tutti gli strati sferici di raggio crescente da zero al raggio massimo dell'azione molecolare e poi per tutti gli elementi  $M$  dalla colonnetta nello strato superficiale; questa integrazione è certamente impossibile perchè è affatto incognita la forma della funzione  $\varphi$ . Essa d'altronde non è necessaria quando si voglia solo porre tale pressione nella forma oramai classica datale da Lagrange.

Difatti per un qualsiasi ma determinato valore di  $n$ ,  $h$  ed  $r$  i valori di  $dK$  e  $dH$  non variano allorchè varia la curvatura della superficie, quindi neppure la somma degl'infiniti valori di  $dK$  e  $dH$  che si ottengono dando ad  $n$ ,  $h$ ,  $r$  tutti i valori possibili varierà e potrà porsi  $\Sigma dK = K$ ,  $\Sigma dH = H$  e la pressione dovuta alla coesione assumerà la nota forma

$$K + H/2R,$$

dove  $K$  è grandissimo rispetto ad  $H$  e, nè  $K$  nè  $H$  dipendono dalla curvatura della superficie del liquido. Il passaggio dal caso di una superficie sferica a quello di una superficie a doppia curvatura si fa nel modo solito.

**Chimica agraria.** — *Sull'ufficio fisiologico del Magnesio nella pianta verde* <sup>(1)</sup>. Nota di LUIGI BERNARDINI e GIUSEPPE MORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente uno di noi <sup>(2)</sup> ha dimostrato che l'assimilazione dell'acido fosforico è regolata dalle quantità relative di magnesio assorbite dalla pianta per la relazione  $\frac{CaO}{MgO} : P^2O^5$  esistente nell'economia del vegetale e nella Nota, *Sulla composizione chimica dell'embrione del riso*, dopo

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica-Agraria della R. Scuola Sup. d'Agricoltura, Portici.

<sup>(2)</sup> L. Bernardini e A. Siniscalchi, Staz. Agr. Sper. It., 1909, Fasc. IV-VI.

aver portato nuovi dati a sostegno di quell'affermazione ha potuto dare un primo appoggio sperimentale all'ipotesi che il magnesio, fra gli altri uffici, ha anche quello di mobilizzare l'acido fosforico. In quest'ultima Nota veniva posto in rilievo la grande ricchezza in fosforo dell'embrione del riso e veniva dimostrato che in quest'organo la massima parte del fosforo trovasi sotto forma di fitina, e, in base al fatto che nell'embrione del riso di fronte ad un alto contenuto in magnesio si ha una deficienza in calcio, veniva fatto osservare che, data la insufficienza della calce, nell'embrione del riso la fitina, fin'ora ritenuta come un sale calcico-magnesiaco dell'etere esafosforico dell'inosite <sup>(1)</sup> molto verosimilmente deve esservi rappresentata come sale magnesiaco.

La presenza di grandi quantità di fosforo nell'embrione del riso sotto forma di sale magnesiaco dell'etere esafosforico dell'inosite facilmente idrolizzabile per azione enzimatica <sup>(2)</sup> ci portò (Bernardini) a concepire questa sostanza, la fitina, come la forma sotto cui la pianta immagazzinerebbe l'acido fosforico di riserva e dalla quale il fosforo sarebbe mobilizzato sotto forma di fosfato di magnesio. Il magnesio perciò mentre regolerebbe l'assimilazione dell'acido fosforico per la relazione  $\frac{\text{Ca O}}{\text{Mg O}} : \text{P}^2\text{O}^5$  da noi dimostrata (Bernardini e Siniscalchi) avrebbe anche l'ufficio di mobilizzare l'acido fosforico dai luoghi di riserva ai luoghi di utilizzazione.

Poichè il fosfato di magnesio (fosfato secondario) è facilmente idrolizzabile, in fisiologia vegetale era stata emessa l'ipotesi che il trasporto dell'acido fosforico avvenisse per opera del magnesio, ma quest'ipotesi fino ad oggi non aveva mai potuto avere il suffragio di un dato sperimentale, e siccome d'altra parte le conclusioni dedotte dalle ricerche sulla composizione chimica dell'embrione del riso non danno che una dimostrazione indiretta di questa ipotesi, noi abbiamo cercato di darne una dimostrazione sperimentale diretta. A questo scopo abbiamo seguito nel seme di frumento germinante all'oscurità e alla luce in assenza di sostanze nutritive l'evoluzione del fosforo organico e inorganico e quello del magnesio in combinazione salina fosfo-organica e minerale.

Il seme fu fatto germinare su pura sabbia di quarzo umida per acqua distillata e il periodo germinativo all'oscurità è stato diviso in 4 stadii: ciascuno stadio fu caratterizzato dalla lunghezza raggiunta dal germoglio e cioè: il 1° semi con germogli di circa mm. 3, il 2° semi con germogli di circa mm. 10, il 3° semi con germogli di circa mm. 40 ed il 4° con ger-

<sup>(1)</sup> Vedi a questo proposito e per la letteratura la Nota di L. Bernardini, *Sulla composizione chimica dell'embrione del riso*. Stesso fascicolo.

<sup>(2)</sup> Susuki, Yoshimura e Takaishi, Bull. of the Coll. Agric., Tokio, vol. VII.

mogli di circa mm. 100. Nella germinazione alla luce il periodo germinativo è stato invece distinto in tre stadii e la caratterizzazione di ciascuno di questi è stata basata sulla presenza della clorofilla nel germoglio: il 1° stadio è dato da semi con germogli eziolati di mm. 3 circa (identico perciò al 1° stadio del periodo germinativo all'oscurità), il 2° da semi con germogli nei quali comincia ad apparire la clorofilla, di circa mm. 10 di lunghezza, il 3° da semi con germogli completamente verdi, di circa mm. 40 di lunghezza.

Nelle ricerche per ogni stadio furono impiegati 500 semi e in questi fu determinato il fosforo dei fosfatidi (solubile in etere e in alcool) e quello solubile in HCl all'1%, dopo l'esaurimento del materiale con etere ed alcool assoluto e bollente, in questo liquido fu inoltre determinato il fosforo fitinico e il magnesio. In altri 500 semi fu poi determinato il magnesio solubile in acqua. Il procedimento seguito per la determinazione delle sostanze fosforate è quello esposto nella Nota: *Sulla composizione chimica dell'embrione del riso*, il magnesio è stato determinato nella cenere ottenuta portando a secco i liquidi e incenerendo il residuo.

Nelle tabelle seguenti riportiamo i risultati ottenuti: i risultati sono riferiti a 1000 semi anzichè ad un'unità di peso; 1° perchè ci sembra più logico riferirli ad unità fisiologiche, 2° e principalmente perchè solo in questo modo è possibile paragonare fra loro i risultati forniti dai diversi periodi del processo germinativo. È noto infatti che nella germinazione all'oscurità e anche nei primi periodi della germinazione alla luce si ha perdita di sostanza per ossidazioni intramolecolari: il riferire i risultati alla sostanza contenuta nei semi germoglianti porta perciò a numeri che non rappresentano il vero andamento del fenomeno mentre d'altra parte l'uniformità del peso dei granelli di frumento, anche se non selezionati con molta cura, rende possibile il confronto.

TABELLA I. — *Seme non germinato.*

P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	In 1000 semi	Mg O	In 1000 semi
Totale . . . . .	0,6060	Totale . . . . .	0,1220
Fosfatidica . . . . .	0,0192	Solubile in HCl all'1% . . . . .	0,1200
Solubile in HCl all'1% . . . . .	0,5120	Solubile in H <sup>2</sup> O . . . . .	0,0120
Fitinica . . . . .	0,4160		

TABELLA II. — *Seme germogliante all'oscurità.*

PERIODO GERMINATIVO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 1000 semi			% di P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> fitinica rispetto P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solub. HCl 1°/o	Mg O in 1000 semi		% di Mg O solub. in H <sub>2</sub> O rispetto MgO solub. HCl 1°/o
	Fosfati- dica	Solub. in HCl all'1°/o			Solubile HCl all'1°/o	Solubile in H <sub>2</sub> O	
		Totale	Fitinica				
Senza germinare.	gr. 0,0192	gr. 0,5120	gr. 0,4160	76,20	gr. 0,1200	gr. 0,0120	10,00
1° Stadio. . . . .	0,0138	0,5120	0,3072	56,10	0,1216	0,0824	67,70
2° Stadio. . . . .	tracce	0,4600	0,1228	26,60	0,1130	0,1000	89,10
3° Stadio. . . . .	"	0,4224	0,0460	10,80	0,1040	0,0960	91,70
4° Stadio. . . . .	—	0,4226	tracce	—	0,0940	0,0868	92,30

TABELLA III. — *Seme germogliante alla luce.*

PERIODO GERMINATIVO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 1000 semi		Mg O in 1000 semi Solubile in H <sub>2</sub> O
	Fosfatidica	Solub. in HCl all'1°/o	
Senza germinare.	gr. 0,0192	gr. 0,5120	gr. 0,0120
1° Stadio. . . . .	0,0138	0,5120	0,0824
2° Stadio. . . . .	0,0320	0,2368	0,0520
3° Stadio. . . . .	0,0550	0,2680	0,0288

Dall'esame delle cifre riportate risultano i seguenti dati di fatto:

1°. Nella germinazione all'oscurità il fosforo dei fosfatidi e quello della fitina va continuamente diminuendo; la demolizione della fitina segue l'andamento caratteristico delle scissioni idrolitiche enzimatiche. Nelle stesse condizioni il fosforo solubile in HCl all'1°/o si mantiene relativamente costante al pari del magnesio solubile nello stesso reattivo; il magnesio solubile in acqua invece segue un andamento caratteristico: va aumentando mano mano che la fitina è demolita.

2°. Nella germinazione alla luce il fosforo dei fosfatidi tende ad aumentare coll'apparire della clorofilla, come già fu da noi dimostrato (1), quello della fitina nelle stesse condizioni non aumenta. Il magnesio solubile in acqua segue una curva costituita da un ramo ascendente e da uno di-

(1) L. Bernardini e G. Chiarulli, Staz. Agr. Sper. It., 1909, Fasc. I-II.



scendente: aumenta nei primi periodi del processo germinativo ma comincia a diminuire coll'apparire della clorofilla.

Dai fatti osservati derivano le seguenti conclusioni:

Nel seme di frumento durante il processo germinativo in assenza di sostanze nutritive e della fotosintesi la fitina viene demolita completamente, e poichè il fosforo fitinico rappresenta i due terzi del fosforo totale, il 67%, devesi ammettere che il fosforo di riserva sia contenuto nel seme sotto forma di fitina (<sup>1</sup>). È vero che nelle stesse condizioni anche il fosforo dei fosfatidi va diminuendo fino a scomparire ma, a parte che il fosforo fosfatidico rappresenta solo una piccolissima frazione del fosforo totale, lo 0,03%, se la neoformazione di fosforo fosfatidico che si osserva nella germinazione alla luce in presenza della clorofilla, può far dubitare se i fosfatidi sieno da considerarsi come possibili riserve di fosforo, lecitinico ad esempio (vedi a questo proposito L. Bernardini e G. Chiarulli. loc. cit.), nel caso della fitina non possono sussistere dubbi od incertezze poichè il fosforo fitinico non aumenta alla luce quando incomincia e s'intensifica il lavoro clorofillico. Si potrebbe muovere l'obbiezione che nella germinazione alla luce non si è dosato il fosforo fitinico, ma ciò era superfluo poichè, essendo la fitina solubile in HCl all'1%, trovando che nella germinazione alla luce il fosforo solubile in questo reattivo non aumenta, anche ammettendo che tutto questo fosforo sia fitinico, resta il fatto ch'esso non aumenta.

Parallelamente alla demolizione della fitina si ha un aumento di magnesio solubile in acqua: ora, benchè per difficoltà tecniche ed analitiche non ci è stato possibile determinare direttamente il fosfato magnesiaco, dimostreremo che l'aumento del magnesio solubile in acqua mano mano che la fitina è demolita deve essere attribuito alla formazione di fosfato di magnesio. Difatti nella germinazione all'oscurità si ha che mentre il fosforo solubile in HCl all'1% si mantiene relativamente costante quello fitinico va diminuendo fino a scomparire e così mentre il magnesio solubile in HCl all'1% si mantiene relativamente costante quello solubile in acqua va aumentando fino a raggiungere la quasi totalità di quello solubile in HCl all'1%: ora, poichè la fitina è insolubile in acqua ma solubile in HCl all'1%, il fosforo solubile in questo reattivo comprenderà quello della fitina e quello dei fosfati inorganici e parimenti il magnesio solubile in HCl all'1% comprenderà quello che salifica la fitina e quello dei fosfati minerali, l'aumento del magnesio solubile in acqua che si osserva avvenire col progredire della demolizione della fitina non può essere spiegato quindi se non ammettendo che la demolizione della fitina dia luogo a formazione di fosfato di magnesio ed inosite. L'inosite infatti, come fu già osservato da M. Soave (<sup>2</sup>),

(<sup>1</sup>) Posternak C. R. (1903) trova che la fitina è largamente rappresentata in tutti gli organi dove si accumulano sostanze di riserva come semi, bulbi, rizomi ecc.

(<sup>2</sup>) M. Soave, R. Acc. Agricolt. di Torino, vol. XLIX, 1906.

che non è contenuta allo stato libero nel seme in riposo, compare nel seme in germinazione.

La demolizione della fitina nel processo germinativo dei semi avviene quindi per un processo idrolitico che saponifica il sale dell'etere esafosforico dell'inosite in fosfato di magnesio ed inosite, restando così dimostrato che effettivamente esiste nella pianta accanto alla fitina il suo enzima, la « fitasi », capace di saponificarla, enzima che già Susuki, Yoshimura e Takaishi <sup>(1)</sup> avrebbero trovato nella pula di riso.

Ciò porta necessariamente a considerare la « fitina » contenuta nel seme di frumento come un sale magnesiaco dell'etere esafosforico dell'inosite ed infatti, come già facemmo osservare per l'embrione del riso, nel seme di frumento mentre è contenuta la quantità di magnesio necessaria a salificare l'etere esafosforico dell'inosite quivi presente, manca la quantità di calcio necessaria a salificare quest'etere a sale calcico-magnesiaco: 1000 semi di frumento contengono gr. 0,4160 di  $P^2O^5$  fitinica, gr. 0,1220 di MgO e gr. 0,0712 di CaO, ora per salificare a sale doppio di calcio e di magnesio gr. 0,4160 di  $P^2O^5$  fitinica occorrono gr. 0,1171 di MgO e gr. 0,1640 di CaO.

Resta dunque dimostrato che l'acido fosforico di riserva contenuto nel seme sotto forma di fitina nella germinazione è mobilizzato sotto forma di fosfato di magnesio per un processo enzimatico che scinde, idrolizza la fitina in inosite e fosfato di magnesio.

La dimostrazione fornita che il trasporto dell'acido fosforico dai luoghi di riserva ai luoghi di utilizzazione avviene sotto forma di fosfato di magnesio, messa in relazione con le ben note ricerche del Willstätter sulla costituzione chimica della clorofilla, pone in luce quale importante ufficio abbia il magnesio nell'economia della pianta verde: il magnesio mobilizza l'acido fosforico dai luoghi di riserva ai luoghi di utilizzazione dove l'acido fosforico è utilizzato per la sintesi dei nucleoproteidi e in genere delle sostanze organiche fosforate plastiche, costitutive della cellula, nel mentre che il magnesio viene utilizzato per la costruzione della molecola della clorofilla. Difatti il fosfato di magnesio che si forma a spese della fitina nei primi periodi del processo germinativo (vedi tab. III) comincia a scomparire col l'apparire della clorofilla nel germoglio e sempre più quanto più il germoglio invertisce.

(1) Loc. cit.

Chimica. — *Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici. Scomposizione pirogenica dei derivati del dipirrilmetano.* Nota di U. COLACICCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatice.* Nota di U. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

A. Quartaroli ha testè segnalato, su questi stessi Rendiconti <sup>(1)</sup>, un errore in cui sono incidentalmente incorso, in alcune mie recenti ricerche <sup>(2)</sup>, indicando come *citrato diammonico* il prodotto ottenuto saturando con ammoniaca una soluzione acquosa di acido citrico, sino a neutralità. Non mi dissimulo la gravità dell'errore, pure notando che il prodotto era assai bene caratterizzato dal modo onde era ottenuto, sì da togliere ogni possibilità di equivoco; di esso mi sarei, d'altra parte, indubbiamente accorto nella continuazione delle ricerche, tuttora in corso. Nè l'errore affetta, nemmeno in minimo grado, i risultati ottenuti nella ricerca, poichè lo stesso prodotto — che risponde effettivamente agli scopi applicativi, onde la ricerca ha preso le mosse — venne usato in tutte le ricerche messe a confronto. Da questo punto di vista, l'errore diventa quindi puramente *nominale*.

Gli intensi fenomeni idrolitici da me riscontrati, vanno evidentemente ascritti al *citrato triammonico*, e l'induzione da me tratta trova la sua origine e la sua ragion d'essere nell'errore ora ricordato.

Non scorgo invece relazione alcuna tra i fatti in discussione e la distinzione, cui mi richiama il Quartaroli, fra *sali doppi* e *sali complessi*, dato che le ricerche sull'argomento non sono ancora uscite dal campo dell'equilibrio omogeneo; il Barillé, ponendo, d'altra parte, le sue induzioni a contrasto con quelle di Grupe e Tollens, assume chiaramente, pur senza farne espressa menzione, l'esistenza di ioni complessi citrofosfatici in soluzione acquosa.

Come nella mia Nota precedente, intendo ora astenermi rigorosamente da ogni induzione prematura sull'esistenza o meno di ioni complessi citrofosfatici, nelle soluzioni considerate; il problema è di dominio sperimentale, e sarebbe vano precorrere arbitrariamente i risultati delle ricerche, che sono in corso. Credo utile affermare peraltro, di fronte ai dubbî che la Nota del

<sup>(1)</sup> Vol. 21, I, pag. 130 (1912).

<sup>(2)</sup> Ved. questi Rendiconti, vol. 20, I, 818 (1911).

Quartaroli potrebbe destare a mio riguardo, che nelle mie ricerche non sono stato guidato da prevenzione alcuna, contro l'una o l'altra delle tesi in discussione; così mi è doveroso esprimere schiettamente il mio dubbio — che i chimici organici non esiteranno del resto a dividere — sulla possibilità di attribuire agli ioni complessi citrofosfatici, assunti dal Quartaroli nelle soluzioni acquose, la costituzione loro assegnata dall'A. nel suo più recente lavoro sull'argomento <sup>(1)</sup>.

Chimica tecnologica. — *Ricerche intorno all'olio di olivo* <sup>(2)</sup>.  
Nota di G. SANI, presentata dal Socio G. KOERNER.

La prima parte delle esperienze, i cui risultati ho l'onore di presentare a codesta illustre Accademia, venne eseguita da oltre dodici anni, e se non ho creduto di pubblicarla prima, fu solo nella speranza di potere estendere le mie ricerche di laboratorio e soprattutto di portarle su basi industriali, ma purtroppo mi mancarono i mezzi necessari allo scopo e non ho probabilità di averne in un avvenire prossimo, sicchè non stimerei ragionevole un ulteriore ritardo, tanto più che l'argomento della presente Nota è di attualità.

L'olio d'olivo trae seco, uscendo dai tessuti in cui si contiene, per la pressione alla quale sono sottoposti la polpa del frutto ed il seme, una quantità grande di materiali, alcuni dei quali, per il loro prolungato contatto, possono influire in senso assai dannoso sia per le qualità organolettiche dell'olio stesso, sia perchè possono indurre talune modificazioni assai profonde nella sua composizione.

Questi diversi materiali, dannosi alla buona conservazione dell'olio di olivo si separano malagevolmente per la ragione molto semplice che vi è poca differenza fra la loro densità e quella del liquido in cui sono sospesi, e talora la defecazione completa richiede qualche mese, con danno manifesto alla qualità del materiale. Ora io ho pensato che se fosse possibile di aumentare la differenza fra la densità dell'olio di olivo ed i materiali che all'atto della sua preparazione ne costituiscono l'impurità, ne sarebbe facile una pronta separazione con un mezzo meccanico. Molte sono le sostanze che a tale scopo potrebbero servire purchè rispondessero alle condizioni di essere molto solubili e anche facilmente diffusibili attraverso membrane, perchè buona parte dei materiali inquinanti dell'olio greggio sono detriti di tessuti: però era necessario tenere presente il fatto che l'olio d'olivo è principalmente destinato alla alimentazione umana, sicchè io diedi la preferenza al sale di

<sup>(1)</sup> *Le staz. agr. sper. ital.*, 1910, 43, 552.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria del R. Istituto superiore agrario di Perugia.

cucina (cloruro di sodio) e trattai l'olio appena uscito dal torchio con soluzione satura di cloruro di sodio, agitando in modo da portare bene i due liquidi a contatto e dopo qualche tempo sottoposi la miscela a centrifugazione, con una scrematrice Corona, modello piccolissimo. Ebbi immediatamente separato olio limpidissimo ed anche meno colorito di quello che non siano normalmente gli olii di questa regione, destando così la meraviglia del sig. Giulio Broggi, che funzionava da mio assistente, e del personale presente alla esperienza, tutti appartenenti a regioni oleifere ed avezzi ad aspettare dei mesi prima di poter usare olio nuovo.

Le conoscenze della chimica e della zimologia moderne spiegano facilmente l'importanza di una immediata defecazione dell'olio di olivo uscente dai torchi.

Mi riservo di tornare sull'argomento e studiare quale sia la concentrazione più opportuna della soluzione salina, quale la temperatura più conveniente ecc. ecc.

D'altra parte, avendo ripetutamente avuto occasione di analizzare olii genuini d'olivo, ho potuto constatare che talora l'acidità libera assume proporzioni assai rilevanti e che quasi sempre negli olii umbri sorpassa i limiti normalmente trovati nei buoni olii d'olivo. Questi agricoltori dicono che i loro olii sono grassi e la colpa è un poco loro, molto dei mugnai, in parte delle condizioni di raccolta e di conservazione delle olive, le esperienze che seguono, io spero saranno dimostrazione convincente delle mie affermazioni, mentre potranno consigliare pratiche destinate ad evitare i danni lamentati.

È indubbio che la scissione dei gliceridi costituisce la prima fase dello irrancidimento dei grassi; ora, il prolungato contatto di enzimi lipolitici, in medio ricco d'acqua, a temperatura relativamente elevata, costituisce la sola causa dello inacidimento degli olii — ma bisogna tenere presente che le suddette condizioni principiano a verificarsi al momento della completa maturanza delle olive e continuano e si esaltano durante la raccolta — il trasporto delle olive dal campo al magazzino, la loro conservazione, la loro molitura. Sopra tutte queste diverse fasi è necessario si porti l'attenzione dei produttori di olio se si vuole, almeno in parte, menomare il danno di avere olii ricchi di acidi.

L'acidità degli olii è tanto maggiore quanto più è grande il tempo interposto fra la raccolta delle olive ed il momento della loro lavorazione per ottenerne l'olio; e tanto più è prolungato il periodo di contatto dell'olio con la pasta, tanto maggiore è la temperatura raggiunta nella molitura e nello impastamento della massa da sottoporsi a pressione, — tanto più lungo è il tempo in cui l'olio resta insieme ai materiali coi quali è accompagnato al momento della sua preparazione.

Ecco alcuni dati analitici sopra olii di olivo umbri che discuterò in appresso:

Provenienza	Anno	Numero di acidità mmg. di KOH per gr. d'olio
1. S. Martino in Campo. . . . .	1910	2,55
2. Fontignano . . . . .	1911	2,735
3. Montefalco . . . . .	1910	2,40
4. Id. . . . .	1911	2,155
5. Id. . . . .	1911	9,02
6. Lacugnano . . . . .	1911	10,13
7. S. Enea . . . . .	1911	10,63
8. Casalina . . . . .	1910	4,25
9. Id. . . . .	1911	3,29
10. Id. . . . .	1911	3,55
11. S. Valentino . . . . .	1910	8,54
12. Id. . . . .	1911	5,24

Come ben si vede il numero di acidità in alcuni di questi pochi campioni raggiunge talora un'elevatezza saliente, i primi quattro sono olii di qualità superiore pel paese, ottenuti dalla spremitura della polpa; pei numeri cinque, sei, sette mi risulta che le olive vennero conservate in magazzino per circa quaranta giorni prima di essere molite, i campioni d'olio di Casalina vennero separati per sifonamento delle acque di vegetazione appena spremuti in tutti l'acidità libera è soverchia.

Ho potuto avere due campioni d'olio di olivo preparati il 1° febbraio di questo anno a Casalina durante il corso pratico di oleificio fatto ai nostri studenti. Ecco i dati analitici:

	Numero di acidità
Olio di prima qualità 1912 . . . . .	25,83
Olio di seconda qualità 1912 . . . . .	25,77

La conservazione delle olive venne fatta coi soliti metodi, ma come si vede la lipolisi fu assai profonda; e le olive furono proprio della stessa qualità di quelle che fornirono gli olii dei numeri nove e dieci.

Con olive conservate per seme nel nostro Istituto ho preparato separatamente il 29 febbraio, in Laboratorio, olio dalla polpa e olio dal seme per vedere se la lipolisi fosse diversa o no ed ebbi questi risultati:

	Numero di acidità
Olio di polpa appena preparato . . . . .	66,72
" " dopo 24 ore di contatto con le acque di vegetazione a 20° . . . . .	76,78
Olio dei semi appena estratto con etere . . . . .	7,05
" " schiacciati e lasciati in pasta per due giorni . . . . .	8,80

La lipolisi dei gliceridi costituenti l'olio d'olivo è di gran lunga più attiva nella polpa che non nel seme racchiuso nel nocciuolo, certo per la presenza di maggiore quantità d'acqua; nei semi liberati dallo spermoderma e schiacciati in pasta essa procede poi rapidamente.

I pochi dati sovraesposti e le considerazioni fatte bastano a porre in rilievo la necessità di provvedere a migliorare i mezzi di preparazione dell'olio e quelli di conservazione delle olive.

Per questo ultimo argomento espongo il risultato di una mia modesta esperienza che potrà, credo, portare a qualche utile risultato. Durante l'ultima raccolta di olive e precisamente il 17 novembre p. p. ho prelevato una certa quantità di frutti sani e maturi ponendone una parte in una ghiacciaia, dell'altra porzione rimasta ho preparato olio con piccola quantità il giorno 18 di detto mese e ne ho determinato l'acidità ottenendo mmg. 1,02 di KOH per grammo, poi su altra porzione conservata in ambiente non riscaldato, ho nuovamente preparato olio il 15 dicembre, che ha presentato un numero di acidità pari a 9,2; altra preparazione di olio ho fatto il 15 gennaio con numero di acidità pari a 21,32. Finalmente il 10 febbraio ho determinato l'acidità nell'olio preparato da una quarta porzione ottenendo 32,05 come numero di acidità, le olive furono tenute in luogo sano ed areato.

Negli stessi giorni ho sempre prelevato campioni delle olive conservate in ghiacciaia ed ho constatato ognora che l'olio da esse preparato forniva numeri di acidità oscillanti fra 1 e 1,5. Sicchè il freddo arresta l'attività degli enzimi lipolitici contenuti nel frutto delle olive, intorno alla portata economica della cosa non posso ora giudicare.

Olive essiccate rapidamente, appena raccolte e conservate per tre mesi e mezzo in luogo asciutto, hanno fornito olio ottimo per profumo, per sapore, che ha dato un numero di acidità di 1,32 il che comprova che in assenza d'acqua la lipolisi non si verifica. In una prossima Nota riferirò sul rapporto per cui sono rappresentati i diversi acidi che costituiscono l'acidità libera degli olii d'olivo.

**Embriologia.** — *Di alcune particolarità embriologiche in Poinsettia pulcherrima* R. Gr. Nota della sig.<sup>na</sup> G. DONATI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

## PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA comunica che, in seguito ad invito della Società Reale di Londra, l'Accademia dei Lincei si fece rappresentare ai funerali di lord LISTER a Londra, dai Soci stranieri Sir ARCHIBALD GEIKIE e Sir JOSEPH LARMOR.

Il Presidente BLASERNA annuncia alla Classe che alla seduta sono presenti il comm. CORRADO RICCI direttore delle Antichità e Belle arti, il prof. POSSENTI R. Ispettore degli Scavi per l'Umbria, e il marchese CITTADINI-CESI. Il prof. POSSENTI, nel presentare la maschera in cera del principe FEDERICO CESI fondatore dell'Accademia dei Lincei, maschera da lui lungamente ricercata e felicemente scoperta in una chiesa di Acquasparta, legge una Relazione riguardante la scoperta suddetta, sulla quale porge interessanti particolari che ne assicurano la autenticità. Presenta anche una bellissima medaglia, di proprietà della famiglia Cesi, che porta il ritratto del principe Federico Cesi, i cui sembianti corrispondono a quelli della maschera.

In seguito alla speranza espressa dal prof. Possenti che la maschera resti quale prezioso cimelio in custodia perenne dell'Accademia, e dopo le dichiarazioni del comm. Corrado Ricci che è ben lieto di adoperarsi presso il Governo perchè ciò avvenga, il Presidente, a nome dell'Accademia, si compiace col prof. Possenti della sua importante scoperta, lo ringrazia per la interessantissima sua comunicazione, e, sicuro che l'opera del comm. Ricci approderà a buon fine, dichiara che l'Accademia collocherà in posto onorevole la preziosa memoria del suo grande Fondatore.

La Relazione del prof. Possenti sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

## PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH, presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci PIROTTA e BERLESE, dell'ing. MELI, e dei professori SALVADORI e DE TONI. Fa inoltre menzione dei primi due volumi, pubblicati dalla Società elvetica di scienze naturali, delle « *Opera omnia* » di LEONARDO EULERO, e del volume dei signori PRYM e ROST: *Teoria delle funzioni di Prym di primo ordine, in relazione alle scoperte di Riemann.*



Il Socio Foà fa omaggio del volume contenente gli *Atti del 1° Congresso internazionale dei Patologi*, tenutosi a Torino nell'ottobre del 1911, e ne discorre.

L'Accademico Segretario MILLOSEVICH presenta la pubblicazione del prof. EREDIA intitolata: *Climatologia di Tripoli e Bengasi*, riassumendo notizie e dati contenuti nella pubblicazione stessa.

E. M.

## OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

*presentata nella seduta del 4 febbraio 1912.*

- ANGELITTI PH. — De principio medii arithmetici. (Abdruck aus den « Astr. Nachr. » Bd. 185). Panormi, 1910. 8°.
- ANGELITTI PH. — Le distanze dalla terra agli astri. (« Calendario Astronomico-commerciale di Palermo, 1911 »). Palermo, 1911. 8°.
- ARMELLINI G. — Il problema dei due corpi nell'ipotesi di masse variabili. (Estr. dai « Rend. R. Acc. dei Lincei, Cl. sc. fis. », vol. XX). Roma, 1911. 8°.
- BUSC H. A. — Rhoeadales i Sarraceniales Florui Kaukasa. Jurev, 1904-1910. 8°.
- COLLARD A. — Catalogue alphabétique des livres, brochures et cartes. (Bibliot. de l'Observat. R. de Belgique à Uccle.). Bruxelles, 1910.
- GERBAULT ED.-L. — Observations sur quelques pélories de la Violette. (Estr. du « Bulletin de la Soc. Linnéenne de Normandie » 6° ser., 3° vol.). Caen, 1911. 8°.
- GREENHILL G. — The Attraction of a Homogeneous Spherical Segment. (Repr. from « American Journal of Mathematics », vol. XXXIII, 4). London, 1910. 4°.
- ISSEL A. — Cenni intorno ai littorali italiani considerati dal punto di vista geologico. (Estr. da « Prefazione al Portolano delle Coste d'Italia », s. l. nec d.
- ISSEL A. — L'evoluzione delle rive marine in Liguria. (Estr. dal « Bollett. della Soc. Geogr. Ital. » fasc. IX). Roma, 1911. 8°.
- ISSEL A. — Le misure di gravità e il presagio dei parossismi vulcanici. (Estr. dalla Riv. Ligure di Sc. lett. ed arti, 1910). Genova, 1910. 8°.
- ISSEL A. — Origine e conseguenze delle frane. (Estr. dalla Riv. mensile di Sc. Nat., « Natura » vol. I). Pavia, 1910. 8°.
- LABOZZETTA B. — Determinazione coi dati di un solo osservatorio dell'azimut del luogo della superficie terrestre dove s'ebbe il principio di un moto sismico. Mileto, 1911. f. v.
- LOVISATO D. — Note di paleontologia miocenica della Sardegna. Specie nuove di Clypeaster e di Amphiope. (Estr. dalla « Palaeontographia Italica », vol. XVII). Pisa, 1911. 4°.
- MARIÉ G. — Dénivellations de la vie et oscillations des véhicules de Chemins de fer. Complément théoriques. Études diverses. (Estr. des « Annales des mines », an. 1911). Paris, 1911. 8°.
- MARIÉ G. — Limites des flexibilité des ressorts et limites de vitesse du matériel des chemins de fer. (Estr. des « Mém. de la Soc. des Ingénieurs Civils de France », 1911). Paris, 1911. 4°.
- MASSINI L. — Reazione di A. Wassermann e suo valore in semeiologia clinica. Studio critico e sperimentale. Genova, 1911.
- Memorial volume of scientific Papers. (University of Saint Andrews five hundredth Anniversary). Edinburgh, 1911. 8°.
- MIRINNY L. — Pantosynthèse. Note sur les radiations. Paris, 1911. 8°.
- Onoranze alla memoria di Michele Stefano De Rossi in Rocca di Papa; 30 agosto 1910. (Società Sismologica Italiana). Modena, 1911. 8°.
- ORTH JOH. — Bericht über das Leichenhaus des Charité-Krankenhauses für das Jahr 1910. (Sonder-Abdr. aus den « Charité-Annalen ». XXXV, Jahrg.) Berlin, 1911. 8°.
- ORTH G. — Diagnostica anatomo-patologica. Torino, 1911. 8°.

PARONA C. F. — Giorgio Spezia. (Estr. dall' « Annuario della R. Università di Torino », an. 1911-1912). Torino, 1911. 8°.

PARROZZANI A. — Di taluni ibridi naturali degli agrumi. (Estr. dagli « Annali della R. Staz. di Agrumicoltura e frutticoltura », vol. I). Acireale, 1911, 8°.

SALMOJRAGHI FR. — Saggi di fondo di mare raccolti dal R. Piroscapo « Washington » nella Campagna idrografica del 1882. Nota 2<sup>a</sup> postuma. (Estr. dai « Rend. del R. Ist. Lomb. di sc. lett. ed arti », vol. XLIV). Milano, 1911, 8°.

SAVASTANO L. — Di taluni ibridi naturali degli agrumi. (Estr. dagli « Ann. della R. Staz. di Agrumicoltura e frutticoltura », vol. I). Acireale, 1911. 8°.

SPEKTORSKIJ E. — Problema soxialennoj fiziki b XVII stoljetii. Tom xerveij. Novoe mirovoxxrjenie i novaia teoria nauki. Vaxava, 1910. 8°.

TARAMELLI T. — Il nubifragio Valtellinese dello scorso agosto. (Estr. dai « Rend. del R. Ist. Lomb. », vol. XLIV). Milano, 1911. 8°.

VENTURI AD. — Quarta campagna gravimetrica in Sicilia nel 1906. (Estr. dai « Rend. d. R. Accad. dei Lincei », Cl. sc. fis., vol. XVIII). Roma. 1909. 8°.

*Seduta del 3 marzo 1912.*

DE BLASIO A. — Contributo allo studio della Mammalogia fossile dell'Italia meridionale. Napoli, 1911. 8°.

DE BLASIO A. — Intorno all'officina litica di Sora. Napoli, 1912. 8°.

DE TONI G. B. — Edoardo Bornet (1828-1911). (Estr. dalla « Nuova Notarisia », XXIII, 1912). Padova, 1912. 8°.

EREDIA F. — Tripolitania e Cirenaica, climatologia di Tripoli e Bengasi. Studio, con prefazione di Luigi Palazzo. (Minist. affari esteri). Roma, 1912. 8°.

Encyclopaedia Britannica (the) a Dictionary of arts, sciences, literature and general information. Eleventh Edition, vol. I-XXIX. Cambridge, 1911. 4°.

EULERI LEONH. — Opera omnia. Series I, vol. I; Series III, vol. III. Lipsiae, 1911.

GIUFFRIDA RUGGERI V. — L'uomo come specie collettiva. Discorso. Napoli, 1912. 8°.

LORIA A. — La synthèse économique; étude sur les lois du revenu. Version française de Camille Monnet. Paris, 1911. 8°.

MELI R. — Notizie di una zanna e di altri resti elefantini fossili descritti da

Giambattista Passeri nel 1759, oggi conservati nella Biblioteca Oliveriana di Pesaro. (Estr. dal « Bollett. della Società Geologica Ital. », vol. XXX). Roma, 1911. 8°.

NIJLAND A. A. — De Kometen 1911 C, F. en G. Utrecht, 1911. 8°.

PELLAT S. — Notice bibliographique sur les travaux de Henri Pellat. Paris, s. d. 8°.

PIROTTA R. — Hanno le piante organi dei sensi? (Estr. dagli « Atti della Soc. Ital. per il progresso delle scienze », 1911). Roma, 1912. 8°.

PRYM F. — Theorie der Prym'schen Funktionen erster Ordnung im Anschluss an die Schöpfungen Riemann's. Leipzig, 1911. 4°.

ROST G. — Theorie der Prym'schen Funktionen erster Ordnung im Anschluss an die Schöpfungen Riemann's. Leipzig, 1911. 4°.

SALVADORI R. — Elementi di Chimica generale, inorganica-organica. III edizione. Firenze, 1912. 8°.

ZAPALOWICZ H. — Conspectus florae Galliciae criticus, vol. III. W. Krakowie, 1911. 8°.



## 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-XXI. (1892-1912). 1<sup>o</sup> Sem. Fasc. 5.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XX (1892-1911). Fasc. 5<sup>o</sup>-6<sup>o</sup>.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VIII. Fasc. 24<sup>o</sup>.  
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.<sup>o</sup> — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 3 marzo 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

<i>Bianchi</i> . Sul gruppo automorfo delle forme ternarie quadratiche suscettibili di rappresentare lo zero . . . . .	Pag. 305
<i>Id.</i> Sulle superficie minime cerchiata di Riemann (*) . . . . .	" 315
<i>Nasini e Porlezza</i> . Ricerche sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione. . . . .	" 316
<i>Bassani e Misuri</i> . Sopra un delphinorinco del calcare miocenico di Lecce ( <i>Ziphiodelphis Abeli Dal Piaz</i> ) (**). . . . .	" 325
<i>Fubini</i> . Sulle equazioni integrali di terza specie di Émile Picard (pres. dal Socio <i>Segre</i> ) . . . . .	" "
<i>Orlando</i> . Sull'integrabilità delle funzioni di due variabili (pres. dal corrisp. <i>Di Legge</i> ) . . . . .	" 330
<i>Tonelli</i> . Sulle orbite periodiche (pres. dal Socio <i>Pincherle</i> ) . . . . .	" 332
<i>Armellini</i> . Determinazione matematica dello schiacciamento polare di Giove (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> ). . . . .	" 334
<i>Amoroso</i> . Contributo alla teoria matematica della dinamica economica (pres. dal corrisp. <i>Pantalone</i> ). . . . .	" 341
<i>Colonnetti</i> . Sul principio di reciprocità (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> ) (*). . . . .	" 346
<i>Corbino</i> . Sul calore specifico del tungsteno a temperature elevate (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> ) . . . . .	" "
<i>Guglielmo</i> . Sull'indipendenza della formula di Laplace per la capillarità dalla legge con cui varia la densità nello strato superficiale dei liquidi (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> ) . . . . .	" 352
<i>Bernardini e Morelli</i> . Sull'ufficio fisiologico del Magnesio nella pianta verde (pres. dal Socio <i>Paterno</i> ). . . . .	" 357
<i>Colacicchi</i> . Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici. Scomposizione pirogenica dei derivati del dipirribmetano (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) (*). . . . .	" 363
<i>Pratolongo</i> . Sulle soluzioni citrofosfatice (pres. dal Socio <i>Menzio</i> ) . . . . .	" "
<i>Sani</i> . Ricerche intorno all'olio di olivo (pres. dal Socio <i>Koerner</i> ) . . . . .	" 364
<i>Donati</i> . Di alcune particolarità embriologiche in <i>Poinsettia pulcherrima</i> R. Gr. (pres. dal Socio <i>Piretta</i> ) (*). . . . .	" 367

PERSONALE ACCADEMICO

<i>Blaserna</i> (Presidente). Comunica che ai funerali di lord <i>Lister</i> l'Accademia venne rappresentata dai Soci stranieri Sir <i>Archibald Geikie</i> e Sir <i>Joseph Larmor</i> . . . . .	" 368
<i>Possenti</i> . Presentazione della maschera in cera del principe <i>Federico Cesi</i> . . . . .	" "

PRESENTAZIONE DI LIBRI

<i>Millosevich</i> (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono segnalando quelle inviate dei Soci <i>Piretta</i> e <i>Berlese</i> , dell'ing. <i>Meh</i> , dei proff. <i>Salvadori</i> e <i>De Toni</i> , i primi due volumi delle Opere di <i>Eulero</i> , e un volume dei signori <i>Prym</i> e <i>Rost</i> . . . . .	" 368
<i>Fod.</i> Fa omaggio degli <i>Atti</i> del 1° Congresso internazionale dei Patologi e ne parla . . . . .	" 369
<i>Millosevich</i> (Segretario). Presenta una pubblicazione del prof. <i>Eredia</i> e ne discorre . . . . .	" "
BULLETTINO BIBLIOGRAFICO . . . . .	" 370

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

(\*\*) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

**Abbonamento postale.**

Pubblicazione bimensile.

Roma 17 marzo 1912.

N. 6.

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 17 marzo 1912.*

Volume XXI.° — Fascicolo 6.°

I.° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

## ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

### PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

#### I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinquennale* 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 6 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 17 marzo 1912.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Sulle superficie minime cerchiata di Riemann.*

Nota del Socio L. BIANCHI.

1. Nella Memoria di Riemann: *Ueber die Flächen vom kleinsten Inhalt bei gegebener Begrenzung* <sup>(1)</sup> viene trattato, al n. 19, il problema (di Platteau) di far passare una superficie d'area minima per un contorno formato da due cerchi in piani paralleli, ed il problema si risolve ammettendo che tutte le sezioni fatte con piani paralleli a quei due estremi siano altrettanti cerchi. Le superficie minime così trovate dipendono da due costanti arbitrarie e le loro equazioni si hanno in termini finiti per funzioni ellittiche (vedi più oltre n. 3).

Indipendentemente da Riemann, Enneper <sup>(2)</sup> ricercò tutte le superficie minime cerchiata e dimostrò che i piani dei cerchi sono necessariamente paralleli, onde si è ricondotti unicamente al caso di Riemann.

Queste superficie minime cerchiata corrispondono, come Schwarz osservò <sup>(3)</sup>, ad assumere nelle formole di Weierstrass per la funzione  $F(s)$  l'espressione

$$F(s) = \frac{C}{s \sqrt{(s - \cot \varepsilon) s (s + \operatorname{tg} \varepsilon)}},$$

essendo  $C$ ,  $\varepsilon$  costanti reali.

<sup>(1)</sup> Abhandlungen der Kgl. Gesellschaft zu Göttingen, t. 13 (1867); vedi Riemann's Werke, pp. 329-333 (2<sup>a</sup> edizione).

<sup>(2)</sup> Schlömilch's Zeitschrift für Math. u. Phys., Bd. XIV (1869).

<sup>(3)</sup> *Miscellen aus dem Gebiete der Minimalflächen* (H), Schwarz's Werke, Bd. I.

Sulle superficie minime cerchiata citiamo ancora una Memoria di X. Stouff (1), ed infine un'interessante Nota di G. Juka (2), dove le equazioni di queste superficie minime sono poste sotto una semplice forma che ci sarà utile fra breve.

2. Scopo della presente Nota è di far conoscere una nuova interpretazione geometrica che possono ricevere le superficie minime cerchiata di Riemann in *metrica non-euclidea* (iperbolica). Tale interpretazione si fonda sulla nota circostanza che in queste superficie il luogo dei centri dei cerchi è una linea piana, il cui piano  $\pi$  è normale a quelli dei cerchi. Si consideri allora questo piano  $\pi$  come piano limite  $z = 0$  in una metrica iperbolica definita, nella rappresentazione di Poincaré, da

$$(1) \quad ds'^2 = \frac{dx^2 + dy^2 + dz^2}{z^2}.$$

I cerchi, ortogonali al piano limite, della superficie minima  $\Sigma$  rappresentano rette non-euclidee e la  $\Sigma$  è quindi, in metrica iperbolica, una superficie rigata. Ora, per le proprietà generali delle superficie minime, i cerchi di  $\Sigma$  (linee di livello), insieme alle loro traiettorie ortogonali (linee di pendenza), formano un sistema isoterma, e la proprietà si conserva in metrica iperbolica, la rappresentazione di Poincaré essendo conforme.

Sulla nostra rigata  $\Sigma$  della metrica iperbolica le generatrici formano dunque colle traiettorie ortogonali un sistema isoterma, onde la superficie stessa è il luogo delle binormali di una curva a torsione costante. Dunque: *Ogni superficie minima cerchiata di Riemann, interpretata in metrica iperbolica, diventa la superficie luogo delle binormali di una curva  $\Gamma$  a torsione costante.*

Per definire completamente questa curva  $\Gamma$ , ne osserveremo ancora una altra proprietà che la caratterizza. Se alla superficie minima  $\Sigma$  diamo una traslazione continua normale ai piani dei cerchi, ciascun punto della curva  $\Gamma$  si dirige normalmente ai cerchi; e poichè la detta traslazione rappresenta anche un movimento continuo parabolico dello spazio a curvatura costante, ne risulta che la direzione dello spostamento, per ciascun punto di  $\Gamma$ , rimane nel piano osculatore non-euclideo di  $\Gamma$ , e la curva  $\Gamma$  resta dunque asintotica della superficie  $S$  generata. Siccome poi  $\Gamma$  ha costante la torsione, segue dal teorema di Enneper che la superficie  $S$  generata è a curvatura costante negativa. Abbiamo dunque il seguente teorema: *La curva  $\Gamma$  a torsione costante genera in un movimento continuo parabolico una superficie pseudosferica  $S$  di cui rimane asintotica.*

(1) *Sur une classe de surfaces minima.* Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, t. VI (1892).

(2) *Mathematische Annalen*, Bd. 52 (1899).

Possiamo enunciare questo risultato sotto l'altra forma:

*Se alla superficie minima cerchiata  $\Sigma$  si dà una traslazione continua normale ai piani dei cerchi, le  $\infty^1$  posizioni di  $\Sigma$ , interpretate in metrica iperbolica, sono le superficie luogo delle normali ad una superficie pseudosferica lungo le asintotiche di un sistema.*

Di una proprietà analoga godono naturalmente le asintotiche del secondo sistema, sicchè la doppia infinità di cerchi si ordina in due modi diversi in  $\infty^1$  superficie minime cerchiata congruenti per traslazione.

3. Alle considerazioni geometriche precedenti facciamo ora seguire i calcoli che, mentre danno la conferma analitica delle proprietà osservate, fanno conoscere di più, in termini finiti, le equazioni di questa singolare curva  $\Gamma$  a torsione costante dello spazio iperbolico e delle superficie pseudosferiche da essa generate.

Per la superficie minima cerchiata  $\Sigma$  assumiamo il piano della curva  $C_0$ , luogo dei centri dei cerchi, per piano  $xy$ , mentre disponiamo il piano  $xz$  parallelamente ai piani di cerchi. Secondo le formole stabilite da Juka (loc. cit.), le coordinate  $x_0, y_0$  del centro mobile del cerchio sono date, per un parametro  $u$ , mediante funzioni ellittiche di Jacobi a modulo arbitrario  $k$ , dalle espressioni

$$x_0 = \mu k' u + \frac{\mu}{k'} \left\{ \frac{\operatorname{sn} u \operatorname{dn} u}{\operatorname{cn} u} - E(u) \right\}, \quad y_0 = \mu k u,$$

dove  $k'$  è il modulo complementare,  $\mu$  una seconda costante arbitraria, ed  $E(u)$  l'integrale di 2<sup>a</sup> specie

$$E(u) = \int_0^u \operatorname{dn}^2 u \, du;$$

infine il raggio  $R$  del cerchio è dato da

$$R = \frac{\mu}{\operatorname{cn} u}.$$

Come si vede, la costante  $\mu$  moltiplicativa influisce solo sulle dimensioni della superficie e rappresenta il raggio del cerchio minimo; senza alterare la generalità potremo fare  $\mu = 1$ . Così la superficie minima cerchiata  $\Sigma$  sarà definita dalle formole:

$$(2) \quad x = k' u + \frac{1}{k'} \left\{ \frac{\operatorname{sn} u \operatorname{dn} u}{\operatorname{cn} u} - E(u) \right\} + \frac{\cos \omega}{\operatorname{cn} u}, \quad y = k u, \quad z = \frac{\operatorname{sen} \omega}{\operatorname{cn} u},$$

che danno le coordinate  $x, y, z$  di un suo punto, espresse per due parametri  $u, \omega$

Se calcoliamo il  $ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$  della  $\Sigma$  in coordinate  $u, \omega$ , troviamo

$$ds^2 = E du^2 + 2F du d\omega + G d\omega^2,$$

con

$$E = k^2 + \frac{k'^2 + \operatorname{sn}^2 u \operatorname{dn}^2 u}{\operatorname{cn}^4 u} + 2k' \frac{\operatorname{sn} u \operatorname{dn} u}{\operatorname{cn}^4 u} \cos \omega, \quad F = -\frac{k' \operatorname{sen} \omega}{\operatorname{cn}^3 u}, \quad G = \frac{1}{\operatorname{cn}^2 u}.$$

L'equazione differenziale

$$F du + G d\omega = 0$$

delle traiettorie ortogonali dei cerchi si scrive

$$\frac{d\omega}{\operatorname{sen} \omega} - \frac{k' du}{\operatorname{cn} u} = 0,$$

sicchè ponendo

$$v = \int \frac{d\omega}{\operatorname{sen} \omega} - \int \frac{k' du}{\operatorname{cn} u},$$

cioè

$$(3) \quad v = \log \operatorname{tg} \frac{\omega}{2} - \log \frac{\operatorname{dn} u + k' \operatorname{sn} u}{\operatorname{cn} u},$$

saranno appunto le  $v = \text{cost}$  le traiettorie ortogonali dei cerchi. Calcolando ora il  $ds^2$  in coordinate  $u, v$ , troviamo

$$(4) \quad ds^2 = \left\{ \left( \frac{k' \cos \omega + \operatorname{sn} u \operatorname{dn} u}{\operatorname{cn}^2 u} \right)^2 + k^2 \right\} du^2 + \frac{\operatorname{sen}^2 \omega}{\operatorname{cn}^2 u} dv^2,$$

dove resta ancora da esprimere  $\operatorname{sen} \omega, \cos \omega$  per  $u, v$ . Per ciò traggasi dalla (3)

$$\operatorname{tg} \frac{\omega}{2} = \frac{\operatorname{dn} u + k' \operatorname{sn} u}{\operatorname{cn} u} e^v$$

e, tenendo conto della identità

$$\operatorname{cn}^2 u = (\operatorname{dn} u + k' \operatorname{sn} u)(\operatorname{dn} u - k' \operatorname{sn} u),$$

ne dedurremo

$$(5) \quad \begin{cases} \cos \omega = -\frac{\operatorname{dn} u \operatorname{senh} v + k' \operatorname{sn} u \operatorname{cosh} v}{\operatorname{dn} u \operatorname{cosh} v + k' \operatorname{sn} u \operatorname{senh} v}, \\ \operatorname{sen} \omega = \frac{\operatorname{cn} u}{\operatorname{dn} u \operatorname{cosh} v + k' \operatorname{sn} u \operatorname{senh} v}. \end{cases}$$

Abbiamo quindi

$$\frac{k' \cos \omega + \operatorname{sn} u \operatorname{dn} u}{\operatorname{cn}^2 u} = \frac{k^2 \operatorname{sn} u \operatorname{cosh} v - k' \operatorname{dn} u \operatorname{senh} v}{\operatorname{dn} u \operatorname{cosh} v + k' \operatorname{sn} u \operatorname{senh} v},$$

e perciò

$$\left( \frac{k' \cos \omega + \operatorname{sn} u \operatorname{dn} u}{\operatorname{cn}^2 u} \right)^2 + k^2 = \frac{k^2 \cosh^2 v + k'^2 \operatorname{senh}^2 v}{(\operatorname{dn} u \cosh v + k' \operatorname{sn} u \operatorname{senh} v)^2}.$$

Sostituendo nella (4), abbiamo la formola definitiva per  $ds^2$ :

$$(6) \quad ds^2 = \frac{1}{(\operatorname{dn} u \cosh v + k' \operatorname{sn} u \operatorname{senh} v)^2} \{ (k^2 \cosh^2 v + k'^2 \operatorname{senh}^2 v) du^2 + dv^2 \},$$

la quale conferma che i cerchi  $u = \operatorname{cost}$ , colle traiettorie ortogonali  $v = \operatorname{cost}$ , formano un sistema isoterma. Poichè inoltre  $u$ , e quindi  $y = \frac{u}{k}$ , è parametro d'isoterma resta confermato, per un noto teorema di Beltrami, che la superficie  $\Sigma$  è ad area minima.

4. Interpretiamo ora la superficie minima  $\Sigma$  come esistente nello spazio iperbolico di curvatura  $K = -1$  e d'elemento lineare (1). Indicandone con  $ds'$  l'elemento lineare non-euclideo, avremo

$$ds'^2 = \frac{\operatorname{sen}^2 \omega}{\operatorname{cn}^2 u} \cdot ds^2,$$

cioè per la (5<sub>2</sub>)

$$ds'^2 = (\operatorname{dn} u \cosh v + k' \operatorname{sn} u \operatorname{senh} v)^2 ds^2.$$

Osservando la (6), abbiamo dunque

$$(7) \quad ds'^2 = (k^2 \cosh^2 v + k'^2 \operatorname{senh}^2 v) du^2 + dv^2.$$

La curvatura geodetica delle  $v = \operatorname{cost}$  è qui

$$\frac{1}{\rho_v} = \frac{\operatorname{senh} v \cosh v}{k^2 \cosh^2 v + k'^2 \operatorname{senh}^2 v},$$

e per ciò la linea  $v = 0$ , che indichiamo con  $\Gamma$ , è geodetica, sicchè l'attuale rigata  $\Sigma$  è il luogo delle binormali di  $\Gamma$ . Se, colle formole di Frenet in metrica iperbolica <sup>(1)</sup>, si calcola l'elemento lineare della rigata delle binormali ad una curva e si identifica con (7), si trova che: *La torsione  $\frac{1}{T}$  della nostra curva  $\Gamma$  è costante, precisamente*

$$\frac{1}{T} = \frac{k'}{k}.$$

La prima proprietà dedotta geometricamente al n. 2 è così confermata dal calcolo. Di più possiamo ora scrivere le equazioni in termini finiti della

<sup>(1)</sup> Vedi le mie *Lezioni di geometria differenziale*, vol. I, §§ 201-202.

curva  $\Gamma$  a torsione costante  $\frac{1}{T} = \frac{k'}{k}$  ponendo nelle (2)  $v = 0$ , cioè secondo le (5)

$$\cos \omega = -\frac{k' \operatorname{sn} u}{\operatorname{dn} u}, \quad \operatorname{sen} \omega = \frac{\operatorname{cn} u}{\operatorname{dn} u}.$$

Così: la curva  $\Gamma$  è data, in termini finiti, dalle equazioni

$$(8) \quad x = k'u + \frac{\operatorname{sn} u \operatorname{cn} u}{k' \operatorname{dn} u} - \frac{1}{k'} E(u), \quad y = ku, \quad z = \frac{1}{\operatorname{dn} u}.$$

Si noti inoltre che, per la (7), il suo arco  $s$  non-euclideo è

$$s = ku.$$

Possiamo anche facilmente calcolare la prima curvatura (flessione non euclidea)  $\frac{1}{\rho}$  della nostra curva  $\Gamma$  in funzione dell'arco  $s$  con la formola

$$\frac{1}{\rho^2} = \operatorname{dn}^2 u \left\{ \left( \frac{d^2 x}{ds^2} - 2 \operatorname{dn} u \frac{dx}{ds} \frac{dz}{ds} \right)^2 + \left( \frac{d^2 y}{ds^2} - 2 \operatorname{dn} u \frac{dy}{ds} \frac{dz}{ds} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left( \frac{d^2 z}{ds^2} + \operatorname{dn} u \left[ \left( \frac{dx}{ds} \right)^2 + \left( \frac{dy}{ds} \right)^2 - \left( \frac{dz}{ds} \right)^2 \right] \right)^2 \right\},$$

che deriva dalla formola generale (31) a pag. 364 del 1° volume delle mie *Lezioni di geometria differenziale*. Qui troviamo

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{ds} = -kk' \frac{\operatorname{sn}^2 u}{\operatorname{dn}^2 u}, \quad \frac{dy}{ds} = 1, \quad \frac{dz}{ds} = \frac{k \operatorname{sn} u \operatorname{cn} u}{\operatorname{dn}^2 u} \\ \frac{d^2 x}{ds^2} = -2k' \frac{\operatorname{sn} u \operatorname{cn} u}{\operatorname{dn}^3 u}, \quad \frac{d^2 y}{ds^2} = 0, \quad \frac{d^2 z}{ds^2} = \frac{\operatorname{cn}^2 u - k'^2 \operatorname{sn}^2 u}{\operatorname{dn}^3 u}; \end{array} \right.$$

e sostituendo nel valore di  $\frac{1}{\rho^2}$ , e riducendo, risulta la semplice formola

$$\frac{1}{\rho} = 2 \operatorname{cn} u.$$

Vediamo adunque che: La curva  $\Gamma$  a torsione costante nello spazio iperbolico, data in termini finiti dalle (8), è definita dalle equazioni intrinseche

$$(9) \quad \frac{1}{T} = \frac{k'}{k}, \quad \frac{1}{\rho} = 2 \operatorname{cn} \left( \frac{s}{k} \right).$$

Siccome la superficie  $\Sigma$  ha linee di curvatura isoterme, e tale proprietà si mantiene in metrica non-euclidea, abbiamo: La superficie delle binor-

*mali della curva  $\Gamma$  (in metrica iperbolica) è una superficie isoterma.* Questa è una proprietà caratteristica della nostra curva  $\Gamma$ , come dimostreremo più oltre (vedi n. 7).

5. Conformemente alle osservazioni geometriche del n. 2, diamo ora alla curva  $\Gamma$  una traslazione d'ampiezza variabile  $w$  parallelamente all'asse delle  $y$  (normalmente ai piani dei circoli). La superficie  $S$  generata in questa traslazione, ove si ponga  $ku + w = t$ , sarà data dalle formole

$$(10) \quad x = k'u + \frac{\operatorname{sn} u \operatorname{cn} u}{k' \operatorname{dn} u} - \frac{1}{k'} E(u) \quad , \quad y = t \quad , \quad z = \frac{1}{\operatorname{dn} u} .$$

Riguardando questa superficie  $S$  (cilindro dello spazio euclideo) come appartenente allo spazio iperbolico (1), avremo per il suo elemento lineare

$$(11) \quad ds'^2 = k^4 \operatorname{sn}^2 u \, du^2 + \operatorname{dn}^2 u \, dt^2 .$$

La sua curvatura assoluta  $K$  si calcola subito ed è

$$K = - \frac{1}{k^2} ,$$

indi per la curvatura  $K_0$  relativa avremo

$$K_0 = K + 1 = - \frac{k'^2}{k^2} .$$

Se calcoliamo altresì i coefficienti

$$D = \Omega_{11} \quad , \quad D' = \Omega_{12} \quad , \quad D'' = \Omega_{22}$$

della seconda forma fondamentale di  $S$ , ricorrendo alle formole del § 170, vol. I, delle *Lezioni*, abbiamo

$$(12) \quad D = k^2 k' \operatorname{cn} u \operatorname{dn} u \quad , \quad D' = 0 \quad , \quad D'' = - k' \operatorname{sn} u \operatorname{dn} u ,$$

e quindi per l'equazione differenziale delle asintotiche

$$dt^2 - k^2 du^2 = 0 .$$

Le asintotiche di un sistema sono le  $t - ku = \operatorname{cost}$ , in particolare è asintotica la  $v = 0$ , e quelle dell'altro sistema sono le  $t + ku = \operatorname{cost}$ , manifestamente simmetriche delle prime rispetto al piano  $xz$ . Per il teorema di Enneper (\*) la torsione delle asintotiche, in particolare della curva  $\Gamma$ , è data da

$$\frac{1}{T} = \sqrt{-H_0} = \frac{k'}{k} ,$$

il che dimostra nuovamente la prima delle (9).

(\*) *Lezioni*, vol. I, pag. 496.

Per ritrovare di nuovo anche la seconda

$$\frac{1}{e} = 2 \operatorname{cn} u ,$$

basta calcolare, colla formola di Bonnet <sup>(1)</sup>, la curvatura geodetica della  $t - ku = 0$ , che combina appunto coll'assoluta  $\frac{1}{e}$ .

6. È stato osservato da Schwarz (*Miscellen*, loc. cit.) che la superficie  $\Sigma'$ , coniugata in applicabilità di una superficie minima cerchiata  $\Sigma$ , è un'altra tale superficie minima. Non è senza interesse ricercare la dipendenza fra le formole che danno le due superficie  $\Sigma, \Sigma'$  ovvero le due corrispondenti curve a torsione costante  $\Gamma, \Gamma'$  dello spazio iperbolico. Dimosteremo che il passaggio da  $\Sigma$  a  $\Sigma'$ , o da  $\Gamma$  a  $\Gamma'$ , si ottiene cangiando il modulo  $k$  nel complementare  $k'$ .

Prendasi la superficie minima cerchiata  $\Sigma$ , nella quale però converrà ora meglio dare, per ragioni di simmetria, al raggio del parallelo minimo il valore  $k'$  anzichè il valore 1. Così, per la formola (6), il  $ds^2$  della  $\Sigma$  sarà dato da

$$(13) \quad ds^2 = \frac{k'^2}{(\operatorname{dn} u \cosh v + k' \operatorname{sn} u \sinh v)^2} \{ (k^2 \cosh^2 v + k'^2 \sinh^2 v) du^2 + dv^2 \} .$$

Considerando la superficie minima cerchiata analoga  $\Sigma'$ , ottenuta collo scambio di  $k$  con  $k'$ , avremo per il suo elemento lineare

$$(13') \quad ds'^2 = \frac{k^2}{(\operatorname{dn} U \cosh V + k \operatorname{sn} U \sinh V)^2} \{ (k'^2 \cosh^2 V + k^2 \sinh^2 V) dU^2 + dV^2 \} ,$$

ove

$$\operatorname{Sn} U \quad , \quad \operatorname{Cn} U \quad , \quad \operatorname{dn} U$$

indicano le funzioni ellittiche col modulo complementare  $k'$ . Dimostriamo che le due superficie minime  $\Sigma, \Sigma'$  sono applicabili in guisa che le linee di livello  $u = \operatorname{cost}$  (circoli) dell'una diventano sull'altra le linee di pendenza  $V = \operatorname{cost}$  (traiettorie ortogonali dei circoli) e reciprocamente. Per questo diamo le effettive formole di corrispondenza che sono

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tgh} V = \frac{k' \operatorname{sn} u}{\operatorname{dn} u} \quad , \quad \frac{1}{\cosh V} = \frac{\operatorname{cn} u}{\operatorname{dn} u} \\ \operatorname{tgh} v = \frac{k \operatorname{Sn} U}{\operatorname{dn} U} \quad , \quad \frac{1}{\cosh v} = \frac{\operatorname{Cn} U}{\operatorname{dn} U} . \end{array} \right.$$

<sup>(1)</sup> *Lezioni*, vol. I, pag. 183.



Da queste si deduce in effetto

$$\frac{dV}{du} = \frac{k'}{\operatorname{cn} u} \quad , \quad \frac{dv}{dU} = \frac{k}{\operatorname{Cn} U} \quad ,$$

e si verifica subito che i due elementi lineari (13), (13') si trasformano così l'uno nell'altro (1).

Le proprietà così verificate per le due superficie minime  $\Sigma, \Sigma'$  le caratterizzano appunto come coniugate in applicabilità. Noto è il caso particolare  $k = k' = \frac{1}{\sqrt{2}}$  dove le due superficie minime  $\Sigma, \Sigma'$  riescono identiche di forma.

7. Da ultimo veniamo a dimostrare, conformemente a quanto è asserito alla fine del n. 4, che: *La curva  $\Gamma$  dello spazio iperbolico definita dalle equazioni intrinseche (9) è l'unica curva a torsione costante di questo spazio, la cui superficie delle binormali è isoterma (con linee di curvatura isoterme)*. Così verremo a dimostrare nuovamente questa proprietà della curva  $\Gamma$  ed in pari tempo proveremo che essa è caratteristica per la nostra curva.

Nello spazio iperbolico, di curvatura  $K = -1$ , consideriamo una curva  $C$  a torsione costante

$$\frac{1}{T} = a \quad (a \text{ costante})$$

e la superficie  $\Sigma$  luogo delle sue binormali.

Sulla  $\Sigma$  assumiamo a parametro  $v$  l'arco di  $C$  ed a parametro  $u$  il tratto di generatrice contato a partire da  $C(u = 0)$ . L'elemento lineare di  $\Sigma$  sarà dato (vedi *Lezioni*, vol. I, pag. 450) da

$$(15) \quad ds^2 = du^2 + (\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u) dv^2,$$

sicchè pei coefficienti  $E, F, G$  abbiamo qui

$$E = 1 \quad , \quad F = 0 \quad , \quad G = \cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u$$

e quindi i valori dei simboli di Christoffel sono tutti nulli, salvo i due seguenti

$$\left. \begin{matrix} \{12\} \\ \{2\} \end{matrix} \right\} = \frac{(1 + a^2) \sinh u \cosh u}{\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u}$$

$$\left. \begin{matrix} \{22\} \\ \{1\} \end{matrix} \right\} = - (1 + a^2) \sinh u \cosh u.$$

(1) Si osservi ancora dalle (14) che il circolo minimo  $u = 0$  della  $\Sigma$  si muta sulla  $\Sigma'$  nella curva  $\Gamma'$  a torsione costante non-euclidea.

Consideriamo ancora i coefficienti  $D, D', D''$  della seconda forma fondamentale di  $\Sigma$  che saranno <sup>(1)</sup>

$$(16) \quad D = 0, \quad D' = \frac{a}{\sqrt{\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u}}, \quad D'' = 2V \sqrt{\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u},$$

dove

$$\frac{1}{\rho} = 2V$$

è una funzione della sola  $v$  che rappresenta appunto la prima curvatura, o flessione, di  $C$ . Si tratta ora di determinare questa funzione  $V$  per modo che la superficie  $\Sigma$  risulti isoterma.

Applicando i risultati esposti nel vol. II delle mie *Lezioni* a pag. 30 <sup>(\*)</sup>, si vede essere per ciò necessario e sufficiente che, posto

$$\Gamma = (ED' - FD) \cdot \mu, \quad \Gamma' = \frac{1}{2} (ED'' - GD) \cdot \mu, \quad \Gamma'' = (FD'' - GD') \cdot \mu.$$

si possa determinare il moltiplicatore  $\mu$  in guisa che  $\Gamma, \Gamma', \Gamma''$  soddisfino le equazioni di Codazzi

$$(18) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Gamma}{\partial v} - \frac{\partial \Gamma'}{\partial u} - \begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix} \Gamma' = 0 \\ \frac{\partial \Gamma'}{\partial v} - \frac{\partial \Gamma''}{\partial u} - \begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix} \Gamma + \begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix} \Gamma'' = 0. \end{cases}$$

Sostituendo in queste i valori (17) di  $\Gamma, \Gamma', \Gamma''$ , coll'osservare le (16), e introducendo come nuova funzione incognita in luogo di  $\mu$  l'altra

$$M = \log \mu - \frac{1}{2} \log (\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u),$$

le (18) determinano i valori di  $\frac{\partial M}{\partial u}, \frac{\partial M}{\partial v}$  secondo le formole seguenti, ove si è posto per brevità

$$V' = \frac{dV}{dv};$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial u} &= -\frac{2(1+a^2) \sinh u \cosh u}{\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u} - \frac{(1+a^2) \sinh u \cosh u V^2}{a^2 + (\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u) V^2} - \\ &\quad - \frac{aV'}{a^2 + (\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u) V^2} \\ \frac{\partial M}{\partial v} &= \frac{a(1+a^2) \sinh u \cosh u V}{a^2 + (\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u) V^2} - \frac{(\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u) V V'}{a^2 + (\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u) V^2}. \end{aligned} \right.$$

<sup>(1)</sup> Si consideri che le  $v = \text{cost}$  sono asintotiche (rette), e si tenga conto delle equazioni di Gauss e di Codazzi.

<sup>(2)</sup> I teoremi cui ci riferiamo valgono, come facilmente si dimostra, non solo in metrica euclidea ma anche in una metrica generale a curvatura costante.

Basta ora scrivere la condizione d'integrabilità per queste due e si ottiene

$$a(1 + a^2)V \{ a^2(\cosh^2 u + \sinh^2 u) + (\cosh^2 u - a^2 \sinh^2 u)V^2 \} + \\ + aV'' \{ a^2 + (\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u)V^2 \} - 2a(\cosh^2 u + a^2 \sinh^2 u)V V' = 0,$$

dove  $V'' = \frac{d^2 V}{dv^2}$ . Siccome  $V$  è indipendente da  $u$ , questa deve ridursi alla identità

$$\cosh^2 u - \sinh^2 u = 1.$$

Questo ci dà dapprima le due condizioni per  $V$ :

$$\begin{cases} V''V^2 + (1 + a^2)V(a^2 + V^2) - 2V'^2V = -a^2V'' \\ V''V^2 + (1 + a^2)V(1 - V^2) - 2V'^2V = V'' \end{cases}$$

le quali equivalgono però all'unica del 1° ordine

$$V' = \sqrt{(1 - V^2)(V^2 + a^2)}.$$

L'integrale generale di questa, ove si ponga

$$k = \frac{1}{\sqrt{1 + a^2}}, \quad k' = \frac{a}{\sqrt{1 + a^2}}$$

e si includa la costante additiva in  $v$ , è dato da

$$V = \operatorname{cn}\left(\frac{v}{k}\right).$$

Le equazioni intrinseche della curva domandata sono adunque

$$\frac{1}{T} = a = \frac{k'}{k}, \quad \frac{1}{\rho} = 2V = 2 \operatorname{cn}\left(\frac{v}{k}\right),$$

che combinano appunto colle (9), ciò che dimostra il teorema enunciato.

Osserveremo in fine che l'analisi qui adoperata si applica nel medesimo modo per risolvere il problema analogo negli altri spazi a curvatura costante, nulla o positiva; si trovano così i risultati seguenti:

1°. Nell'ordinario spazio euclideo (a curvatura nulla) non esiste alcuna curva reale ed a torsione costante non nulla, la superficie delle cui binormali sia isoterma.

2°. Nello spazio ellittico (a curvatura  $K = +1$ ) le uniche curve reali di questa specie sono tutte e sole quelle di equazioni intrinseche

$$\frac{1}{T} = 1, \quad \frac{1}{\rho} = 2 \operatorname{tg}(cs) \quad (c \text{ costante}).$$

La superficie delle binormali di queste curve sono particolari rigate a curvatura assoluta nulla.

A questi risultati si collegano altre osservazioni geometriche sulle quali mi propongo di ritornare più tardi.

**Meccanica.** — *Sulla deformazione di un cilindro di rotazione.* Nota del Corrisp. O. TEDONE.

1. Seguendo le notazioni introdotte in una Nota precedente, chiamiamo  $h$  la lunghezza del cilindro ed  $R$  il raggio della sua base; scegliamo gli assi coordinati in modo che l'origine sia nel centro di una delle basi e l'asse del cilindro cada sulla parte positiva dell'asse  $z$ ; e introduciamo coordinate cilindriche con le formole:

$$(1) \quad x = l \cos \psi \quad , \quad y = l \sin \psi .$$

Il problema della deformazione di un cilindro circolare (di capitale interesse nelle applicazioni pratiche), anche ridotto al caso in cui il cilindro è costituito di materiale isotropo, è un problema notevolmente complicato. Fa eccezione il caso in cui la deformazione è una torsione indipendente dall'angolo  $\psi$  e qualche altro caso il cui studio è appunto oggetto principale di questa Nota. Precisamente noi vogliamo dimostrare che il problema della deformazione di un cilindro circolare si risolve facilmente quando la deformazione è indipendente dall'angolo  $\psi$  e sulla superficie sono assegnate la componente normale dello spostamento e la componente tangenziale della tensione. Ed, in questa quistione, possiamo anche astrarre dalla deformazione di torsione. Per se stesso il problema può apparire di scarso interesse, però esso può servire utilmente d'intermediario per risolvere il problema della deformazione quando le condizioni in superficie sieno altre.

2. Partiamo dall'osservazione che, come si prova facilmente, i sistemi di formole seguenti ci danno due sistemi di soluzioni particolari dell'equazioni dell'equilibrio elastico per un corpo isotropo:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_r = \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 3\mu} k z J_1(kl) [(a + d) \text{Sen}(kz) + (b + c) \text{Cos}(kz)] + \\ \quad \quad \quad + J_1(kl) [a \text{Cos}(kz) + b \text{Sen}(kz)] , \\ u_z = - \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 3\mu} k z J_0(kl) [(a + d) \text{Cos}(kz) + (b + c) \text{Sen}(kz)] + \\ \quad \quad \quad + J_0(kl) [c \text{Cos}(kz) + d \text{Sen}(kz)] , \\ \theta = \frac{2k\mu}{\lambda + 3\mu} J_0(kl) [(a + d) \text{Cos}(kz) + (b + c) \text{Sen}(kz)] ; \end{array} \right.$$

$$(3) \left\{ \begin{aligned} u_l &= -\frac{1}{2} \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} kl I_0(kl) [(a_1 + d_1) \cos(kz) + (b_1 - c_1) \sin(kz)] + \\ &\quad + I_1(kl) [a_1 \cos(kz) + b_1 \sin(kz)], \\ u_z &= -\frac{1}{2} \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} kl I_1(kl) [-(a_1 + d_1) \sin(kz) + (b_1 - c_1) \cos(kz)] + \\ &\quad + I_0(kl) [c_1 \cos(kz) + d_1 \sin(kz)], \\ \theta &= \frac{k\mu}{\lambda + 2\mu} I_0(kl) [(a_1 + d_1) \cos(kz) + (b_1 - c_1) \sin(kz)], \end{aligned} \right.$$

dove  $u_l$  ed  $u_z$  sono le componenti dello spostamento secondo il raggio vettore  $l$  e l'asse  $z$ ,  $\theta$  è la dilatazione elementare,  $\lambda$  e  $\mu$  le costanti di Lamé,  $k, a, b, c, d, a_1, b_1, c_1, d_1$  costanti arbitrarie e  $k$  potrebbe essere immaginario, ma noi la supporremo reale. Abbiamo posto, inoltre:

$$(4) \left\{ \begin{aligned} J_m(l) &= \sum_0^{\infty} i (-1)^i \frac{\left(\frac{l}{2}\right)^{m+2i}}{i!(m+i)!}, & I_m(l) &= \sum_0^{\infty} i \frac{\left(\frac{l}{2}\right)^{m+2i}}{i!(m+i)!}, \\ \text{Sen } z &= \frac{e^z - e^{-z}}{2}, & \text{Cos } z &= \frac{e^z + e^{-z}}{2}. \end{aligned} \right.$$

La superficie del cilindro è composto di tre parti: della superficie laterale e delle due basi. Ora il problema che ci siamo proposti di risolvere si può scomporre in tre parti ciascuna delle quali risolve lo stesso problema quando, su due delle tre parti di cui è composta la superficie, la componente normale dello spostamento e tangenziale della tensione acquistano valori nulli, mentre sull'altra acquistano valori arbitrari. Passiamo a dare la soluzione di questi tre problemi.

3. Se nelle (2) poniamo  $k = \frac{k_i}{R}$  e supponiamo che sia

$$(5) \quad J_1(k_i) = 0,$$

$u_l$  e la componente

$$T_z = \mu \left( \frac{\partial u_l}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial l} \right)$$

della tensione secondo l'asse  $z$ , ossia tangente alla superficie del cilindro, si annullano per  $l = R$ , qualunque sieno le costanti  $a, b, c, d$ . Per  $z = 0$ , invece, si annullerà  $u_z$  se, nelle (2), poniamo  $c = 0$  e si annullerà la componente della tensione secondo la direzione  $l$ , cioè

$$T_l = -\mu \left( \frac{\partial u_l}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial l} \right)$$

se  $b = 0$ . Abbiamo così le infinite soluzioni elementari seguenti dell'equazioni dell'equilibrio elastico per un corpo isotropo, ciascuna caratterizzata dalla soluzione  $k_i$  della equazione (5) e contenente ancora due costanti arbitrarie:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} u_i^{(i)} &= \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 3\mu} \frac{k_i}{R} z J_1 \left( k_i \frac{l}{R} \right) (a_i + d_i) \text{Sen} \left( k_i \frac{z}{R} \right) + \\ &\quad + a_i J_1 \left( k_i \frac{l}{R} \right) \text{Cos} \left( k_i \frac{z}{R} \right), \\ u_z^{(i)} &= - \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 3\mu} \frac{k_i}{R} z J_0 \left( k_i \frac{l}{R} \right) (a_i + d_i) \text{Cos} \left( k_i \frac{z}{R} \right) + \\ &\quad + d_i J_0 \left( k_i \frac{l}{R} \right) \text{Sen} \left( k_i \frac{z}{R} \right). \end{aligned} \right.$$

Delle infinite costanti  $a_i$  e  $d_i$  ci possiamo servire in modo che nella soluzione

$$u_l = \sum_i u_l^{(i)} \quad , \quad u_z = \sum_i u_z^{(i)}$$

$u_z$  e  $T_l = \mu \left( \frac{\partial u_l}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial l} \right)$ , per  $z = h$ , diventino funzioni arbitrarie. Se poniamo i valori di  $u_z$  e di  $T_z$  per  $z = h$  sotto la forma

$$(7) \quad (u_z)_{z=h} = \sum_i A_i J_0 \left( k_i \frac{l}{R} \right) \quad , \quad (T_l)_{z=h} = \sum_i B_i J_1 \left( k_i \frac{l}{R} \right)$$

avremo, per determinare le costanti  $a_i$  e  $d_i$ , le equazioni:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} - (a_i + d_i) \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 3\mu} k_i \frac{h}{R} \text{Cos} \left( k_i \frac{h}{R} \right) + d_i \text{Sen} \left( k_i \frac{h}{R} \right) &= A_i, \\ (a_i + d_i) \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 3\mu} \left[ 2 k_i \frac{h}{R} \text{Cos} \left( k_i \frac{h}{R} \right) + \text{Sen} \left( k_i \frac{h}{R} \right) \right] + \\ &\quad + (a_i - d_i) \text{Sen} \left( k_i \frac{h}{R} \right) = \frac{R}{\mu k_i} B_i. \end{aligned} \right.$$

Soltanto c'è da osservare che le (7) richiedono che sia:

$$\int_0^R l (u_z)_{z=h} dl = 0 \quad , \quad (T_l)_{z=h, l=0} = 0.$$

In quanto alla seconda condizione essa deve essere supposta soddisfatta dai dati; soddisferemo, invece, anche alla prima sostituendo per  $u_z$  un'espressione della forma

$$u_z = A_0 z + \sum_i u_z^{(i)},$$

dove  $A_0$  è allora una costante convenientemente determinata.

Cambiando, nella soluzione trovata,  $z$  in  $h - z$  si trova l'altra soluzione per cui lo spostamento normale e la componente tangenziale della tensione si annullano sulla superficie cilindrica e sulla base  $z = h$ , mentre sull'altra base acquistano valori arbitrari.

4. Dalle (3) ricaviamo, in modo analogo, la soluzione del problema nel caso in cui lo spostamento normale e la tensione tangenziale si annullano sulle due basi, mentre acquistano valori arbitrari sulla superficie cilindrica.

Se, infatti, nelle (3) poniamo  $b_1 = c_1 = 0$ ,  $k = \frac{m\pi}{h}$ , dove  $m$  è un intero arbitrario, troviamo infinite soluzioni elementari per cui sulle due basi si annullano  $u_z$  e  $T_z$ . Esse hanno la forma:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} u_l^{(m)} &= \left[ -\frac{1}{2} \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} (a_m + d_m) \frac{m\pi l}{h} I_0 \left( \frac{m\pi l}{h} \right) + \right. \\ &\quad \left. + a_m I_1 \left( \frac{m\pi l}{h} \right) \right] \cos \frac{m\pi z}{h}, \\ u_z^{(m)} &= \left[ \frac{1}{2} \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} (a_m + d_m) \frac{m\pi l}{h} I_1 \left( \frac{m\pi l}{h} \right) + \right. \\ &\quad \left. + d_m I_0 \left( \frac{m\pi l}{h} \right) \right] \sin \frac{m\pi z}{h}. \end{aligned} \right.$$

Componendo con queste soluzioni elementari l'altra più generale:

$$u_l = \sum_m u_l^{(m)}, \quad u_z = \sum_m u_z^{(m)}$$

si può poi in essa disporre delle costanti che restano ancora arbitrarie in modo che sulla superficie laterale del cilindro  $u_l$  e  $T_z$  acquistino dati valori. Se fra 0 e  $h$  i valori di  $u_l$  e di  $T_z$  si sono posti sotto la forma:

$$u_l = \sum_m C_m \cos \frac{m\pi z}{h}, \quad T_z = \mu \sum_m D_m \sin \frac{m\pi z}{h}$$

dev'essere:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} (a_m + d_m) \frac{m\pi R}{h} I_0 \left( \frac{m\pi R}{h} \right) + a_m I_1 \left( \frac{m\pi R}{h} \right) &= C_m, \\ \frac{1}{2} \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} (a_m + d_m) \left\{ \frac{m\pi R}{h} \left[ I_0 \left( \frac{m\pi R}{h} \right) + I_1 \left( \frac{m\pi R}{h} \right) \right] + \right. \\ &\quad \left. + I_1 \left( \frac{m\pi R}{h} \right) \right\} - (a_m - d_m) I_1 \left( \frac{m\pi R}{h} \right) = \frac{h}{m\pi} D_m. \end{aligned} \right.$$

Sommando le tre soluzioni così trovate si trova la deformazione più generale di rotazione per un cilindro di rotazione, tenendo conto che, in questo caso, si sa determinare anche la torsione.

Per convincersi che la nostra soluzione è la più generale basta osservare che essa contiene sei funzioni arbitrarie e cioè i valori dello spostamento normale e della tensione tangenziale sulle due basi e sulla superficie cilindrica. Di queste funzioni arbitrarie, ossia delle costanti arbitrarie che compaiono nelle nostre formole finali, ce ne possiamo servire per soddisfare sulla superficie del cilindro a condizioni diverse da quelle indicate.

5. Cerchiamo di servirci della soluzione ottenuta per risolvere il problema della deformazione del cilindro nel caso in cui sulla base  $z = 0$  si annulla lo spostamento, sulla superficie laterale si annulli la tensione, mentre sulla base  $z = h$  sono applicate date tensioni dirette secondo l'asse  $z$ . Indichiamo perciò le costanti che compaiono nella soluzione che si deduce dalla (6) mutando  $z$  in  $h - z$  con gli stessi simboli con cui sono indicate nelle (6) stesse munite di un accento. Dobbiamo allora soddisfare alle condizioni seguenti:

$$(11) \left\{ \begin{aligned} & -\frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} (a'_i + d'_i) k_i \frac{h}{R} \operatorname{Cos} \left( k_i \frac{h}{R} \right) + d'_i \operatorname{Sen} \left( k_i \frac{h}{R} \right) = 0, \quad A'_0 = 0 \\ & \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} (a_m + d_m) \left\{ \frac{m\pi R}{h} \left[ I_0 \left( \frac{m\pi R}{h} \right) + I'_1 \left( \frac{m\pi R}{h} \right) \right] + I_1 \left( \frac{m\pi R}{h} \right) \right\} - \\ & \qquad \qquad \qquad - (a_m - d_m) I_1 \left( \frac{m\pi R}{h} \right) = 0, \\ & \Sigma_i J_1 \left( k_i \frac{l}{R} \right) \left\{ a_i + \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 3\mu} \frac{h}{R} k_i (a'_i + d'_i) \operatorname{Sen} \left( k_i \frac{h}{R} \right) + a'_i \operatorname{Cos} \left( k_i \frac{h}{R} \right) \right\} = \\ & \qquad \qquad \qquad = \Sigma_m \left[ \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} \frac{m\pi l}{h} (a_m + d_m) I_0 \left( \frac{m\pi l}{h} \right) - a_m I_1 \left( \frac{m\pi l}{h} \right) \right] \\ & \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 3\mu} (a_i + d_i) \left[ 2k_i \frac{h}{R} \operatorname{Cos} \left( k_i \frac{h}{R} \right) + \operatorname{Sen} \left( k_i \frac{h}{R} \right) + \right. \\ & \qquad \qquad \qquad \left. + (a_i - d_i) \operatorname{Sen} \left( k_i \frac{h}{R} \right) \right] = 0. \end{aligned} \right.$$

La prima e la terza dicono che  $u_z$  ed  $u_l$  si annullano per  $z = 0$ , la seconda e la quarta che la componente tangenziale della tensione si annulla sulla superficie cilindrica e sulla base  $z = h$ . La prima, la seconda e la quarta ci permettono di esprimere  $d'_i$ ,  $d_m$  e  $d_i$  rispettivamente per  $a'_i$ ,  $a_m$ ,  $a_i$ ; dalla terza deduciamo una combinazione lineare di  $a_i$  ed  $a'_i$  espressa per mezzo di tutte le costanti  $a_m$ ; sicchè restano da determinare le  $a_m$  e le  $a_i$ , ovvero le  $a'_i$ , di cui ci possiamo servire per assegnare valori arbitrari alla tensione normale sulla superficie laterale del cilindro e sulla base  $z = h$ . In questa Nota non vogliamo andare oltre nella discussione di queste equazioni. Vogliamo soltanto osservare che la terza delle equazioni precedenti non può essere soddisfatta in generale. Si toglie questo inconveniente introducendo in  $u_l$  un termine della forma  $B_0 l$ .



6. Cerchiamo cosa diventa la soluzione quando  $R$  è infinitamente piccolo rispetto ad  $h$ . Le prime delle (11) richiedono che sia  $d'_i = 0$  e quindi anche  $d_i = 0$ ; similmente le ultime richiedono che sia  $a_i = d_i = 0$ ; dalle seconde abbiamo  $a_m = d_m = 0$  e restano soddisfatte le altre identicamente. Nella soluzione rimanente

$$u_i = B_0 l \quad , \quad u_z = A_0 z$$

poichè le costanti  $A_0$  e  $B_0$  devono essere scelte in modo che la tensione normale alla superficie laterale sia nulla, dev'essere

$$B_0 + \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} A_0 = 0.$$

Se quindi si vuole che sia  $u_i = 0$ , per  $z = 0$ , deve porsi  $A_0 = B_0 = 0$ . Togliendo questa restrizione e supponendo che  $z$  e  $z - h$  non sieno infinitesimi, si ottiene la soluzione del de Saint-Venant.

**Chimica.** — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi.* Nota del CORRISP. L. BALBIANO.

In risposta alle mie osservazioni <sup>(1)</sup> fatte alla critica di un mio collaboratore sull'interpretazione della costituzione dei composti di disidratazione dei glicoli che si ottengono coll'ossidazione aceto-mercurica dell'anutolo, il collega prof. Angeli fa alcuni appunti <sup>(2)</sup> ai quali rispondo con qualche ritardo perchè ho voluto corredare la risposta coi necessari fatti sperimentali.

Nella prima parte della sua Nota il prof. Angeli ripete le stesse considerazioni che mi sono fatto io quando dai risultati analitici ho stabilito che i composti ottenuti dai glicoli differenziavano da essi per una molecola di acqua in meno, e se allora ho dato al meccanismo dell'eliminazione quella interpretazione, mi indusse a ciò il *fatto sperimentale* che quei composti, dando la reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, dovevano essere classificati per aldeidi e non per chetoni e qualunque chimico avrebbe allora data la stessa interpretazione mia.

Nella seconda parte il prof. Angeli descrive sommariamente alcune esperienze eseguite sul desossibenzoino  $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$ , sul benzoino  $C_6H_5-CHOH-CO-C_6H_5$  e sul benzile  $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ , atte a dimostrare che l'eccesso di alcali adoperato nella reazione coll'acido del Piloty reagirebbe alla sua volta sul chetone formando aldeide benzoica, la quale reagendo coll'acido del Piloty darebbe origine all'acido benzidrossamico, che si isola dal sale di rame coll'acido cloridrico diluito. Secondo il prof. Angeli la reazione aldeidica da me accertata nei diversi prodotti di disidratazione

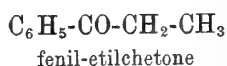
<sup>(1)</sup> Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, serie 5<sup>a</sup>, 2° sem., pag. 245.

<sup>(2)</sup> Id. id., pag. 447.

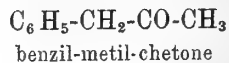
dei glicoli sarebbe generata da un'aldeide prodottasi per azione dell'eccesso di alcali sul chetone primo prodotto di disidratazione, perciò nel caso del glicole dell'acetolo, sarebbe prodotta dall'aldeide anisica e così per gli altri glicoli sperimentati. Questa supposizione del collega, non corredata da fatti sperimentali quantitativi, è però contraria ai dati sperimentali da me pubblicati, perchè la composizione del sale di rame che io ho trovato nel caso del glicole dell'acetolo è 23,09-23,77% Cu e 5,33-5,66% N, il calcolato essendo per  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cu}$  24,77% Cu — 5,46% N, mentre per

il sale ramico dell'acido anisidrossamico  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Cu}$  si calcola Cu% 27,8 N% 6,12, cioè un tenore considerevolmente più elevato di rame e di azoto di quello datomi dall'esperimento.

Ho perciò, come avevo annunziato nella mia Nota dell'agosto passato, ripetuto le mie esperienze sui due chetoni isomeri



e



ed ho ottenuto i seguenti risultati:

*Benzilmetilchetone.* — Il prodotto ritirato dal Kahlbaum, si ridistillò frazionatamente e si adoperò per le esperienze la frazione bollente 210-214°, che rappresenta all'incirca i  $\frac{3}{4}$  del prodotto commerciale.

Gr. 1,34 chetone, disciolti in 10 a 15 cm.<sup>3</sup> di alcool assoluto, si addizionarono di 10 cm.<sup>3</sup> di soluzione acquosa 2 n. di KOH, e quindi poco a poco ed agitando si aggiunsero gr. 1,77 di acido benzol-solfin-idrossilaminico di Piloty, indi si lasciò alla temperatura ambiente dalle ore 16 alle 9 dell'indomani. Si distillò l'alcool a bagno maria, ed il residuo lattiginoso per separazione del chetone che non ha reagito, diluito con 2 a 3 vol. di acqua, si estrasse con etere.

La parte acquosa, scacciato l'etere disciolto per riscaldamento a bagno maria, si acidificò con leggero eccesso di acido acetico; il liquido divenne lattiginoso, e si addizionò di soluzione satura a freddo di acetato ramico. Si ottenne un precipitato fioccoso verde, che lasciato per 24 ore alla temperatura ambiente, si filtrò, si lavò con acqua sino ad eliminazione dell'eccesso di acetato ramico, indi con alcool ed infine con etere.

Il peso di questo sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico è di gr. 0,135. In altre preparazioni, fatte nelle stesse condizioni di tempo e di temperatura, con 2 gr. di chetone e le corrispondenti quantità di acido del Piloty e d'idrato potassico le quantità di composto ramico oscillarono fra gr. 0,2 e 0,05.

Il sale di rame si presenta sotto forma di una polvere microcristallina, di color verde-cromo, praticamente insolubile nell'acqua e nell'alcool; tuttavia

un po' solubile in questi veicoli, perchè si ha dal contatto di essi un soluto che si colora in violetto col cloruro ferrico. Riscaldato lentamente deflagra con grande vivacità, per cui non si può determinare il quantitativo di rame per calcinazione, ed una determinazione di azoto andò perduta per decomposizione troppo rapida. Per la determinazione del rame si operò nel modo seguente:

Gr. 0,4685 di sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico fino a costanza di peso, si agitarono in imbuto a robinetto con 15 a 20 cm.<sup>3</sup> di acqua acidulata con acido solforico al 15 %, e con 90 a 100 cm.<sup>3</sup> di etere, fino a che la soluzione del sale fu completa. Nello strato acquoso, riunite le acque di lavatura, si precipitò coll'idrato sodico l'ossido di rame, che lavato, disseccato e calcinato pesava gr. 0,1394, ossia 23,7 % di Cu.

Il calcolato per	$C_9H_9NO_2Cu$	e	28,04 % Cu
	per $C_9H_9NO_2Cu \cdot 2H_2O$		24,1 " "

In altra porzione si determinò l'acqua ed il rame.

Gr. 0,3356 sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico vennero riscaldati lentamente e gradatamente in stufa a temperature crescenti fra 100°-170°, fino a che a questo limite di temperatura si avesse due pesate costanti nell'intervallo di tre ore di riscaldamento. La perdita di peso fu di gr. 0,0471 ossia 14,03 %.

Il calcolato per  $C_9H_9NO_2Cu \cdot 2H_2O$  e 13,87 %  $H_2O$ .

Inoltre gr. 0,2871 dettero col trattamento sudescritto gr. 0,1000 di Cu O ossia 27,8 % di Cu — Calcolato 28,04.

Da questi dati mi ritengo autorizzato a concludere che il sale ramico è rappresentato dalla formola  $C_9H_9NO_2Cu \cdot 2H_2O$  e non ha la composizione  $C_7H_5NO_2Cu$  che richiede Cu % 32,00, o come si vedrà in seguito la comp.  $(C_7H_5NO_2)_2Cu$  che richiede Cu % 18,93.

L'evaporazione dell'etere lascia l'acido libero sotto forma di una massa cerosa colorata in rosso-bruno che per soggiorno in essiccatore diventa più concreta. Si scioglie un po' nell'acqua e la soluzione dà intensa colorazione rosso-viola col cloruro ferrico. Si trattò la massa con acqua (circa gr. 0,2 con 2 cm.<sup>3</sup> di acqua) lasciandola digerire alla temperatura ordinaria; il filtrato, *incoloro*, svaporato nel vuoto lasciò un tenue residuo cristallino che col disseccamento sull'acido solforico nel vuoto si colorò in giallo-rosso. Questo residuo del peso di 1 a 2 mg. al massimo, fuse completamente a 86-90° in un liquido rosso, e dà sempre, trattato con acqua, una soluzione che col cloruro ferrico si colora intensamente in rosso-viola.

L'acido benzydrossamico è descritto nel Beilstein come cristallizzato in lamine o tavole fusibili a 124-125°, e dal prof. Rimini col punto di fusione 131-132°. Ho preparato per istituire esperienze di confronto, l'acido benzi-

drossamico secondo le prescrizioni del prof. Rimini <sup>(1)</sup>, variando solo la quantità di acido acetico adoperata per neutralizzare l'alcalinità della massa dopo la reazione: mentre egli neutralizza solamente, io ho reso acido con un leggero eccesso, perchè lasciando depositare il sale ramico con eccesso di acetato ramico, questo eccesso si trovi sempre in presenza di acido acetico, per impedire la formazione di acetati basici insolubili.

Il sale di rame dell'acido benzidrossamico è rappresentato dalla formola

$$\left( \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \right)_2 \text{Cu.}$$

perchè alla determinazione del rame dette il seguente risultato.

Gr. 0,1345 sale disseccato fino a costanza di peso nel vuoto sull'acido solforico dettero alla calcinazione gr. 0,0318 di CuO, per cui in 100 p.

	Trovato	Calcolato
Cu	18,88	18,93

È una polvere micro-cristallina di color azzurro-chiaro, che riscaldata lentamente si decompone senza deflagrazione. L'acido libero cristallizza dall'acqua in cristalli aghiformi arborescenti fusibili a 126-127°.

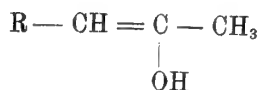
Il *fenil-etilchetone* trattato nelle stesse condizioni di alcalinità coll'acido del Piloty non dà la minima formazione di composto idrossamico come prevedevo nella Nota stampata qualche mese fa in questi Rendiconti.

Tanto l'anisilmetilchetone ottenuto per disidratazione del glicole dell'anelolo, quanto il benzil-metilchetone non danno composto ramico che si colora in rosso-viola col percloruro di ferro, quando invece di adoperare l'acido del Piloty e sovrasaturarlo di alcali, si adoperi il suo sale sodico, preparato colle quantità stechiometriche di etilato sodico e soluzione alcoolica dell'acido libero, e quindi la reazione del collega Angeli può sempre essere impiegata come diagnostica delle aldeidi. Se invece la reazione si fa nelle condizioni di alcalinità adottate dal prof. Rimini, alcuni chetoni possono dare composti ramici che si colorano in rosso-viola col cloruro ferrico e quindi confondersi colle aldeidi.

Non sono poi d'accordo sul modo d'interpretare l'azione dell'eccesso di alcali sui chetoni proposto dal collega Angeli, od almeno le sue esperienze descritte troppo sommariamente non mi danno la convinzione che fra i prodotti dell'azione degli alcali sui chetoni sperimentati si trovi l'acido benzidrossamico. Le esperienze su descritte sul benzil-metilchetone mi dimostrano che il sale di rame ottenuto non è il sale di rame dell'acido benzidrossamico sia per la composizione sia per le proprietà fisiche. Perciò mi pare

<sup>(1)</sup> Gazz. chim. ital. T. 31, II, 1901, pag. 86.

più conforme ai fatti osservati l'interpretazione proposta nella mia Nota citata, che cioè coll'acido di Piloty reagisca la forma enolica del chetone



forma enolica che si produce per azione dell'alcali, perchè il chetone ottenuto dal glicole dell'acetolo, come il benzil-metilchetone non decolorano la prima goccia di soluzione  $\frac{\text{N}}{10}$  di bromo (<sup>1</sup>). Tale forma enolica non pare prodursi coi chetoni  $\text{R} - \text{CO} - \text{CH} - \text{CH}_3$ , e quindi la mancanza della formazione del composto nitrossilico che produce il composto ramico insolubile.

**Meccanica.** — *Sul principio di reciprocità.* Nota di GUSTAVO COLONNETTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Il teorema che qui mi propongo di esporre può, sotto un certo aspetto, considerarsi come una particolare forma, nuova s'io non m'inganno, di quel principio di reciprocità che occupa meritatamente, nella teoria dell'elasticità, uno dei più cospicui posti, sia per l'elegante semplicità che gli è caratteristica, sia ancora per la meravigliosa abbondanza dei problemi nei quali esso trova utile applicazione.

Sotto questa nuova sua forma, esso riduce, in ogni caso, il problema della ricerca delle caratteristiche della sollecitazione relativa ad una data sezione di un sistema elastico (ovvero della reazione di un dato suo vincolo) prodotta da una qualsiasi condizione di carico, al problema, sempre più semplice, dell'analisi delle variazioni di configurazione di cui lo stesso sistema divien suscettibile dopo che in esso siasi praticato un conveniente taglio; applicato al caso di un'unica forza esterna concentrata ed unitaria, esso potrebbe assumersi come la logica base di tutta quanta la teoria dei diagrammi d'influenza delle tensioni elastiche.

A questa teoria le cui varie parti vengono di solito trattate coi metodi i più disparati, esso potrebbe conferire quella medesima omogeneità e semplicità che, nella teoria dei diagrammi d'influenza delle deformazioni, si ottiene mediante l'applicazione diretta del noto e geniale enunciato che, dello stesso principio, venne dato dal Maxwell.

In un qualsiasi sistema elastico, comunque vincolato, in equilibrio sotto l'azione di forze date, si può sempre immaginare praticato un taglio in modo

(<sup>1</sup>) Vedi Hurt H. Meyer. Liebig's Ann. 380, 1911, 212.

affatto arbitrario senza che perciò venga ad essere in alcun modo alterato lo stato di equilibrio, purchè alle due faccie del taglio si intendano applicate due distribuzioni continue di tensioni, equivalenti alle tensioni elastiche che, prima del taglio, si trasmettevano nell'interno del sistema attraverso alle faccie stesse.

Immaginiamo di far subire alle due faccie del taglio uno spostamento relativo infinitesimo. Il sistema tagliato può, durante una tale variazione di configurazione, a seconda dei casi e specialmente in relazione col grado suo di connessione, comportarsi in due modi ben distinti. Può accadere cioè che lo spostamento relativo anzidetto non richieda per essere realizzato se non semplici moti rigidi (compatibili coi vincoli che, malgrado il taglio, si intendono conservati) del sistema o anche soltanto di qualche sua porzione. Può avvenire invece che un tale spostamento relativo non possa prodursi senza una concomitante deformazione elastica vera e propria del sistema tagliato o almeno di qualche sua parte <sup>(1)</sup>.

Nel primo caso il sistema deve (in vista della piccolezza degli spostamenti), ritenersi in equilibrio nella nuova sua configurazione sotto l'azione delle stesse forze esterne date e delle medesime distribuzioni di tensioni sopra definite. Nel secondo caso invece il sistema, per essere mantenuto in equilibrio nella sua nuova configurazione sotto l'azione delle solite forze esterne, richiede ovviamente una variazione delle dette due distribuzioni di tensioni, variazione che noi riterremo a sua volta infinitesima e tale che su elementi corrispondenti (cioè primitivamente coincidenti) delle due faccie, le tensioni applicate, già eguali e contrarie, si conservino eguali e contrarie.

La variazione di configurazione così definita è in ogni caso da considerarsi come *impossibile* pel sistema dato nel suo insieme; e precisamente è da considerarsi come *incongruente* se il taglio è stato praticato per modo che ne risulti alterato il grado di connessione del sistema, come *congruente* ma *incompatibile coi vincoli* se si è fatto coincidere il taglio colla superficie di separazione del sistema da uno o da parecchi dei corpi che lo vincolano. Essa variazione è però, nelle ipotesi fatte, evidentemente *equilibrata* nel senso che le componenti di tensione che la caratterizzano, soddisfano alle equazioni generali dell'equilibrio in tutti quei campi, così interni che superficiali, del sistema dato, nei quali la forza esterna è esplicitamente data; ne segue che, mentre nel primo caso l'energia elastica o lavoro di deforma-

(1) Non sarebbe difficile mettere in relazione questa distinzione dei casi possibili in due diverse categorie, con un'altra che, nella Scienza delle Costruzioni è fondamentale. Si potrebbe infatti dimostrare che si verifica la prima ipotesi sempre quando la risultante delle tensioni elastiche che, nel sistema dato, si trasmettono attraverso la sezione considerata, è staticamente determinata. Si avvera per contro la seconda ipotesi ogniqualevolta quella risultante non è suscettibile di esser determinata col solo sussidio delle leggi della statica dei corpi rigidi.

zione  $\Phi$  si mantiene costante durante la variazione di configurazione, nel secondo essa subisce una variazione positiva infinitesima del secondo ordine <sup>(1)</sup>. Nell'un caso, come nell'altro, la variazione prima di quell'energia elastica dev'essere nulla:

$$\delta\Phi = 0.$$

Se pertanto, indicati con:

$S$  lo spazio (connesso) occupato dal sistema,

$\sigma$  la superficie che lo limita,

$\sigma'$  e  $\sigma''$  rispettivamente le due faccie del taglio,

$\Sigma = \sigma + \sigma' + \sigma''$  la superficie totale del sistema tagliato,

$\mathbf{F}$  la forza esterna riferita all'unità di massa, e  $\mathbf{F}_\sigma$  la pressione riferita alla unità di superficie, agenti nei singoli punti rispettivamente interni e superficiali del sistema,

$s$  lo spostamento di un punto qualunque  $P$  del sistema stesso, prodotto dalla ipotetica variazione di configurazione,

si applica a tale variazione di configurazione (da considerarsi come possibile, cioè congruente e compatibile coi vincoli, per quanto non più equilibrata, pel sistema *tagliato* e sollecitato, oltrechè dalle forze esterne esplicitamente date, anche dalle due *primitive* distribuzioni di tensioni sulle due faccie del taglio, riguardate esse pure come forze esterne costanti) il noto principio dei lavori virtuali, si ottiene <sup>(2)</sup>:

$$(I) \quad \int_S \mathbf{F} \times s dS + \int_\Sigma \mathbf{F}_\sigma \times s d\sigma = -\delta\Phi = 0$$

<sup>(1)</sup> Rispetto ad una tale variazione di configurazione l'energia elastica  $\Phi$  del sistema dato è infatti, in questo secondo caso, minima. Del contrastato rigore di questa proposizione, dovuta com'è noto al Menabrea, io mi sono occupato in una mia recentissima Memoria su *L'equilibrio elastico dal punto di vista energetico* (Memorie della R. Accademia delle scienze di Torino, serie II, tom. LXII, pag. 479). In quell'occasione ho creduto opportuno escludere dalle mie considerazioni quelle particolari variazioni di configurazione per le quali si annulla, oltre alla prima, anche la variazione seconda dell'energia elastica: cioè addirittura (tenuta presente la natura quadratica della funzione) la sua variazione totale: e ciò malgrado che, nelle applicazioni, della variazione seconda e del suo segno non si tenga notoriamente conto veruno. Rinunziando però ad una tale restrizione, l'equazione (15)

$$\delta\Phi = 0$$

della citata mia Memoria vale in un campo assai più generale di quello allora definito e, pur continuando ad esprimere, nel caso particolare dei stesimi iperstatici, le note leggi dell'equilibrio elastico, viene ad includere in sè, nella sua espressione più generale, la legge fondamentale in base alla quale, per l'equilibrio dei sistemi elastici (siano essi staticamente determinati od iperstatici, poco importa) debbono essere soddisfatte quelle stesse equazioni che regolano l'equilibrio dei sistemi rigidi.

<sup>(2)</sup> Uso qui le notazioni proposte dai professori C. Burali-Forti e R. Marcolongo, nei loro *Elementi di Calcolo Vettoriale* (Bologna 1909 e Parigi 1910).

ove il secondo integrale equivale alla somma

$$\int_{\sigma} \mathbf{F}_{\sigma} \times \mathbf{s} d\sigma + \int_{\sigma'} \mathbf{F}_{\sigma'} \times \mathbf{s}' d\sigma' + \int_{\sigma''} \mathbf{F}_{\sigma''} \times \mathbf{s}'' d\sigma''$$

ovvero anche, visto che in punti corrispondenti di  $\sigma'$  e di  $\sigma''$  è sempre  $\mathbf{F}_{\sigma'} = -\mathbf{F}_{\sigma''}$ , all'altra:

$$\int_{\sigma} \mathbf{F}_{\sigma} \times \mathbf{s} d\sigma + \int_{\sigma'} \mathbf{F}_{\sigma'} \times (\mathbf{s}' - \mathbf{s}'') d\sigma'$$

nella quale compare in evidenza il vettore  $\mathbf{s}' - \mathbf{s}''$  spostamento relativo del punto generico della faccia  $\sigma'$  rispetto al punto suo corrispondente sulla faccia  $\sigma''$ .

Nell'ipotesi che le due faccie in questione non abbiano subito, durante la nota variazione di configurazione, alcuna deformazione (cioè mutamento alcuno di forma nè di dimensioni), ma si siano soltanto spostate nello spazio, il loro moto relativo, per la supposta sua piccolezza, può notoriamente assimilarsi ad un moto elementare elicoidale, cioè può considerarsi come risultante della sovrapposizione di una rotazione elementare di ampiezza  $\omega$  attorno ad una data retta  $r$  come asse, e di una traslazione elementare di ampiezza  $\epsilon$  parallelamente a quella medesima retta.

Indicato pertanto con  $O$  un punto qualsiasi dell'asse  $r$  del moto relativo, e con  $\mathbf{k}$  un vettore unitario diretto parallelamente a questo asse, è lecito porre:

$$\mathbf{s}' - \mathbf{s}'' = \epsilon \mathbf{k} + \omega \mathbf{k} \wedge (\mathbf{P} - O);$$

con che la (I) diviene:

$$(II) \quad \int_{\mathbf{s}} \mathbf{F} \times \mathbf{s} dS + \int_{\sigma} \mathbf{F}_{\sigma} \times \mathbf{s} d\sigma + \epsilon \mathbf{k} \times \int_{\sigma'} \mathbf{F}_{\sigma'} d\sigma' + \\ + \omega \mathbf{k} \times \int_{\sigma'} (\mathbf{P} - O) \wedge \mathbf{F}_{\sigma'} d\sigma' = 0.$$

Noi scriveremo più brevemente:

$$(II') \quad \int_{\mathbf{s}} \mathbf{F} \times \mathbf{s} dS + \int_{\sigma} \mathbf{F}_{\sigma} \times \mathbf{s} d\sigma + \epsilon \mathbf{k} \times \mathbf{F}_{\sigma'}^* + \omega \mathbf{k} \times \mathbf{M}_{\sigma'}^* = 0,$$

indicando con

$$\mathbf{F}_{\sigma'}^* = \int_{\sigma'} \mathbf{F}_{\sigma'} d\sigma'$$

e con

$$\mathbf{M}_{\sigma'}^* = \int_{\sigma'} (\mathbf{P} - O) \wedge \mathbf{F}_{\sigma'} d\sigma'$$



rispettivamente la risultante delle tensioni elastiche che nello stato di equilibrio del sistema dato si trasmettono attraverso il taglio, ed il vettore momento dello stesso sistema di tensioni rispetto al punto O.

Se, come caso particolare, il moto relativo di  $\sigma'$  rispetto a  $\sigma''$  si riduce ad una semplice traslazione di ampiezza unitaria in direzione negativa

$$(\varepsilon = -1, \omega = 0),$$

si trova:

$$(III) \quad \int_S \mathbf{F} \times \mathbf{s} dS + \int_{\sigma} \mathbf{F}_{\sigma} \times \mathbf{s} d\sigma = \mathbf{k} \times \mathbf{F}_{\sigma'}^*.$$

Similmente nell'ipotesi che il moto relativo in questione consti di una semplice rotazione di ampiezza unitaria nel senso delle rotazioni negative

$$(\varepsilon = 0, \omega = -1),$$

si ottiene:

$$(IV) \quad \int_S \mathbf{F} \times \mathbf{s} dS + \int_{\sigma} \mathbf{F}_{\sigma} \times \mathbf{s} d\sigma = \mathbf{k} \times \mathbf{M}_{\sigma'}^*.$$

Di qui il teorema:

« La componente secondo una data direzione (ovvero: il momento rispetto ad un dato asse), della forza interna che, in un sistema elastico in equilibrio sotto l'azione di forze date, si trasmette attraverso ad una data sezione, è, misurata dal medesimo numero che misura il lavoro che eseguirebbero le dette forze qualora, tagliato il sistema secondo la data sezione, si costringessero le due facce del taglio ad una traslazione relativa, unitaria e negativa, nella direzione prescelta (ovvero: ad una rotazione relativa, pure unitaria e negativa, attorno all'asse prescelto) <sup>(1)</sup> ».

Nel campo delle applicazioni ha una speciale importanza il caso particolarissimo in cui il sistema trovasi sollecitato soltanto da un'unica forza esterza  $\mathbf{P}$  che si suppone concentrata e di grandezza unitaria; denotando

(1) Le formole (III) e (IV) e, con esse, l'enunciato che da esso deriva, possono essere ricavate con procedimenti diretti, a volte anche assai semplici, nei vari casi particolari nei quali sono suscettibili di applicazione. E precisamente esse possono dedursi nei casi staticamente determinati.

Direttamente dalle equazioni generali dell'equilibrio dei sistemi rigidi; un'opportuna applicazione del teorema di Betti condurrà invece ad una dimostrazione valida nei casi iperstatici.

È anzi, a questo proposito, da rilevarsi che precisamente all'uso di ricorrere, a seconda dei casi, all'uno o all'altro di questi procedimenti speciali, dev'essere attribuita la consueta separazione della teoria dei diagrammi d'influenza delle tensioni elastiche in due parti fra loro indipendenti (e riguardanti l'una gli sforzi staticamente determinati l'altra i soli sforzi iperstatici), separazione che, solo dal punto di vista didattico, sembra a chi scrive, giustificabile.

allora con  $s_p$  il vettore spostamento del punto d'applicazione P della forza nella solita variazione di configurazione, le (III) e (IV) divengono rispettivamente, a mezzo di un semplice passaggio al limite:

$$(III') \quad \mathbf{P} \times s_p = \mathbf{k} \times \mathbf{F}_{\sigma'}^*$$

e

$$(IV') \quad \mathbf{P} \times s_p = \mathbf{k} \times \mathbf{M}_{\sigma'}^*$$

mentre il teorema sopra enunciato assume la forma:

« La componente secondo una data direzione (ovvero: il momento rispetto ad un dato asse), della forza integra che si trasmette attraverso ad una data sezione di un sistema elastico in equilibrio sotto l'azione di una sollecitazione esterna unitaria applicata in un punto generico P in direzione arbitraria, è, in grandezza, eguale allo spostamento che il punto P subirebbe nella stessa direzione qualora, tagliato il sistema secondo la data sezione, si costringessero le due faccie del taglio ad una traslazione relativa, unitaria e negativa, nella direzione prescelta (o rispettivamente: ad una rotazione relativa, pure unitaria e negativa, attorno all'asse prescelto) ».

**Matematica.** — *Sur les transformations des surfaces algébriques laissant invariant un système continu de courbes.* Nota di LUCIEN GODEAUX, presentata dal corrisp. F. ENRIQUES.

1. MM. Enriques et Fano ont établi naguère que si une surface algébrique possède une transformation projective non périodique en elle-même, elle est rationnelle ou réglée. Ce théorème permet d'affirmer qu'une surface algébrique possédant une transformation birationnelle non périodique en elle-même, laissant invariant un système linéaire de courbes de dimension  $> 1$ , est rationnelle ou appartient à la classe des surfaces réglées (car au moyen du système linéaire invariant, ou d'un multiple convenable de ce système, on est ramené à une surface pour laquelle la transformation devient une transformation projective). On peut se demander s'il est possible de caractériser les surfaces qui admettent une transformation birationnelle non périodique en elle-même, laissant invariant, non plus un système linéaire de courbes, mais un système continu. La réponse est affirmative et on arrive précisément au théorème suivant:

*Si une surface algébrique possède une transformation birationnelle non périodique en elle-même, T laissant invariant un système continu de courbes qui n'est ni un faisceau de courbes elliptiques invariantes pour T*

ou pour  $T^r$ , ni un faisceau linéaire invariant de courbes elliptiques, cette surface est :

1°) rationnelle ou appartient à la classe des surfaces réglées ( $P_4 = P_6 = 0$ ,  $p_a \leq 0$ ), ou

2°) elle possède un groupe continu de transformations birationnelles en elle-même, et alors, elle est hyperelliptique ( $p_g = P_4 = 1$ ,  $p_a = -1$ ), ou elliptique ( $p_g P_4 \neq 1$ ,  $p_a = -1$ ).

Les surfaces que nous excluons possèdent toutes un faisceau de courbes elliptiques, mais c'est précisément là le cas général des surfaces admettant des transformations non périodiques, car M. Enriques a montré que si une surface n'appartenant pas à la classe des réglées (rationnelles ou irrationnelles) et n'ayant pas un groupe continu de transformations birationnelles, possède une transformation birationnelle non périodique, elle possède un faisceau de courbes elliptiques, ou bien elle a tous les genres égaux à un (1). Remarquons cependant que notre théorème permettra de répondre à la question posée récemment par M. Severi (2).

Qu'il me soit permis de remercier M. Enriques, grâce aux conseils duquel j'ai pu mener à bonne fin ce travail.

2. Soit  $F$  une surface algébrique admettant une transformation birationnelle non périodique  $T$ , en elle-même. Par hypothèse, cette transformation laisse invariant un système continu de courbes  $\{C\}$ . Deux cas peuvent se présenter :

- a) Le système  $\{C\}$  est un faisceau;
- b) Le système  $\{C\}$  est d'indice supérieur à l'unité.

Nous traiterons d'abord ce second cas. Tout d'abord, remarquons que le système  $\{C\}$  peut être supposé ne pas appartenir à un système linéaire, car celui-ci, ou un multiple convenable de celui-ci, serait au moins  $\infty^3$  et le théorème d'Enriques-Fano serait applicable. De plus, on peut admettre que tout système linéaire  $|C|$ , contenu dans  $\{C\}$ , est au moins triplement infini. S'il en était autrement, on considérerait, au lieu de  $\{C\}$ , un de ses multiples convenablement choisi (3), certainement invariant pour  $T$ .

(1) *Sulle superficie algebriche che ammettono una serie discontinua di trasformazioni birazionali*, Rend. Accad. Lincei, 1906.

(2) *Complementi alla teoria della base per la totalità delle curve di una superficie algebrica*, Rend. di Palermo, 1910, t. XXX.

(3) On établit simplement qu'un multiple de  $|C|$ ,  $|nC|$  contient des systèmes linéaires,  $|nC|$ , au moins  $\infty^3$ , pour  $n$  assez grand. Si  $m$  et  $\pi$  sont les degré et genre virtuels de  $C$ , les degré et genre virtuels de  $nC$  sont respectivement

$$M = n^2 m, \quad \Pi = n\pi + \frac{1}{2} n(n-1)m - (n-1).$$

On peut choisir  $n$  suffisamment grand pour que

$$M - \Pi + 1 = \frac{1}{2} m n (n+1) - n(\pi-1)$$

soit aussi grand qu'on le veut. Alors, par le théorème de Riemann-Roch, le système  $|nC|$  a la dimension au moins égale à trois. Ajoutons que  $\{C\}$  n'étant pas un faisceau, le système  $\{nC\}$  est certainement irréductible.

Considérons un modèle projectif  $F^*$  de la surface  $F$ , situé dans  $S_3$ , et dont les sections planes sont des courbes  $C$ . Les transformations  $T, T^2, \dots$  vont changer ces sections planes en des courbes d'un système continu; et par conséquent, ces courbes seront découpées sur la surface  $F^*$  par des surfaces d'un même ordre  $\mu$ , formant un système continu. Soient  $i_1, i_2, \dots$  les paramètres (en nombre fini) dont dépendent les surfaces de ce système continu. Les transformations  $T, T^2, \dots$  pourront évidemment être représentées par des formules

$$\begin{cases} x' = \varphi(x, y, z, i_1, i_2, \dots), \\ y' = \psi(x, y, z, i_1, i_2, \dots), \\ z' = \chi(x, y, z, i_1, i_2, \dots). \end{cases}$$

les fonctions  $\varphi, \psi, \chi$  étant d'ordre  $\mu$ , et les transformations étant seulement caractérisées par les valeurs des paramètres  $i_1, i_2, \dots$

Si

$$f(x, y, z) = 0$$

est l'équation de la surface  $F^*$ , on devra avoir, par hypothèse,

$$f(\varphi, \psi, \chi) \equiv f(x, y, z).$$

De cette identification, on déduit des équations algébriques liant les paramètres  $i_1, i_2, \dots$ . Les solutions de ces équations seront en nombre infini, puisque l'on a une infinité de transformations  $T, T^2, \dots$ ; et par conséquent, elles formeront une variété continue. Par suite, la surface  $F^*$ , ou  $F$ , aura une série continue de transformations birationnelles en elle-même.

Si cette série forme un groupe, la surface  $F$  est <sup>(1)</sup> rationnelle, ou appartient à la classe des réglées, ou bien elle est hyperelliptique, ou elliptique. Si cette série ne forme pas un groupe, la surface  $F$  est rationnelle ou référable à une réglée <sup>(3)</sup>.

3. Examinons maintenant le cas où le système continu  $\{C\}$  est un faisceau.

Le faisceau  $\{C\}$  peut être invariant de deux façons, suivant que la transformation  $T$  change une courbe  $C$  en elle-même, ou en une autre courbe  $C$ . Dans la première hypothèse, un théorème de Hürwitz permet d'affirmer que les courbes  $C$  sont rationnelles (et alors la surface  $F$  se laisse transformer en une réglée) ou elliptiques (et la surface  $F$  est du type général assigné par M. Enriques aux surfaces admettant une transformation

<sup>(1)</sup> Enriques, *Sulle superficie che ammettono un gruppo continuo di trasformazioni...* Rendiconti di Palermo, 1905, t. XX.

<sup>(2)</sup> Castelnuovo ed Enriques, *Sopra alcune questioni fondamentali nella teoria delle superficie algebriche*, Annali di Matematica, 1901, ser. 3<sup>a</sup>, t. VI.

non-périodique). Supposons donc que la transformation  $T$  change une courbe  $C$  en une autre courbe  $C$  de façon à donner une suite infinie de courbes  $C$  homologues appartenant au même faisceau. Supposons de plus que la surface  $F$  n'est ni rationnelle, ni référible par une transformation birationnelle à une surface réglée, ce qui n'enlève rien à la généralité.

Le faisceau  $\{C\}$ , considéré comme suite continue d'éléments (courbes), est transformé en lui-même par une transformation non périodique, et par suite, il est rationnel ou elliptique (théorème de Hürwitz).

Dans le faisceau  $\{C\}$ , les modules des courbes  $C$  dépendent algébriquement du paramètre du faisceau. Mais en partant d'une courbe  $C$  et appliquant successivement la transformation  $T$ , on obtient une infinité de courbes ayant les mêmes modules. Cette propriété va nous permettre de montrer que la surface  $F$  admet un groupe continu de transformations birationnelles en elle-même, sauf dans le cas où les courbes  $C$  sont elliptiques et le faisceau  $\{C\}$  linéaire.

Distinguons deux cas, suivant que le faisceau  $\{C\}$  est elliptique, ou linéaire.

Si le faisceau  $\{C\}$  est elliptique, il ne peut contenir des courbes  $C$  ayant un point double (ou multiple). Supposons en effet qu'il y ait une courbe  $\bar{C}$  dotée d'un point double. La courbe  $\bar{C}$  est certainement invariante pour  $T$ , sans quoi on aurait, dans le faisceau, une infinité de courbes ayant le genre inférieur à celui d'une  $C$  générique, ce qui est impossible. D'autre part, une transformation non périodique donnée sur une courbe elliptique ne peut posséder de coïncidences, donc la courbe  $\bar{C}$  ne peut être invariante pour la transformation  $T$ , non périodique, opérant sur le faisceau elliptique  $\{C\}$ . Par suite, le faisceau  $\{C\}$  ne possède pas de courbes ayant un point double (ou multiple). Cela étant, on déduit d'une formule donnée par MM. Castelnuovo et Enriques (loc. cit., n. 6), que l'invariant de Zeuthen-Segré de  $F$  est  $I = -4$ . Mais, pour la surface  $F$ , on a  $p^{(1)} = 1$  (Enriques, loc. cit., Rend. Acc. Lincei): donc

$$I + p^{(1)} = 12p_a + 9 = -3,$$

et  $p_a = -1$ . On sait que les surfaces ayant  $p_a = -1$  admettent un groupe continu de transformations birationnelles (Enriques, loc. cit., Rend. Palermo).

Passons au cas où le faisceau  $\{C\}$  est linéaire, les courbes  $C$  n'étant pas elliptiques. On peut de plus supposer que les courbes  $C$  ne sont pas rationnelles, sans quoi, la surface  $F$  serait référible à une réglée.

Deux courbes  $C$  quelconques, de genre  $p > 1$ , ont des modules égaux, par suite il existe entre ces courbes un certain nombre de transformations birationnelles. Ce nombre est certainement fini, sans quoi les courbes  $C$  seraient elliptiques ou rationnelles. Désignons ce nombre par  $n$ . Alors, partant d'un point  $P$  d'une courbe  $C$  et construisant les conjugués sur les dif-

férentes courbes du faisceau, on obtient une courbe  $K$ , certainement transformée en elle-même par la transformation  $T$  (et par suite elliptique ou rationnelle). Faisant varier le point  $P$ , on obtient un faisceau de courbes  $K$  invariantes. Remarquons que si les courbes  $K$  étaient réductibles, elles seraient composées avec les courbes d'un faisceau, lequel serait sûrement invariant pour  $T$ .

Le système  $\{C + K\}$ , ou un multiple convenable de ce système, donne lieu à un système continu invariant pour la transformation  $T$ , qui n'est pas un faisceau. Nous avons déjà démontré que dans ce cas, la surface  $F$ , si elle n'est pas réductible à une réglée, possède un groupe continu de transformations birationnelles en elle-même.

Ainsi se trouve complètement démontré le théorème annoncé dans le préambule.

3. Du théorème qui vient d'être établi et du théorème de M. Enriques, on déduit que :

*Si une surface algébrique de genre  $p_a \geq 0$ , non rationnelle, possède une transformation birationnelle non périodique en elle-même  $T$ , les seuls systèmes continus (linéaires ou non) que la transformation laisse invariants peuvent être des faisceaux de courbes elliptiques invariantes (pour  $T$  ou pour  $T^r$ ) et des faisceaux linéaires de courbes elliptiques.*

**Matematica.** — *Sopra un teorema relativo agli insiemi.* Nota del dott. L. ORLANDO, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

Denoti  $(a, b)$  un intervallo d'ampiezza finita  $b - a > 1$ , sul quale esista un'infinità numerabile di insiemi  $\omega$  di punti; ognuno di questi  $\omega$  abbia la misura di Borel non più piccola di 1. Dico che esiste nell'intervallo  $(a, b)$  un insieme  $X$  di punti comuni ad un'infinità di insiemi  $\omega$ , e che  $X$  ha misura non più piccola di 1. Sulla misurabilità di  $X$  e di altri insiemi che dobbiamo adoperare, rimandiamo il lettore a pag. 108 delle *Lezioni sull'integrazione* di Lebesgue.

Il teorema che abbiamo enunciato non è nuovo, ma le dimostrazioni che finora se ne danno sono molto più complicate di questa che ho qui l'onore di esporre.

Diremo che un punto dell'intervallo  $(a, b)$  è dell'ordine  $\nu$  quando esso è comune a  $\nu$  insiemi  $\omega$ ; e chiameremo  $m_\nu$  la misura dell'insieme di tutti i punti d'ordine  $\nu$ . Per esempio,  $m_1$  sarà la misura dell'insieme dei punti coperti una sola volta.

Supponiamo, per assurdo, che la misura  $m_\infty$  dei punti d'ordine infinito non superi  $1 - \sigma$ , dove  $\sigma$  è un numero positivo fisso, arbitrariamente piccolo.

La serie

$$m_1 + m_2 + m_3 + \dots, \quad ,$$

di termini non negativi, converge evidentemente verso un valore non più grande di  $b - a$ . Posto

$$R_\nu = m_{\nu+1} + m_{\nu+2} + m_{\nu+3} + \dots,$$

noi possiamo dunque determinare  $\nu$  in modo che risulti  $R_\nu < \frac{\sigma}{2}$ . La misura dei punti d'ordine  $> \nu$  risulterà  $< 1 - \frac{\sigma}{2}$ .

Consideriamo tutti gl'insiemi  $\omega$  che sopra  $(a, b)$  determinano i punti d'ordine non superiore a  $\nu$ . Se questi insiemi  $\omega$ , ora considerati, non sono tutti gli  $\omega$ , allora esisterà qualche altro  $\omega$  (di misura non più piccola di 1), i punti del quale si troveranno tutti fra i punti d'ordine  $> \nu$ . E allora i punti d'ordine  $> \nu$  non potranno avere misura  $< 1 - \frac{\sigma}{2}$ .

Se poi questi insiemi  $\omega$ , che sopra  $(a, b)$  determinano i punti d'ordine non superiore a  $\nu$ , sono tutti gli  $\omega$ , non può accadere che ognuno di essi apporti ai punti d'ordine non superiore a  $\nu$  un contributo avente misura  $> \frac{\sigma}{4}$ . Assunti, infatti,  $N > \frac{4}{\sigma}(b - a)\nu$  insiemi  $\omega$ , ognuno dei quali apporti all'intervallo  $(a, b)$  un contributo di misura  $> \frac{\sigma}{4}$ , questi contributi non potranno (neanche con  $\nu$  sovrapposizioni, e tanto meno quanto meno si sovrappongano) trovare posto in un intervallo di misura  $b - a$ . Ne risulta che esiste almeno un  $\omega$  (di misura non più piccola di 1), il quale apporta ai punti d'ordine  $> \nu$  un contributo di misura  $> 1 - \frac{\sigma}{4}$ . Ne emerge subito l'assurdo dell'ipotesi indebitamente ammessa, e la necessità che sia valido il teorema enunciato.

Il teorema si può apparentemente estendere, togliendo la riserva che l'insieme degli  $\omega$  sia numerabile, e poi non supponendo la misurabilità degli  $\omega$ , ma obbligandoli ad avere non inferiori ad 1 le misure inferiori. Ricavando allora dall'insieme degli  $\omega$  un insieme numerabile, e da ognuno degli  $\omega$  che lo costituiscono ricavando un insieme misurabile di misura non inferiore a 1, si giunge sempre ad un insieme misurabile  $X$ , di misura non inferiore ad 1, il quale raccoglie una parte dei punti d'ordine infinito; ciò mostra che la misura inferiore dei punti d'ordine infinito, dovuti a tutti gli  $\omega$ , non è più piccola di 1.

Fisica matematica. — *Sulla propagazione del calore.* Nota del dott. L. SILLA, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Meccanica.** — *Sulla conservazione dell'energia e della materia del campo gravitazionale.* Nota di MAX ABRAHAM, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Fisica.** — *Intorno ad un modo di osservare quando due stelle hanno la stessa altezza o lo stesso azimut.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Gli strumenti di cui mi servo per verificare l'ora data dall'orologio di precisione del Gabinetto fisico dell'Università di Cagliari, sono stati costruiti collo scopo di supplire alla mancanza di strumenti stabili e precisi e sono basati sull'osservazione delle altezze corrispondenti d'una stella; ogni determinazione richiede quindi due osservazioni a parecchie ore d'intervallo, ciò che riesce incomodo specialmente se si vogliono eseguire parecchie determinazioni con stelle diverse.

Rimedia a questo inconveniente il noto metodo fondato sulla determinazione degli istanti diversi, in cui due stelle, aventi declinazioni poco differenti, hanno la stessa altezza.

Ho costruito per lo stesso scopo uno strumento molto semplice che dà modo di osservare quando due stelle qualsiasi hanno la stessa altezza; esso consiste essenzialmente d'un cannocchiale mobile in altezza ed azimut e di uno specchietto verticale sospeso a modo di pendolo per mezzo di un coltello o di qualsiasi altra disposizione equivalente, collocato dinanzi all'obbiettivo in modo da ostruirlo in parte e mobile attorno ad un asse verticale che gli serve di sostegno.

Due stelle piuttosto lontane abbiano all'incirca la stessa altezza, dimodochè dirigendo il cannocchiale prima verso l'una e poi verso l'altra senza modificarne l'inclinazione, entrambe capitino successivamente nel campo.

Se mentre il cannocchiale è diretto verso una delle stelle si colloca nel suo campo lo specchietto e lo si orienta convenientemente, si potrà ottenere che compaiano simultaneamente entrambe le stelle, una vista direttamente, l'altra per riflessione sullo specchietto, e che esse siano sulla stessa verticale. Se l'osservazione è stata incominciata in tempo opportuno, e se si varia gradatamente l'orientazione dello specchietto in modo che le due immagini si mantengano sulla stessa verticale, si vedranno queste avvicinarsi,



coincidere ed allontanarsi. Se lo specchio è esattamente verticale, la coincidenza avverrà quando le due stelle hanno la stessa altezza, ed osservata l'ora di questa coincidenza data dall'orologio e l'ora dell'equaltezza calcolata mediante i dati delle tavole astronomiche, la differenza darà l'errore dell'ora data dall'orologio.

Non sarebbe molto difficile ottenere che lo specchietto nella sua posizione d'equilibrio fosse esattamente verticale, tuttavia ciò non è necessario e forse neppure utile.

Se lo specchietto è un po' inclinato verso l'osservatore (ossia produce immagini più alte degli oggetti cui corrispondono) si diriga il cannocchiale verso la stella che si abbassa e si osservi per riflessione quella che s'innalza; se invece lo specchietto è un po' inclinato dalla parte opposta all'osservatore (ossia produce immagini più basse degli oggetti cui corrispondono) si diriga il cannocchiale sulla stella che s'innalza e si osservi per riflessione quella che si abbassa. In entrambi i casi le due immagini avvicinantisi (quando si allontanano non possono più venire a contatto, l'ora dell'osservazione è trascorsa) appaiono più vicine per effetto dell'inclinazione dello specchio, la coincidenza ossia l'equaltezza delle due immagini avverrà quindi un po' prima dell'equaltezza delle due stelle. Osservato e notato l'istante della coincidenza si scambino le orientazioni del cannocchiale e dello specchietto, cioè si diriga il cannocchiale sulla stella che prima era osservata per riflessione, e si collochi e orienti lo specchietto in modo da vedere nel campo, per riflessione la stella che prima appariva nel campo direttamente. In tali condizioni le immagini, supposte ancora avvicinantisi, saranno allontanate per effetto dell'inclinazione invertita dello specchietto, la coincidenza ossia l'equaltezza delle due immagini avverrà dopo l'equaltezza delle due stelle e se il ritardo è abbastanza grande cioè se l'inclinazione dello specchio è sufficiente, o se il cambiamento di direzione e di posizione del cannocchiale dello specchietto è effettuato con sufficiente rapidità, si potrà osservare e notare l'ora della nuova coincidenza delle due immagini. Dalle ore delle suddette due osservazioni si potrà dedurre quella dell'equaltezza, sia prendendo semplicemente la media se esse si succedono a breve intervallo (meno di un minuto), sia con un semplice calcolo che sarà indicato in seguito.

Ho supposto nel precedente ragionamento che, come è preferibile, una delle stelle s'innalzi, l'altra s'abbassi; se invece entrambe s'innalzassero o s'abbassassero con diverse velocità, dovrebbe considerarsi l'innalzamento o l'abbassamento relativo di ciascuna stella rispetto all'altra.

Se il cannocchiale e lo specchietto sono del tutto indipendenti, si richiede un tempo non piccolo perchè si effettui lo scambio suddetto, anche se questo è reso più agevole con opportune disposizioni; gioverebbe quindi che cannocchiale e specchietto fossero connessi in modo che questo rimanesse sempre nel campo, comunque s'orientasse ed inclinasse il cannocchiale, cioè

che i due assi orizzontale e verticale attorno a cui questo può ruotare si intersecassero sullo specchietto.

Si può ottenere più facilmente lo stesso scopo, quello cioè di diminuire l'intervallo di tempo indispensabile affinché entrambe le coincidenze delle immagini si possano osservare, usando uno specchietto riflettente su entrambe le faccie, oppure due specchietti fissati un contro l'altro colle superfici riflettenti a contatto, il quale produrrà da un lato immagini più alte, e da quello opposto immagini più basse degli oggetti cui corrispondono; sarà utile contrassegnare l'uno o l'altro di questi lati per poterli facilmente riconoscere.

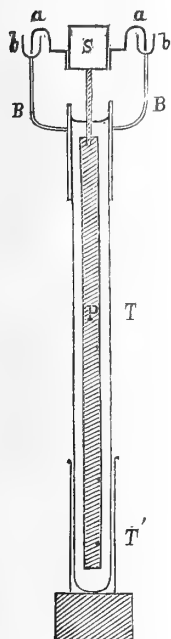
Diretto il cannocchiale sull'una o l'altra delle due stelle (su quella la cui osservazione diretta è più comoda) e collocato ed orientato lo specchietto in modo che nel campo compaiano le immagini avvicinandosi, a seconda della faccia su cui si effettua la riflessione, queste appariranno ravvicinate o allontanate per effetto dell'inclinazione dello specchietto, e la loro coincidenza sarà anticipata o ritardata. Si potrà dunque disporre lo specchietto in modo che le due immagini siano avvicinate, osservare e notare l'ora della loro coincidenza, e rapidamente fa ruotare lo specchietto di  $180^\circ$  attorno alla verticale, cioè cambiare la faccia riflettente, dimodochè le immagini ora allontanate appariscano ancora distanti e avvicinandosi, laonde si potrà osservare e notare l'ora della seconda coincidenza delle due immagini. Il tempo che occorre è certo molto minore di quello occorrente per lo spostamento del cannocchiale e dello specchietto, specialmente se l'esatta rotazione di  $180^\circ$  sarà ottenuta senza esitazione, non per tentativi, ma bensì coll'aiuto di un apposito indice o meglio limitata da un ostacolo convenientemente collocato.

Venendo a maggiori particolari sullo strumento e sul modo d'osservazione, poco è da notare a proposito del cannocchiale; è bensì indispensabile di ottenere facilmente e con sicurezza che lo specchietto si trovi nel suo campo. A tale scopo adattavo sul tubo del cannocchiale, dal lato dell'obbiettivo, un corto tubo che vi poteva scorrere e ruotare con dolce attrito, e che portava saldata una lunga astina d'acciaio parallela all'asse ottico e ripiegata all'estremità libera in modo da indicare dove incominciava il campo del cannocchiale; collocando quindi lo specchietto al disotto e a poca distanza da questa estremità ero sicuro che lo specchietto si trovava nel campo.

Una cura speciale richiese la difesa dello specchietto dalle correnti di aria, cui è molto esposto per effetto della sua posizione verticale. Provai a difenderlo coprendolo con una scatola di cartone, provvista di apposite aperture coperte con lamine di mica, ma mi riuscì difficile in pratica la sua costruzione; provai altresì a circondare lo specchietto con un tubo di mica (quali si usano per le lampade a petrolio o a gaz), ma esso indeboliva e deformava troppo le immagini.

Usai finalmente la disposizione rappresentata nella figura: S è lo specchietto formato da due lamine di vetro a faccie piane e parallele, di 1,8 cm.

di lato, inargentate sopra una faccia, e collocate colle pellicole d'argento (non verniciate e ben prive di pulviscolo) combacianti e così fissate mediante mastice collocato sugli orli; esso poi è circondato, inferiormente e ai due lati, da una listerella d'ottone ripiegata ad angolo retto ad entrambe le estremità.



*a, a* sono due grossi aghi spessi circa 1 mm. ripiegati mediante arroventamento parziale e saldati colla cruna alla suddetta lista d'ottone, mentre le punte verticali e dirette in basso riposano sul fondo di due tubettini *b, b*; questi sono masticiati sui due bracci d'ottone *B, B* che sono saldati inferiormente ad un corto tubo d'ottone masticiato alla sommità di un tubo di vetro *T*, lungo circa 40 cm. e di 2 cm. circa di diametro, e chiuso in fondo.

Questo tubo era ripieno d'olio lubrificante per macchine, nel quale era sospeso un tubo di ottone *P* (lungo poco meno di 40 cm., di 1 cm di diametro, ripieno di piombo versatovi fuso) sostenuto da una astina verticale d'acciaio immersa nel piombo e saldata superiormente alla suddetta lista d'ottone che regge lo specchietto.

Finalmente questo tubo di vetro è introdotto e può ruotare con dolce sfregamento entro un tubo d'ottone lungo 10 a 20 cm., (dimodochè buona parte del tubo di vetro rimane visibile), fissato sul treppiede, che riposa sul piano su cui è collocato il cannocchiale.

La congiungente delle estremità delle punte d'ago, ossia l'asse di sospensione e di oscillazione dello specchietto era approssimativamente a metà altezza di questo, dimodochè una corrente d'aria uniforme produceva sulle due metà inferiore e superiore dello specchietto momenti uguali e contrarii, ed inoltre essendo esse così vicine, difficilmente poteva sussistere una grande differenza di velocità fra le correnti che le urtava; mentre affinché potesse prodursi una deviazione apprezzabile del peso *P*, non piccolo (e che potrebbe essere aumentato), col centro di gravità molto lontano dall'asse di rotazione, sarebbe necessaria una grande differenza dei due momenti.

Finalmente l'olio lubrificante non impedisce menomamente che lo specchietto col peso *P* prenda la sua posizione d'equilibrio immutata, ma impedisce affatto le oscillazioni.

Credo perciò che questa disposizione, che ha funzionato in modo ineccepibile nel presente strumento, possa essere utile in altri analoghi, quali il prisma a riflessione ad inclinazione costante. l'orizzonte artificiale con prisma o specchio sospeso ecc.

Questo strumento paragonato con altri a doppia immagine, come p. es. il sestante usato coll'orizzonte artificiale e gli strumenti analoghi ha lo

svantaggio che mentre in questi le due immagini hanno velocità orizzontali uguali e dirette nello stesso senso e velocità verticali opposte, e quindi regolato lo strumento in modo che esse immagini siano sulla stessa verticale, esse vi si manterranno nonostante il moto celeste, invece nell'apparecchio ora descritto, le due immagini hanno, (come è facile vedere geometricamente) velocità opposte tanto in senso verticale quanto in senso orizzontale, ed orientato lo specchietto in modo che le immagini si trovino sulla stessa verticale esse non vi si mantengono, una, quella diretta, segue il moto celeste, mentre l'altra per effetto della riflessione si muove in senso inverso. Occorre dunque che lo specchietto sia fatto ruotare con velocità opportuna nel senso del moto celeste affinché le due immagini rimangano sulla stessa verticale; un eccesso o un difetto nella rotazione può far sì che non verificandosi questa condizione, le due immagini passino accanto senza mai coincidere.

Per diminuire questo inconveniente è utile anzitutto che il sostegno dello specchietto sia provvisto di un buon movimento a vite, con molla, attorno all'asse verticale, il quale agisca ugualmente bene in sensi opposti, in modo che si possa correggere facilmente l'effetto d'una rotazione eccessiva. Con un po' di pratica e d'attenzione sono riuscito anche a produrre la suddetta rotazione dello specchietto agendo lateralmente su uno dei tre piedi del sostegno in modo che questi girassero scorrendo sul piano di marmo su cui riposavano, ma è chiaro che il movimento a vite è certo preferibile.

Si può anche munire il cannocchiale di reticolo con filo orizzontale (opportunamente illuminato) e notare i tempi, pochissimo distanti, in cui le due immagini attraversano il filo, la media di questi tempi sarà quello cercato dell'equaltezza delle immagini. Inoltre si potrebbe usare l'oculare munito d'una lente cilindrica, quale viene usata negli spettroscopi stellari, che dia immagini lineari ed esattamente orizzontali delle due stelle, e così sarà facile ottenere che esse vengano a coincidere almeno ad una estremità.

Questo strumento può essere usato in vari modi:

1°. Si può con esso determinare quando l'orlo superiore e quello inferiore del sole hanno la stessa altezza d'un oggetto terrestre fisso e lontano, (come un punto speciale d'un monte, il comignolo d'un tetto o d'un camino), prima quando il sole sorge e poi quando declina, e quindi con le solite correzioni pel variare della declinazione del sole nell'intervallo dedurre l'ora del passaggio al meridiano del centro del sole.

2°. Si può osservare quando una stella ha la stessa altezza della Polare; dalla nota formula:

$$\text{sen } h = \text{sen } \varphi \text{ sen } \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos(\vartheta - \alpha)$$

dove  $h$  è l'altezza comune della stella e della Polare,  $\varphi$  la latitudine,  $\alpha$  e  $\delta$  l'ascensione retta e la declinazione in gradi della Polare, e  $\vartheta$  l'ora side-

rale, si ricava per la Polare il valore di  $h$ , che facilmente sarà esatto anche se l'ora indicata dall'orologio non lo è molto; quindi noto  $h$  applicando la stessa formula ai valori di  $\alpha$  e  $\delta$  dell'altra stella si potrà ricavare  $\mathcal{S}$ . Occorrendo, il calcolo potrebbe esser ripetuto usando il valore di  $\mathcal{S}$  corretto mediante il calcolo precedente.

3°. Se le due stelle di cui si osserva l'equaltezza hanno una declinazione poco diversa, si può applicare il solito metodo col quale si corregge la variazione di declinazione del sole, nel metodo delle altezze corrispondenti.

4°. Nel caso generale di due stelle qualsiasi, il calcolo con cui si può ricavare l'ora dell'equaltezza dai dati delle Tavole astronomiche è il seguente:

Sia  $\varphi$  la latitudine e siano  $\alpha$  ed  $\alpha'$ ,  $\delta$  e  $\delta'$  le ascensioni rette in gradi, e le declinazioni di due stelle, sia  $\mathcal{S}$  l'ora siderale,  $\theta$  e  $\theta'$  gli angoli orari delle due stelle (il tutto nell'istante dell'equaltezza  $h$ ) dimodochè sia  $\theta = \mathcal{S} - \alpha$ ,  $\theta' = \mathcal{S} - \alpha'$  e sia p. es.  $\alpha' > \alpha$ , quindi  $\alpha' - \alpha = \theta - \theta' = \varepsilon > 0$ ,  $\theta' = \theta - \varepsilon$ .

Nell'istante dell'equaltezza sarà:

$$\text{sen } h = \text{sen } \varphi \text{ sen } \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos \theta = \text{sen } \varphi \text{ sen } \delta' + \cos \varphi \cos \delta' \cos(\theta - \varepsilon)$$

ossia:

$$\begin{aligned} \text{tang } \varphi (\text{sen } \delta - \text{sen } \delta') &= \cos \delta' \cos(\theta - \varepsilon) - \cos \delta \cos \theta \\ &= \cos \theta (\cos \delta' \cos \varepsilon - \cos \delta) + \text{sen } \theta \cdot \cos \delta' \text{ sen } \varepsilon \end{aligned}$$

Indicando con  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i valori noti, che si possono calcolare abbastanza rapidamente, di

$$\text{tang } \varphi (\text{sen } \delta - \text{sen } \delta') \text{ [ossia: } 2 \text{ tang } \varphi \cdot \text{sen}(\delta - \delta')/2 \cdot \cos(\delta + \delta')/2 \text{]},$$

$$(\cos \delta \cos \varepsilon - \cos \delta) \quad \text{e} \quad \cos \delta' \text{ sen } \varepsilon$$

si ha:

$$a = b \cos \theta + c \text{ sen } \theta.$$

Come è noto per risolvere rapidamente questa equazione rispetto a  $\theta$  si introduce un angolo ausiliario  $\omega$  (dato da  $\text{tang } \omega = c/b$  e quindi noto) tale che l'equazione si riduce a

$$b \cos(\theta - \omega) = a \cos \omega$$

donde si ricava  $\theta - \omega$ , quindi  $\theta$ , poi  $\mathcal{S}$  e finalmente l'ora media.

Questo calcolo non è molto complicato ed eseguito una volta per due stelle, dà con  $\mathcal{S}$  l'ascensione retta di un punto della sfera celeste, l'ora del cui passaggio al meridiano coincide con quello dell'equaltezza, e non varia che molto lentamente per effetto delle variazioni, sia apparenti, che reali, degli elementi delle due stelle.

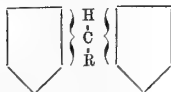
5°. In un modo simile si potrebbe osservare quando hanno invece lo stesso azimut due stelle qualsiasi, p. es., la Polare ed un'altra stella, secondo un noto metodo, oppure (collo scopo di ottenere la massima differenza di velocità delle due immagini), due stelle moventisi quasi orizzontalmente ed in senso contrario, una di esse essendo presso l'equatore l'altra presso l'orizzonte, entrambe presso il meridiano.

Si osservi una stella con un cannocchiale il cui campo sia parzialmente ostruito da uno specchietto mobile attorno ad un asse orizzontale, parallelo o meglio coincidente col piano della faccia riflettente e perpendicolare all'asse ottico del cannocchiale; questo specchietto produrrà di una stella qualsiasi un'immagine di uguale azimut e di altezza variabile coll'inclinazione di esso.

Se quindi questa seconda stella si trova in un azimut abbastanza poco diverso da quello della prima stella verso cui è diretto il cannocchiale, si potrà ottenere regolando l'inclinazione dello specchietto che nel campo appaiono ed abbiano la stessa altezza le immagini delle due stelle, una vista direttamente l'altra per riflessione. Se l'osservazione è incominciata in tempo, queste due immagini andranno avvicinandosi, e (se si mantengono, quando occorra, sulla stessa orizzontale) coincideranno e poi s'allontaneranno. L'istante della coincidenza e quello dell'equiazimut supposto lo strumento ben regolato; quando non lo fosse invertendo la posizione dello specchietto rispetto alla verticale e rispetto all'asse del cannocchiale, potrebbero osservarsi quattro coincidenze, e la media delle ore relative darebbe quella dell'equiazimut. Questa determinazione è però meno agevole di quella dell'equialtezza.

**Chimica.** — *Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici. Scomposizione pirogenica dei derivati del dipirrilmetano*<sup>(1)</sup>. Nota di U. COLACICCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente<sup>(2)</sup> ho descritto i prodotti che si formano per azione delle aldeidi grasse su alcuni derivati pirrolici, prodotti corrispondenti alla formola generale di derivati del dipirrilmetano,



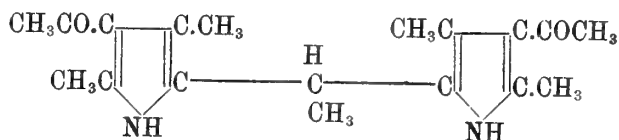
ed ho visto quali sono le condizioni per cui possono generarsi. Avevo pure accennato alla mia intenzione di proseguire ed estendere tali ricerche anche

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

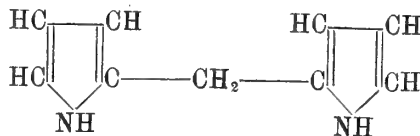
<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XX, serie 5<sup>a</sup>, 2<sup>o</sup> sem., pag. 312; Gazz. chim. ital., XLII, I, pag. 10.

alla formazione di quei corpi più complessi di cui rimase finora ignota la costituzione ed a proposito dei quali ho già espresso quali sono le mie idee; ma di questi studi, già a buon punto, renderò conto in seguito. Per ora mi preme di far conoscere il modo come si comportano al calore i derivati già descritti, di far vedere cioè come si scindano gli aggruppamenti -CHR- che legano i due nuclei pirrolici, per dar luogo alla formazione di altri corpi.

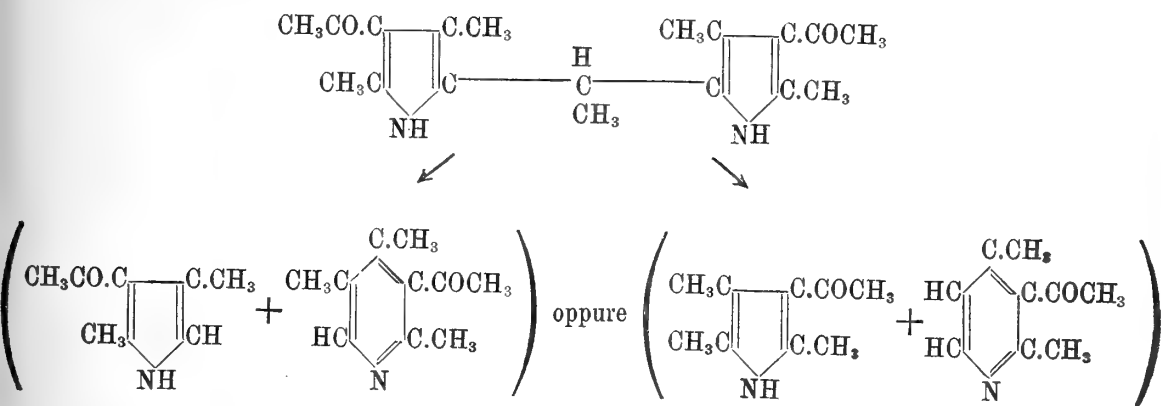
In questa Nota tratto principalmente della scomposizione pirogenica del prodotto della paraldeide col 2-4-dimetil-3-acetilpirrolo.



Questo prodotto essendo analogo al metilendipirrolo di Pictet <sup>(1)</sup>

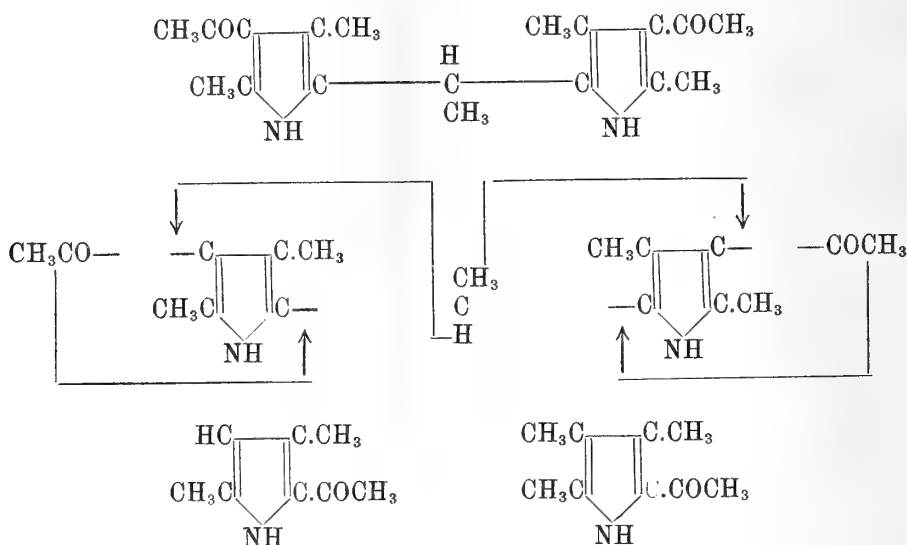


era presumibile avesse al calore il medesimo comportamento, desse cioè origine a pirrolo rigenerato e ad una piridina; cioè il legame -CH.CH<sub>3</sub>- si scindesse in H, che rifornirebbe il prodotto primitivo, e =C.CH<sub>3</sub>- che entrando nell'altro nucleo e allargandolo, darebbe il derivato piridinico. Oppure che si scindesse in -CH<sub>3</sub> e =CH- e in tal caso si avrebbe un omologo del derivato primitivo insieme ad una piridina, precisamente come indica lo schema:



<sup>(1)</sup> Ber. XL, I, 1166.

Ma in qualunque modo io abbia operata la scomposizione, sia a pressione ordinaria che a pressione ridotta, non ho potuto rilevare tracce di derivati piridici, avendo avuto costantemente la formazione di due corpi della composizione  $C_8H_{11}NO$  e  $C_9H_{13}NO$ , e che ho identificati per un dimetil- e un trimetil-acetil-pirrolo. Però questi derivati pirrolici non sono il prodotto primitivo rigenerato ed un suo omologo, ma loro isomeri con l'acetile in  $\alpha$ . Questa scomposizione non è perciò tanto semplice, perchè, mentre avviene la rottura del legame etilidenico, si ha pure lo spostamento dei radicali  $CH_3.CO$  da un atomo di carbonio del nucleo all'altro,



La mancata formazione di corpi piridici in questa reazione pirogenica può spiegarsi se si pensa che la temperatura, alla quale si compie, non è sufficientemente elevata perchè avvenga l'apertura del nucleo pirrolico; infatti Pictet ottenne è vero piridina dal metilendipirrolo ed anche dall' $\alpha$ -metilpirrolo, ma questi prodotti furono distillati in una canna di vetro rovente la cui temperatura è certo superiore a quella che si richiede per provocare la scomposizione del derivato in questione.

#### PARTE SPERIMENTALE.

La distillazione può farsi in una stortina a collo corto e largo, oppure in un palloncino di Anschütz; volendo operare a pressione diminuita è conveniente servirsi di quest'ultimo.

In una storta di 30 cc. di capacità vengono introdotti 10 gr. di sostanza e scaldati a bagno di lega fino a completa fusione che è accompagnata da un leggero svolgimento di fumi; allora conviene innalzare la temperatura



del bagno: così comincia a distillare regolarmente un bell'olio giallo che passa tutto fra 250-300° e tosto solidifica nel collettore raffreddato con un getto d'acqua. Nella storta rimane un residuo carbonioso misto a piccole quantità di sostanza che viene asportata con etere.

Il distillato, che è completamente solido, è costituito da una massa giallo scura in cui si notano dei begli aghi o prismetti ed ha un odore leggermente acetico analogo a quello del metilpirrilchetone. È poco solubile a freddo in acqua, etere di petrolio, ligroino, abbastanza solubile in alcool, benzolo, acetone, etere acetico; non completamente in etere solforico; mentre a caldo si scioglie abbastanza nella maggior parte di questi solventi. Comincia a fondere a 100° e fonde completamente verso 150°.

Per la separazione delle sostanze contenute in questo miscuglio mi sono valso della loro differente solubilità in etere solforico e volatilità al vapor d'acqua.

Tutta la massa viene trattata diverse volte con etere, a freddo, finché questo resta incolore. Si ottiene così un residuo costituito da una polvere biancastra, leggiera, fondente tra 130° e 150°. Le soluzioni eterree riunite lasciano per evaporazione un residuo giallo rossastro che viene sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua finché il distillato è incolore. Il contenuto del pallone della distillazione, filtrato, a caldo, per separarlo dalla poca resina formatosi, per raffreddamento depone una sostanza in aghi raggruppati fondenti a 130-135°.

La parte volatile al vapore d'acqua viene estratta con etere; per evaporazione del solvente si ottiene un residuo cristallino che si purifica prima dall'alcool diluito e poi dal ligroino bollente. Si ottiene così in forma di pagliette o prismetti mescolati appena rosei che fondono a 121-122°.

Sottoposto all'analisi ha mostrato di avere la composizione  $C_8H_{11}NO$

Calcolato per $C_8H_{11}NO$		Trovato
C %	70,06	70,47 - 69,89 - 70,07
H	8,03	8,33 - 8,10 - 8,39
N	10,22	10,42 - 10,41

Questa sostanza è stata identificata col 2-4-dimetil-5-acetilpirrolo sia facendo il punto di fusione del miscuglio dei due prodotti, sia condensandolo coll'aldeide formica. Infatti ho ottenuto il corrispondente derivato del dipirrimetano che fonde a 272° identico a quello descritto nella Nota precedente.

Una determinazione di azoto di questo prodotto mi ha dato un risultato concordante per la formola  $C_{17}H_{22}N_2O_2$

Calcolato per $C_{17}H_{22}N_2O_2$		Trovato
N %	9,79	10,05



Invece riducendo con lo stesso metodo isonitrosometiletiletone in presenza di acetilacetone ho ottenuto con buonissimo rendimento il 2-4-5-trimetil-5-acetilpirrolo fondente a 209-210°. Questo derivato non essendo identico a quello che io ho ottenuto nella scomposizione pirogenica, quest'ultimo dovrà certamente avere la costituzione che gli ho assegnata.

Il 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo per trattamento con idrato di idrazina mi ha fornita la chetazina corrispondente, prodotto difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi, ma cristallizzabile dal nitrobenzolo. Fonde al disopra di 280°.

Sono già in corso i lavori per ottenere da questa il fillopirrolo. La descrizione più particolareggiata di questi prodotti e delle loro trasformazioni formeranno oggetto di una prossima comunicazione.

Con animo grato porgo i miei ringraziamenti al laureando sig. Cesare Bertoni che mi è stato di valido aiuto nella esecuzione di questo lavoro.

**Chimica.** — *Sugli ossisolfuri d'antimonio*<sup>(1)</sup>. Nota di E. QUERCIGH, presentata dal Corrisp. A. PIUTTI.

Fra le sostanze che fin'ora furono ritenute e descritte quali composti ternarii chimicamente definiti fra lo zolfo, l'antimonio e l'ossigeno, ve ne sono alcune che si possono considerare come derivate dal trisolfuro d'antimonio per sostituzione di uno o più atomi di zolfo con altrettanti di ossigeno; altri ossisolfuri come  $SbO_2S$  e  $Sb_2OS$  oppure  $Sb_2O_5S$ , che secondo Faktor<sup>(2)</sup> si potrebbero preparare per via umida, contengono meno antimonio.

Alla prima categoria appartiene il composto  $Sb_4OS_5$  descritto da Otto Schumann<sup>(3)</sup> ed ottenuto da lui facendo agire l'idrogeno solforato sul pentossido d'antimonio prima a freddo e poi a caldo finchè lo sviluppo d'acqua e la separazione di zolfo non si arrestava e fondendo, infine, il prodotto ottenuto; l'analisi di questo portò a stabilirne la formola su riportata.

Un altro ossisolfuro  $Sb_2OS_2$  di questo stesso tipo fu pure ottenuto operando in modo analogo al precedente col triossido d'antimonio dallo Schumann e molto tempo prima da Regnault<sup>(4)</sup> per arroventamento del trisolfuro in corrente di vapor d'acqua, e poi da R. Schneider<sup>(5)</sup> per azione dell'ossido di zinco e dell'acqua sul solfoioduro  $Sb_4I_4S_4$ .

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Pharm. Post 33 (1900) 233.

<sup>(3)</sup> Lieb. Ann. 187 (1877) 312.

<sup>(4)</sup> Ann. Chim. Phys. 62 (1863) 383.

<sup>(5)</sup> Pogg. Ann. 110 (1860) 151.

Siccome il composto  $\text{Sb}_2\text{OS}_2$  si trova in natura come confermando le ricerche di H. Rose dimostrò H. Baubigny <sup>(1)</sup> analiticamente, e costituisce la *Kermesite*, minerale perfettamente caratterizzato che si presenta in cristalli monoclini con simmetria pseudorombica <sup>(2)</sup>, se si mette in relazione la proprietà che essa ha di cambiare notevolmente colla fusione tanto di aspetto che di peso specifico colle conclusioni dello Schumann, vien fatto di supporre che l'ossisolfuro  $\text{Sb}_2\text{OS}_2$  possa esistere in una seconda forma non rinvenuta finora dai mineralogisti.

Se si considera d'altra parte che H. Rose <sup>(3)</sup> fondendo in varie porzioni il triossido col trisolfuro d'antimonio stabili che i prodotti ottenuti erano costituiti da miscele isomorfe dei vari ossisolfuri, si vede quanto poco precise sieno le cognizioni che si possiedono a questo riguardo e risulta evidentemente di un certo interesse l'appurare quali relazioni di affinità esistano tra l'antimonio, lo zolfo e l'ossigeno tanto più che le conclusioni tanto di Rose che dello Schumann, per i mezzi di cui disposero e le esperienze da cui le dedussero, non sono affatto persuasive.

Prima di tutto era necessario stabilire se i composti dello Schumann esistono realmente nelle masse fuse da lui ottenute e quali limiti avessero le soluzioni solide ammesse da Rose, ed a tale scopo il metodo di ricerca più adatto sembra essere l'analisi termica. Intrapresi perciò lo studio del sistema binario  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3$  servendomi di un galvanometro di Siemens & Halske e di un termoelemento platino-platinorodio di mm. 0.2 di diametro.

Le miscele venivano fuse colle solite precauzioni in tubi di vetro di Jena difficilmente fusibili e le osservazioni delle temperature si fecero di 10 in 10 secondi.

Il triossido d'antimonio impiegato proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino ed aveva la densità di 5.325 a 15° e cristallizzava a 656°. Il trisolfuro fu preparato in laboratorio; la sua densità a 15° era 4.632 ed il suo punto di solidificazione era a 548°.

Le quantità dei costituenti furono regolate in modo da avere circa  $\text{cm.}^3$  2 di sostanza per ogni determinazione.

Queste miscele fondono facilmente sotto i 660°, ma la loro cristallizzazione avviene frequentemente con forti soprafusioni che raggiungono perfino i 30°. La semina di cristallini della sostanza soprafusa serve alle volte, ma non sempre, ad ovviare le soprafusioni. Ad ogni modo ripetendo numerose volte l'esperienza, si arriva a stabilire per ogni concentrazione con approssimazione sufficiente il punto normale di cristallizzazione iniziale; gli altri punti critici non presentano anomalie.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. 119, 737 (1894).

<sup>(2)</sup> Pjatznitzky Zeitschr. f. Krist. 20, 442.

<sup>(3)</sup> Pogg. Ann. 89 (1853) 316.

La velocità di raffreddamento ha una grande influenza sul ritardo della cristallizzazione, e per un raffreddamento rapidissimo essa è addirittura impedita, dimodochè le miscele si solidificano in masse vetrose. Questo accade di preferenza per forti concentrazioni di  $Sb_2O_3$ .

L'aspetto delle masse fuse è metallico per concentrazioni elevate di trisolfuro, il loro colore è grigio ferro, per quelle invece ad alta concentrazione di triossido si ha color giallo rossastro speciale; tutte sono molto fragili.

Dalle curve di raffreddamento delle varie miscele si può compilare la seguente tabella di valori medi per le temperature critiche:

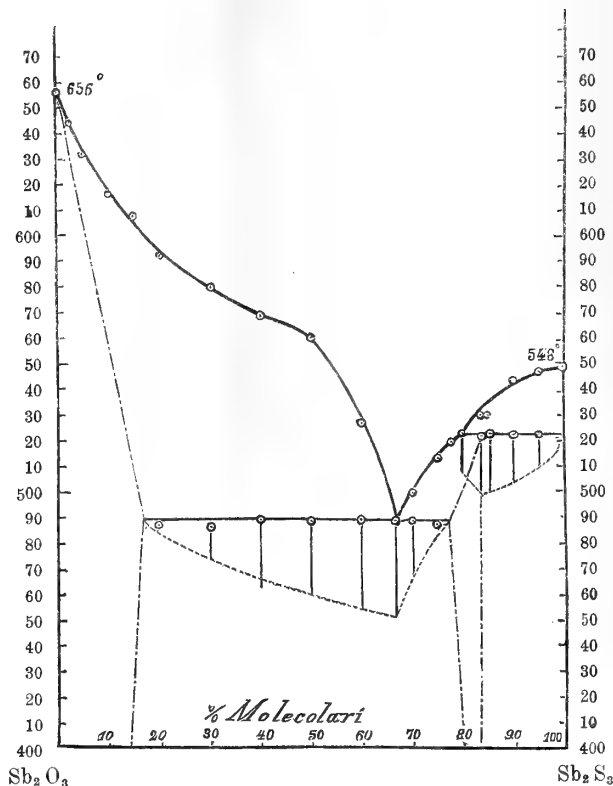
N.	Concentrazioni in % molecolari		Equilibri monovarianti	Equilibri invarianti		Durata degli equilibri invarianti
	$Sb_2O_3$	$Sb_2S_3$		I	II	
1	100.—	0.—	—	656°	—	—
2	97.5	2.5	644°	—	—	—
3	95.—	5.—	632	—	—	—
4	90.—	10.—	616	—	—	—
5	85.—	15.—	608	—	—	—
6	80.—	20.—	592	487	—	30
7	70.—	30.—	580	486	—	70
8	60.—	40.—	569	489	—	140
9	50.—	50.—	560	488	—	150
10	40.—	60.—	526	489	—	170
11	33.33	66.66	—	489	—	190
12	30.—	70.—	500	488	—	120
13	25.—	75.—	513	487	—	30
14	22.50	77.50	519	—	—	—
15	20.—	80.—	—	—	522°	70
16	16.66	83.33	530	—	521	110
17	15.—	85.—	530	—	522	110
18	10.—	90.—	544	—	522	90
19	5.—	95.—	547	—	522	60
20	0.—	100.—	—	548	—	—

In questa tabella le singole durate degli equilibri invarianti sono espresse in secondi e riferite col calcolo a masse di 10 grammi.

Coi dati riportati si costruisce il diagramma temperature-concentrazioni rappresentato della fig. 1, il quale esprime quindi lo stato di equilibrio nel sistema  $Sb_2S_3 + Sb_2O_3$  alle varie temperature.

Da esso si vede che le miscele di trisolfuro e di triossido d'antimonio si possono dividere per riguardo al modo di cristallizzare, in vari gruppi:

I. Miscele aventi concentrazioni comprese tra 100 e 85 % molecolari circa di  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Esse presentano un rallentamento della velocità di raffreddamento in corrispondenza all'inizio della cristallizzazione ed alcun arresto di temperatura. Coll'aumentare della concentrazione del trisolfuro la temperatura di cristallizzazione iniziale si abbassa costantemente ed in modo notevole.



II. Miscele di concentrazioni comprese tra l'85 ed il 23 % circa di  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Presentano prima un rallentamento iniziale, il quale ha luogo a temperature variabili (e sempre più basse coll'aumentare della concentrazione di  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  fino al 66 % circa, quindi sempre più elevate), poi un arresto alla temperatura costante di 489°. Per la miscela al 33.33 % di  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  il punto d'arresto a tale temperatura coincide col rallentamento iniziale, cioè in tale intorno il sistema passa direttamente da bivalente ad invariante. Le durate degli arresti sono espresse come al solito dalle lunghezze di segmenti che dimostrano evidentemente come la concentrazione eutectica sia quella del 33.33 % circa di  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

III. Miscele comprese fra il 23 ed il 20 % di  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Possiedono solo un rallentamento al principio della cristallizzazione.

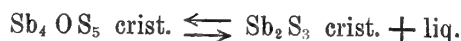
IV. Miscele comprese fra l'80 ed il 100 % di  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Esse presentano oltre al rallentamento in corrispondenza all'inizio della cristallizzazione, un arresto alla temperatura costante di  $522^\circ$ .

Tutte queste miscele subiscono la sopraffusione e solo, in via eccezionale, colla semina di cristallini di  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  si arriva ad osservare i punti superiori, altrimenti si manifesta solo l'arresto a  $522^\circ$ .

Dall'insieme dei fenomeni osservati si conclude:

1°. Il triossido ed il trisolfuro d'antimonio sono miscibili allo stato fuso in tutti i rapporti.

2°. Essi formano un composto corrispondente alla formola  $\text{Sb}_4\text{OS}_5$  (cioè  $5 \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ ) il quale non fonde inalterato, ma si scompone a  $522^\circ$  in cristalli di  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  e fase liquida secondo l'equazione reversibile:



3°. Esistono cristalli misti in rapporti limitati fra  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ed  $\text{Sb}_4\text{OS}_5$  le cui concentrazioni sono comprese negli intervalli  $0 - 18\%$   $\text{Sb}_2\text{S}_3$  e  $16.66 - 23\%$   $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

4°. L'eutectico fra  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ed  $\text{Sb}_4\text{OS}_5$  ha la concentrazione della Kermesite, il che dimostra come questo composto non possa ottenersi per fusione dei componenti. Ciò è anche confermato dal fatto che in natura la Kermesite fu trovata sempre in giacimenti di carattere perfettamente sedimentario.

5°. Dei due ossisolfuri dello Schumann soltanto il  $\text{Sb}_4\text{OS}_5$  si forma realmente nella cristallizzazione della massa fusa.

6°. La formazione di soluzioni solide nel sistema  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3$  è, contrariamente all'opinione di H. Rose, molto limitata.

**Chimica.** — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti.* Nota III di C. SANDONNINI e P. C. AUREGGI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Botanica farmaceutica. — *Sull'Abrus precatorius* L.  
Nota preventiva <sup>(1)</sup> del dott. GINO POLLACCI, presentata dal Socio  
G. BRIOSI.

Dopo che nel 1882, l'oculista De Wecker introdusse con successo nella terapia oculistica l'uso dei semi di *Abrus precatorius* o *Jequirity*, molti sono gli autori che studiarono tale pianta sotto l'aspetto clinico, chimico, farmacologico, fisiologico, botanico e tossicologico. Nessuno però ha trovato una reazione sicura che permetta al medico, al farmacista od al chimico di assicurarsi rapidamente e con facilità se la droga da esso usata provenga veramente da semi di *Abrus precatorius*.

Le sofisticazioni di tali semi esotici sono frequentissime; io mi sono rivolto, per avere del materiale di studio, a medici, a stabilimenti botanici e farmaceutici e da commercianti, sia in Italia che fuori, ed ho ricevuto talvolta da essi come *Jequirity* dei semi di *Rhynchosia phaseoloides* D. C., di *Ormosia dasycarpa* ed *Adenanthera pavonina* L. Tale fatto, che spiega i vari risultati contraddittori ottenuti coll'*Abrus* in terapia, non deve meravigliare, poichè i semi delle piante suddette presentano caratteri morfologici sovente poco dissimili da quelli dell'*Abrus precatorius*, il quale varia spesso di colore e di volume. La polvere poi non offre caratteri diagnostici differenziali nemmeno al microscopio; nè possediamo reazioni caratteristiche per gli estratti e gli infusi.

Grande importanza ha quindi la ricerca di mezzi sicuri per distinguere la vera droga da quella sofisticata. L'importanza terapeutica di tali semi è ora accresciuta per il fatto che non solo nell'oculistica, ma altresì nella cura di alcune forme di cancro, essi vengono impiegati in seguito alle ricerche del chmo prof. Roberto Rampoldi <sup>(2)</sup>. Ora credo di avere trovata una reazione caratteristica per distinguere in modo sicuro i prodotti ottenuti coi semi di *Abrus precatorius* L. da quelli delle piante colle quali si sostituiscono. L'*Abrus precatorius* infatti contiene sostanze solubili in acqua fredda; delle quali una, localizzata nel tegumento seminale, che in presenza di potassa caustica dà una colorazione rosso-bruna ed un'altra contenuta nei co-

<sup>(1)</sup> Il lavoro per esteso verrà pubblicato negli Atti dell'Istituto Botanico di Pavia, ove fu eseguito

<sup>(2)</sup> Il prof. Rampoldi stesso mi dice che le sue osservazioni cliniche avevano condotto lui pure a sospettare che talvolta i semi da lui usati non contenessero i principii attivi desiderati o ne contenessero di diversi. È assai probabile che queste eccezioni, nei risultati clinici, fossero dovute alla natura dei medicamenti impiegati: preparati forse non con veri semi di *Jequirity*, ma con semi di qualcuna delle piante sopra indicate.



tiledoni che con acido nitrico dà una colorazione giallo-canario. Quest'ultima reazione, com'è noto, è comune alle albumine, ma essa diventa una reazione diagnostica importante per l'*Abrus*, poichè sostanze solubili in acqua ed aventi tale proprietà non sono contenute nei semi di *Ormosia*, *Rhynchosia* ed *Adenanthera* coi quali si confondono facilmente in commercio i semi del *Jequirity*. Anche i semi delle molte altre leguminose da me esaminati, come altresì quelli del *Ricino* e del *Croton* ecc. che, come è noto, contengono principî attivi molto vicini a quelli dell'*Abrus precatorius*, non danno tale reazione. La colorazione gialla della soluzione ottenuta con polvere di cotiledoni è data, secondo me, da sostanza albuminoide solubile, e di fatti, oltre alla suddetta reazione coll'acido nitrico il soluto ha le seguenti proprietà:

Trattato con nitrato acido di mercurio dà un precipitato che, dopo ebullizione, si riunisce in un coagulo rosso (reazione di Millon) Con acido cloridrico e dopo l'influenza del calore, il soluto si colora in bruno (reazione di Liebermann-Wurster).

Con acido acetico ed acido solforico concentrato il soluto si colora in rosso-scuro (reazione di Adamkiewicz).

Il soluto limpido, sottoposto al calore, diventa albescente.

Oltre poi a questa sostanza o gruppo di sostanze solubili che devono considerarsi come albuminoidi, vi è un altro corpo localizzato nel tegumento seminale che non è un albuminoide e che con la potassa caustica dà una forte colorazione rosso-bruna.

Allo scopo di accertarmi se le reazioni suddette erano dovute alla presenza di Abrina, ho trattato dell'abrina pura con acqua fredda (17 C.) e nel filtrato ho messo poche gocce di acido nitrico: istantaneamente è comparsa una colorazione gialla, identica a quella ottenuta colla polvere di *Jequirity*.

Trattato invece con potassa caustica, tale estratto non dà la colorazione rossa già detta.

Siccome secondo molti autori la *ricina* ha proprietà affini all'*abrina*, ho pure trattato la *ricina* pura con acqua ed il filtrato con acido nitrico, ma nessuna colorazione è comparsa anche sottoponendolo all'azione della potassa caustica.

Con tutta probabilità quindi, la sostanza che dà con acido nitrico la colorazione gialla caratteristica all'estratto dei semi di *Abrus*, è l'*abrina* affatto diversa da quella contenuta nei tegumenti seminali e che dà la colorazione rossa colla potassa. Colorazione questa che si ottiene anche col filtrato acquoso della polvere dei tegumenti seminali della *Rhynchosia phaseoloides* D. C.

In possesso di tali reazioni, a me è occorso, benchè solo da poco tempo abbia incominciato le ricerche, di poter accertarmi già fin d'ora, che alcuni farmaci usati dai medici come ottenuti con l'*Abrus precatorius* L. erano

invece preparati con altri semi, non contenevano i principii attivi del *Jequirity* e naturalmente non potevano dare i risultati medicamentosi desiderati.

Una tale constatazione dimostra la necessità di accertarsi sempre se questi medicamenti sono veramente preparati con *Jequirity*, il che si può facilmente accertare colle reazioni sopra indicate, seguendo il metodo che qui espongo.

*Esame di polveri.* — La polvere da esaminarsi si mette in provetta con acqua distillata e si sbatte per pochi secondi; poi si filtra tale liquido fino a che il filtrato resta limpido: tale filtrato viene in seguito trattato con acido nitrico. Se la polvere di semi in esame è di vero *Abrus precatorius* L., il filtrato deve colorarsi in giallo-canarino, colorazione persistente a lungo e che non scompare ma si accentua col calore. Se si tratta lo stesso filtrato con potassa caustica e si colora in rosso-bruno, segno è che la polvere in esame contiene anche i tegumenti seminali polverizzati. La colorazione rossa si può ottenere insieme a quella gialla nello stesso tubo di assaggio; bisogna in tal caso prima trattare il filtrato con acido nitrico e poi aggiungere goccia a goccia la potassa; se la polvere è di *Jequiriys* e contiene anche i tegumenti seminali, si differenziano nettamente due strati del liquido, l'inferiore giallo ed il superiore rosso-bruno. Se si forma la sola colorazione gialla e non la rossa, segno è che la polvere è stata fatta coi soli cotiledoni.

*Esame dei semi.* — Qualora nasca il dubbio sulla specie del seme o porzione del seme in esame, si polverizzino tali parti e poi si proceda come è indicato per le polveri.

*Esame dei medicamenti.* — Ricavati dai semi di *Jequirity* vengono messi in commercio diversi farmaci; quelli iscritti nella Farmacopea ufficiale italiana sono i seguenti:

Estratto fluido dai semi di *Abrus precatorius*;  
Dischetti di *Jequiritina* per uso oftalmico;  
Pomata di *Jequiritina*.

Per il saggio dell'estratto fluido basta prenderne una piccola quantità, filtrarlo e trattarlo con acido nitrico; se è veramente ricavato da semi di *Abrus*, la colorazione gialla caratteristica si ottiene anche se si diluisce l'estratto con acqua: gli estratti messi in commercio non danno la reazione rossa colla potassa perchè vengono preparati con semi sbucciati.

Per il saggio dei dischetti basta che uno o due dischetti vengano tenuti in acqua e dopo averli agitati si filtri quest'acqua e la si tratti al solito coll'acido nitrico; se i dischetti sono preparati con *Abrus precatorius*, l'acqua filtrata deve colorarsi in giallo coll'acido nitrico. Se preparati con semi sbucciati, non si colorano in rosso colla potassa.

Per il saggio della pomata si sbatte ripetutamente e con diligenza con acqua distillata; se è stata fatta con estratto fluido di vero *Abrus precatorius*, l'acqua filtrata deve colorarsi in giallo. Per questo saggio però è necessario che l'acqua venga in contatto di molta pomata.

**Fisiologia.** — *Azione dell'adrenalina, della paraganglina e della ipofissina, sul rene.* Nota di PENTINALLI e QUERCIA, pres. dal Corrisp. BOTTAZZI.

**Patologia vegetale.** — *Formazione e significato fisiologico dei cordoni endocellulari nelle viti affette da arricciamiento.* Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

## RICORDI DELL' ACCADEMIA

---

Il prof. P. G. POSSENTI, R. Ispettore degli Scavi per l'Umbria, invitato dal Presidente, presenta ed illustra la maschera in cera del principe **Federico Cesi**, colle seguenti parole:

*Signori Accademici,*

debbo l'altissimo onore di essere oggi accolto in questo illustre Con-sesso, onore d'Italia, ad un caso fortunato che mi fece rinvenire un prezioso cimelio, e quindi al cortese invito dell'illustre Presidente. Accolga Egli dunque il mio ringraziamento, e l'Accademia mi sia benevola nella breve e disadorna comunicazione.

La ridente terra di Acquasparta nel circondario di Terni, che dette i natali ed accolse le ossa del suo secondo duca, Federico Cesi, va gloriosa del ricordo che nella principesca dimora dei Cesi si adunò nei primi anni l'Accademia dei Lincei, vanto delle scienze che da tre secoli si svolsero sempre più vigorosamente fino a noi. Quei paesani si ripetono, con vero compiacimento, le tradizioni tramandate dagli avi, come se fossero proprio stati presenti a quei fasti foggiando, a modo loro, le persecuzioni subite dalla famiglia ducale a cagione delle riunioni scientifiche dei sommi, tra cui Galileo,

raccolti in Acquasparta presso Federico dal suo fido compagno Anastasio Defilis interamnate.

E Acquasparta ha ben ragione di ricordare queste glorie, perchè anche i Cesi furono larghi di munificenza, di sussidi, di doni a quei cittadini, alle loro chiese, ai loro istituti. Tuttora si ammirano i resti di tanta grandezza; ma purtroppo sono esigui avanzi, perchè l'insipienza e la cupidigia degli uomini e le avarie del tempo hanno tutto profanato o distrutto.

Basterebbe ricordare la sparizione avvenuta, nella prima metà del secolo passato, del ricco arredamento di altare in argento, opera d'arte squisita di Benvenuto Cellini e dono di Federico Maria alla basilica, del costo di 618.70 scudi romani come risulta dalle memorie dell'archivio della chiesa <sup>(1)</sup>.

Ma, se Acquasparta tiene ora più che mai ai ricordi di Federico Cesi, ciò è in relazione con un encomiabile risveglio fra i cultori delle scienze e della storia dell'Umbria, i quali s'interessano di questo illustre suo figlio, lieti di raccogliere notizie e di renderle pubbliche. Nel 1872 il riconoscimento delle sue ossa, obliate in un sepolcro nella basilica di S. Cecilia in Acquasparta, fu avvenimento che ebbe eco lieta in ogni dove e fu reso solenne dalla presenza di valorosi scienziati, primo fra i quali l'illustre presidente dei Lincei del tempo, comm. Giuseppe Ponzi, senatore del Regno.

Del verbale estesissimo, rogato da due pubblici notari, non farò cenno, perchè esso è noto a questo illustre Consesso, avendone nei suoi archivi una delle tre copie.

Sembrava strano, però, che del grande Federico, contrariamente alle costumanze delle antiche prosapie, non esistessero ritratti autentici, toltine la medaglia già illustrata dall'Odescalchi e l'altra, più veritiera per somiglianza, che presento, ottenuta per cortesia di donna Elvira marchesa Cittadini in Olivieri, ultima superstite dei duchi Cesi <sup>(2)</sup>. La medaglia in parola è fusa ma è di fattura squisita; e si vede che fu portata come ornamento poichè presentasi forata e logorata dallo attrito.

Altri ritratti dipinti esistono, è vero: uno in un quadro sacro nella parrocchia di S. Cecilia, un altro posseduto dalla famiglia, altri, infine, nei soffitti del palazzo ducale di Acquasparta. Però tutti questi dipinti danno poco affidamento di verità, per essere o postumi o fatti a solo scopo di decorazione.

Forse, siccome le persecuzioni già subite in vita da Federico, dalla famiglia e dai suoi amici, continuarono anche dopo la morte di lui, può darsi che le sue sembianze venissero disperse, trafugate o distrutte, come più tardi venne ignominiosamente violata la sua tomba; fatto, questo, ac-

<sup>(1)</sup> Notizia fornitami dal Rmo prof. Maturo, arciprete della basilica di S. Cecilia in Acquasparta, diligente cultore delle discipline storiche.

<sup>(2)</sup> Veggasi l'unita tavola.

certato nel giorno del rinvenimento delle ossa, il 7 agosto 1872, e descritto nel verbale colle seguenti parole:

*“ . . . . fu esplorata la profondità della tomba che si trovò di circa tre metri, per cui occorre una scala di legno per discendervi. Si discese infatti uno ad uno, ma tutti furono colpiti da un sentimento di orrore e di indignazione nel vedere che la tomba era stata violata, giacchè le casse di legno erano state aperte, barbaramente scomposte, e gli scheletri disordinati . . . . ”.*

Rispetto a queste violazioni, io mi accinsi a fare delle ricerche; ma, sventuratamente non esistono memorie nè negli archivi di famiglia nè in quelli del comune. Su tale punto interessante anche la tradizione tace; solamente in una vaga memoria, trascritta in un documento esistente nell'archivio comunale, si fa menzione che nel 1759 alcuni muratori penetrarono nel loculo demolendo parte della volta, propriamente sotto alla predella dell'altare appartenente alla famiglia Cesi; e, difatti, esaminando il luogo, si riconosce il posteriore rifacimento <sup>(1)</sup>.

Interessandomi di queste e di altre ricerche, come dissi, mi parve dover far tesoro di un accenno sull'esistenza di un ritratto in cera supposto di Federico Cesi. Nulla di più potei rilevare nè dal municipio, nè dalla famiglia, nè da altre mie investigazioni. Colpito però dalla vaghissima notizia avuta, deliberai, nel giugno dello scorso anno, una gita in Acquasparta, con l'intento di fare minutissime ricerche nella basilica di S. Cecilia e nella canonica annessa. Esaminati ed elencati molti oggetti d'arte per l'innanzi trascurati, fra cui alcuni preziosissimi paramenti sacri dovuti alla munificenza dei Cesi, dopo aver frugato per ogni parte, in un bugigattolo terreno umido, privo di vetri all'unica finestra e designato col nome ampoloso di archivio della parrocchia, il sig. Arciprete m'indicò un vuoto praticato nel muro ad uso di ripostiglio. Ivi, in mezzo a volumi rosicchiati tra miseri ingombri d'ogni specie, si mostrò alfine il prezioso cimelio da me ricercato, sgualcito e pesto, che subito riscontrai essere la maschera autentica del grande fondatore dei Lincei e che oggi ho l'onore di presentarvi.

Niun dubbio può sorgere sulla sua autenticità, perchè il calco corrisponde alle linee generali dei vari ritratti sopra accennati, e, in ogni modo, esattamente alla bella medaglia conservata dalla famiglia.

La maschera, in cera policromata, fu certo eseguita da mano peritissima: essa ha l'impronta fresca ad onta degli sfregi subiti; ed io, per presentarla alla vostra ammirazione, non mi sono permesso di alterarla in niun modo, limitandomi solo a toglierle la polvere aggrumata alla superficie e a ridonarle la forma convessa che aveva perduto per il peso degli ingombri.

<sup>(1)</sup> Vedi Nota precedente.

Al rinvenimento era presente la guardia municipale, che la cortesia del sig. Sindaco di Acquasparta aveva posto ai miei ordini, non che il sig. Arciprete della basilica. Al Municipio fu redatto il verbale, controfirmato dai presenti e dal Sindaco; e questi, da me pregato, convocava per il pomeriggio la Giunta comunale, alla quale fu data la lieta comunicazione inaspettata, poichè nessuno conosceva l'esistenza del prezioso cimelio. Per mio consiglio — a lode del vero, accolto subito — quella Giunta deliberò: che tutti gli oggetti d'arte dispersi nel paese, ed in special modo le memorie dei Cesi, fossero tutti riuniti in apposito locale, designato d'accordo nella civica residenza.

Però io, lietissimo del risultato delle mie ricerche, pensai subito che le vere sembianze del sommo Principe, da tre secoli sconosciute dovessero conservarsi più degnamente: e quindi, ad accoglierle, non esservi altro luogo più adatto della sede di questa R. Accademia. Fatto il dovuto rapporto del rinvenimento all'on. Ministro della P. I., fermo nella mia idea, partecipai la notizia anche all'illustre Presidente dei Lincei, il quale, come pure S. E. il Ministro, mi fu benevolo di cortesi encomi.

Data la mancanza assoluta di documenti, non è facile trovare una spiegazione esauriente del come e del perchè la maschera in cera del principe Federico sia stata abbandonata in modo così sconveniente. Due vecchi sagrestani avrebbero, dopo il rinvenimento, assicurato che la famiglia dei Cesi, nel secolo passato, aveva fatto dono della menzionata maschera alla parrocchia di Acquasparta (1). Ma, per quale ragione la famiglia si sarebbe privata di tanto prezioso ricordo, mentre è noto che fu sempre gelosissima delle proprie memorie? E come mai avrebbe affidato alla parrocchia il cimelio, pur sapendo che i detrattori di Federico e degli amici di lui erano l'emanazione diretta del S. Ufficio e quindi della Curia romana? In ogni modo, anche questa versione, per me poco verosimile, riconfermerebbe l'odio secolare contro l'uomo, risultando tale fatto dal modo indegno con cui il cimelio fu tenuto.

Del resto, la versione sopra accennata mi sembra doversi assolutamente escludere. Per non andare lungi dal vero, occorre tener presente come la nobile salma fosse tumulata col massimo mistero, tanto da non conoscersi, fino al 1872, il luogo dell'ultimo riposo del Grande: e ciò a cagione delle persecuzioni alle quali anche dopo morto, il Duca fu fatto segno.

Può dunque pensarsi che il preposto al pietoso compito della tumulazione misteriosa, abbia cercato di nascondere anche l'effigie del Duca nello stesso avello per salvarla e che, poi, nell'epoca della violazione, sia stata estratta con altri oggetti, e forse, non conoscendosene l'importanza dai violatori, venisse gettata, senza alcun riguardo, in un posto qualsiasi.

(1) Vedi la Nota a pag. 424.

Ora, assolto il mio compito, o Signori, sono sicuro e lieto che la R. Accademia, portate a buon fine le pratiche occorrenti con l'on. Ministro della P. I., accoglierà e conserverà con venerazione il prezioso cimelio salvato dalla distruzione e dall'oblio.

Ma, giacchè ho l'onore di far udire la mia disadorna parola in questa sala mi permetto, con fervido desiderio di modesto artista, per dovere di R. ispettore dei monumenti, gelosissimo di quanto vi è di artistico e di glorioso nel circondario di Terni, rivolgere una vivissima raccomandazione: cioè, che quell'edificio insigne di Acquasparta il quale, sede dei Lincei, accolse nelle sue mura tanti valorosi, non venga più oltre abbandonato all'inevitabile disfacimento. Si escogiti una combinazione perchè vengano conservati all'arte quei meravigliosi soffitti intagliati riccamente, i quali, ora purtroppo cadenti, hanno vibrato alle voci di quei grandi, spesso penserosi, talvolta ilari, arguti sempre, che con le loro scientifiche disquisizioni rivelavano il vero.

Parta da questo luogo un voto solenne per la conservazione della splendida dimora dei Cesi, quale già ebbe a pronunciarlo la R. Deputazione di storia patria per l'Umbria nell'ultimo Congresso tenutosi nella mia Terni in settembre. Certo, tante voci autorevoli verranno benevolmente ascoltate dall'illustre Direttore generale delle belle arti — che col massimo piacere qui vedo presente — il quale, con la sua sapiente genialità e squisita coscienza artistica, ha saputo circondare con tanta festa di gloria e di luce innumerevoli monumenti già destinati all'incuria e all'oblio. Nell'interesse della storia e dell'arte, ad onore della mia Umbria e dell'Italia tutta, confido nello adempimento di questo ardentissimo voto.

---

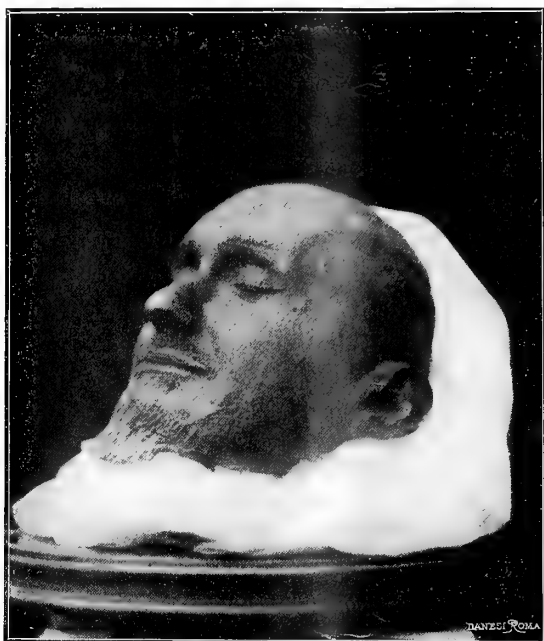
Alla lettura di questa Comunicazione erano presenti: il comm. CORRADO RICCI, Dir. Gen. delle Antichità e delle Belle Arti, e il marchese avv. MARIANO CITTADINI CESI.

E. M.

---





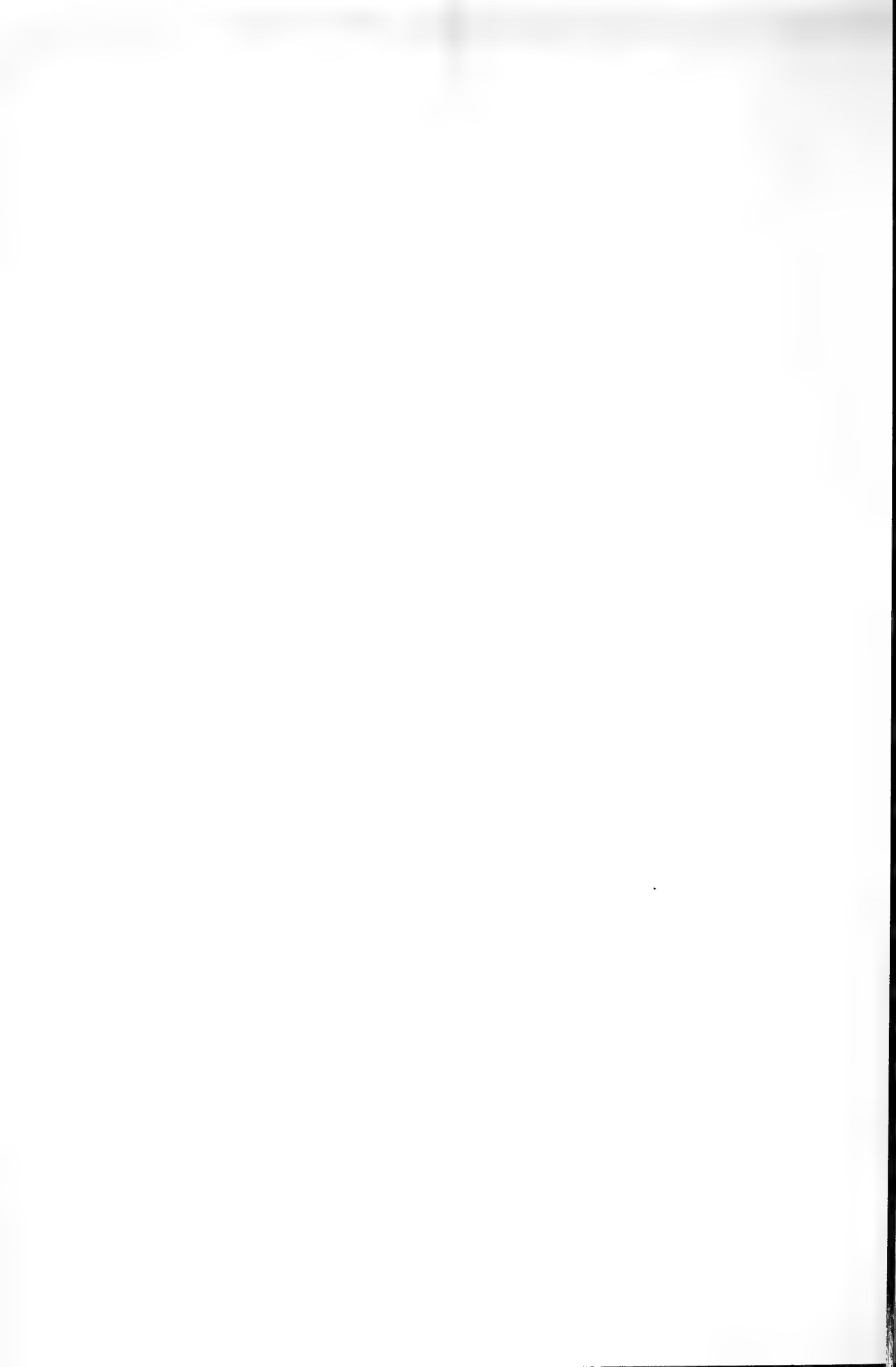


(Fot. V. Angelici — Terni)

Maschera in cera del principe FEDERICO CESI, fondatore dell'Accademia dei Lincei.



Medaglia coll'effigie di FEDERICO CESI, posseduta dalla famiglia Cesi.



## 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-XXI. (1892-1912). 1<sup>o</sup> Sem. Fasc. 6.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XX (1892-1911). Fasc. 12<sup>o</sup>.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VIII. Fasc. 24<sup>o</sup>.  
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.<sup>o</sup> — Roma Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI — Milano, Pisa e Napoli.

I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 17 marzo 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

<i>Bianchi</i> . Sulle superficie minime cerchiata di Riemann . . . . .	Pag. 373
<i>Tedone</i> . Sulla deformazione di un cilindro di rotazione . . . . .	" 384
<i>Balbiano</i> . Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi . . . . .	" 389
<i>Colonnetti</i> . Sul principio di reciprocità (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> ) . . . . .	" 393
<i>Godeaux</i> . Sur les transformations des surfaces algébriques laissant invariant un système con- fini de courbes (pres. dal Corresp. <i>Enriques</i> ) . . . . .	" 398
<i>Orlando</i> . Sopra un teorema relativo agl'insiemi (pres. dal Corresp. <i>Di Legge</i> ) . . . . .	" 402
<i>Silla</i> . Sulla propagazione del calore (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> (*) . . . . .	" 403
<i>Abraham</i> . Sulla conservazione dell'energia e della materia del campo gravitazionale (pres. <i>Id.</i> (*) . . . . .	" 404
<i>Guglielmo</i> . Intorno ad un modo di osservare quando due stelle hanno la stessa altezza o lo stesso azimut (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> ) . . . . .	" "
<i>Colacicchi</i> . Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici. Scomposizione pirogenica dei derivati del dipirrimetano (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) . . . . .	" 410
<i>Quercigh</i> . Sugli ossisolfuri d'antimonio (pres. dal Corresp. <i>Piutti</i> ) . . . . .	" 415
<i>Sandonini e Aureggi</i> . Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> (*) . . . . .	" 419
<i>Pollacci</i> . Sull' <i>Abrus precatorius</i> L. (pres. dal Socio <i>Briosi</i> ) . . . . .	" 420
<i>Pentinalli e Quercia</i> . Azione dell'adrenalina, della paraganglina e della ipofossina, sul rene (pres. dal Corresp. <i>Bottazzi</i> ) (*) . . . . .	" 423
<i>Petri</i> . Formazione e significato fisiologico dei cordoni endocellulari nelle viti affette da aric- ciamento (pres. dal Socio <i>Cuboni</i> (*) . . . . .	" "

RICORDI DELL'ACCADEMIA

*Possenti*. Comunicazione sul rinvenimento della maschera in cera del principe *Federico Cesi* " "

ERRATA-CORRIGE

- A pag. 397 righe 4 e 5 della nota, si seguono senza à capo:  
 " " riga 25 invece di *esterza* legg. *esterna*.  
 " " 398 " 9 " di *integra* " *interna*.  
 " " righe 12 e 13 legg.: *è eguale alla componente, secondo questa direzione, dello sposta-  
 mento che il punto P subirebbe qualora,*  
 " " 402 riga 25 invece di *Borel* legg. *Lebesgue*.

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

Abbonamento postale.

Publicazione bimensile.

Roma 14 aprile 1912.

N. 7.

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Settimane del 14 aprile 1912.*

Volume XXI.° — Fascicolo 7.°

1.° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL. CAV. M. SALVIUCCI

1912

**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 6 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 14 aprile 1912.*

P. BLASERNA Presidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Sulla definizione di probabilità.* Nota del  
Corrisp. G. PEANO.

La definizione comunemente adottata è « la probabilità di un avvenimento è il rapporto del numero dei casi favorevoli all'avvenimento, al numero dei casi possibili », e si suole aggiungere, o subito, o dopo una pagina, « a condizione che questi ultimi siano egualmente possibili ».

Invece di dire, col Bertrand, che i casi si suppongono egualmente *possibili*, dicono alcuni, col Poincaré, che i casi sono egualmente *verosimili*, o col Borel, egualmente *probabili*.

Questa definizione, che definisce la *probabilità* mediante il *probabile*, contiene un circolo vizioso evidente. Il circolo vizioso è più nascosto, ma rimane, se al posto di *probabile* usiamo un sinonimo: *possibile* o *verosimile*; poichè al posto di *probabilità* potremmo dire *possibilità* o *verosimiglianza*.

Il circolo vizioso è riconosciuto da parecchi autori. Il Poincaré dice: « La définition complète de la probabilité est donc une sorte de petition de principe. Une définition mathématique ici n'est pas possible ». E il Borel dice: « Cette définition renferme en apparence un cercle vicieux », e afferma impossibile il dare una definizione di probabilità senza servirei del linguaggio ordinario.

Io mi propongo di dimostrare che è possibile la definizione simbolica di probabilità, cioè che si può formare un'eguaglianza il cui primo membro è la probabilità che si vuol definire, ed il secondo membro è un gruppo di simboli precedentemente definiti, seguendo il mio *Formulari* o *Mathematico*, edito V.

DEFINIZIONE.

$$a, b \in \text{Cls. Num } a \in \mathbb{N}_1. \circlearrowleft. P(b, a) = \text{Num}(ab) / \text{Num } a$$

che letteralmente si legge: « Se  $a$  e  $b$  sono classi, e il numero degli individui della classe  $a$  è finito, allora il nuovo simbolo  $P(b, a)$  vale il numero degli  $a$  che sono  $b$ , diviso pel numero totale degli  $a$  ».

Accostandoci alla definizione comune, possiamo leggere la definizione simbolica come segue: « Se  $a$  è la classe dei casi possibili, che si suppongono in numero finito, e  $b$  è la classe dei casi favorevoli, col simbolo  $P(b, a)$ , che si legge: probabilità dell'avvenimento  $b$  fra gli avvenimenti  $a$ , si intende il rapporto fra il numero dei casi possibili, che sono favorevoli, al numero totale dei casi possibili ».

I simboli matematici sono spesso suscettibili di più interpretazioni. La definizione simbolica che precede, si può anche leggere:

« Se  $a$  è una lega,  $b$  è il metallo fino, o oro, allora  $P(b, a)$ , che conviene di leggere: titolo della lega, si intende il rapporto fra il numero dei grammi d'oro che sonvi nella lega, al peso totale della lega ».

I teoremi fondamentali sulle probabilità assumono forma semplicissima, come pure le loro dimostrazioni.

PROBABILITÀ TOTALE.

$$a, b, c \in \text{Cls. Num } a \in \mathbb{N}_1. a \circ b \circ c = \mathcal{A}. \circlearrowleft. P(b \circ c, a) = P(b, a) + P(c, a).$$

« Se  $a, b, c$  sono classi, se il numero degli  $a$  è finito, e se non esistono  $a$  che siano ad un tempo  $b$  e  $c$ , allora la probabilità che si presenti un caso  $b$  o un caso  $c$  fra i casi  $a$ , è la somma delle probabilità [che si presenti  $b$  fra gli  $a$ , ovvero si presenti  $c$  fra gli  $a$  ».

*Dimostrazione.* — Dalla logica si ha  $a(b \circ c) = ab \circ ac$ , e dall'aritmetica, teoria della numerazione, si deduce  $\text{Num}(ab \circ ac) = \text{Num } ab + \text{Num } ac$ . Divido per  $\text{Num } a$ ; dalla definizione di  $P$ , si ha il teorema.

PROBABILITÀ COMPOSTA.

$$a, b, c \in \text{Cls. Num } a \in \mathbb{N}_1. \circlearrowleft. P(b \circ c, a) = P(b, a) \times P(c, a \circ b).$$

« Nelle stesse ipotesi, la probabilità che si presentino ad un tempo gli avvenimenti  $b, c$  fra gli  $a$ , cioè che il caso  $a$  abbia ad un tempo le qualità  $b$  e  $c$ , è il prodotto della probabilità che si presenti  $b$  fra gli  $a$ , per la probabilità di  $c$  fra gli  $a$  che sono  $b$  ».

È una forma, scritta col segno  $P$ , dell'identità aritmetica:

$$\frac{\text{Num}(abc)}{\text{Num } a} = \frac{\text{Num}(ab)}{\text{Num } a} \times \frac{\text{Num}(abc)}{\text{Num}(ab)}.$$



CONCLUSIONE.

Il simbolo  $P(b, a)$  che si definisce, è funzione di due classi variabili  $a$  e  $b$ . È lecito leggerlo « probabilità dell'avvenimento d'un caso  $b$  fra i casi  $a$  » ovvero « percentuale dei  $b$  fra gli  $a$  », o altrimenti, purchè sempre si enuncino le due variabili  $a$  e  $b$ .

La frase comune « probabilità d'un avvenimento », si presenta come una funzione d'una sola variabile, dell'avvenimento; e dato l'avvenimento, non risultano determinate le classi dei casi possibili e favorevoli.

La questione « qual è la probabilità che domani piova » non ha senso, perchè non sono enunciate le due classi  $a$  e  $b$  da cui dipende la probabilità. Vi si può rispondere completando la frase ellittica, per esempio così: « la pluviosità in questo mese, o stagione, o in tutto l'anno, cioè il rapporto fra il numero dei giorni di pioggia e il numero totale dei giorni nel mese, o stagione, o anno, è tanta ».

La frase « probabilità di un avvenimento » è una frase incompleta; e considerandola come completa, assoluta, si incontrano le difficoltà; basta completarla, coll'enunciare le due classi variabili, per eliminare ogni difficoltà. È una frase simile alle:

il punto  $a$  è fisso (senza dire rispetto a chi);

il numero  $a$  è costante (senza dire chi varia), ecc.

*Matematica.* — *Della trasformazione delle forme differenziali quadratiche.* Nota del Corrisp. G. RICCI.

*Astrofisica.* — *Osservazioni astrofisiche della Nova (18.1912) Geminorum 2, eseguite nel R. Osservatorio di Catania.* Nota del Socio A. RICCÒ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Sulla conservazione dell'energia e della materia nel campo gravitazionale.* Nota di MAX ABRAHAM, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Nella meccanica di Minkowski <sup>(1)</sup> le equazioni del moto stabiliscono che la *forza del moto*, cioè il prodotto della massa per il vettore universale di accelerazione, sia eguale al vettore universale della *forza motrice*. Riferendo entrambi i vettori all'unità di volume, ed indicando con  $\nu$  la *densità di riposo* della materia, le equazioni indefinite del moto si scrivono

$$(1) \quad \nu \ddot{x} = K_x \quad , \quad \nu \ddot{y} = K_y \quad , \quad \nu \ddot{z} = K_z \quad , \quad \nu \ddot{u} = K_u \quad .$$

Introduciamo un *tensore universale* simmetrico, le cui dieci componenti:

$$X_x, Y_y, Z_z, U_u, X_y = Y_x, Y_z = Z_y, Z_x = X_z, \\ X_u = U_x, Y_u = U_y, Z_u = U_z$$

si trasformano come i quadrati ed i prodotti delle componenti di un vettore universale (di prima specie); da questo tensore deriviamo la forza motrice unitaria colle formole

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_x = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} + \frac{\partial X_u}{\partial u} , \\ K_y = \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} + \frac{\partial Y_u}{\partial u} , \\ K_z = \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} + \frac{\partial Z_u}{\partial u} , \\ K_u = \frac{\partial U_x}{\partial x} + \frac{\partial U_y}{\partial y} + \frac{\partial U_z}{\partial z} + \frac{\partial U_u}{\partial u} . \end{array} \right.$$

Tale rappresentazione della forza motrice è sempre possibile nell'elettrodinamica <sup>(3)</sup>. Essa si trova pure nella teoria dell'elasticità, sviluppata dall'Herglotz <sup>(3)</sup> in base al principio di relatività. Infine la forza motrice della gravitazione si deduce da un tensore universale, come dimostrai in una Nota recente <sup>(4)</sup>; occorre però collegare il potenziale gravitazionale  $\Phi$  colla velo-

<sup>(1)</sup> H. Minkowski, *Spazio e tempo*. Nuovo Cimento, XVIII (1909).

<sup>(2)</sup> M. Abraham, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, 1909<sup>a</sup>, 1910<sup>a</sup>.

<sup>(3)</sup> G. Herglotz, *Annalen der Physik*, 36, pag. 493, 1911.

<sup>(4)</sup> M. Abraham, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, XX, fasc. 12<sup>o</sup>, 1911<sup>a</sup>; XXI, fasc. 1<sup>o</sup>, 1912<sup>a</sup>.

cià della luce ( $c$ ) nel modo seguente:

$$(3) \quad \frac{1}{2} c^2 = \Phi + \text{costante.}$$

In quanto a questa costante addizionale, conviene porla eguale a zero <sup>(1)</sup>, togliendo così l'arbitrarietà del potenziale  $\Phi$ ; altrimenti con essa si introdurrebbe una nuova costante universale, probabilmente priva di significato fisico. In ogni modo dalla (3) segue

$$(3a) \quad c \text{ grad } c = \text{grad } \Phi, \quad c \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial \Phi}{\partial t}.$$

La variabilità di  $c$  fa sì, che il gruppo di Lorentz vale soltanto nell'infinitesimo, essendo

$$dx, dy, dz \quad \text{e} \quad du = ic dt$$

le componenti di uno spostamento infinitesimo in uno spazio a quattro dimensioni.

Rappresentiamo nella forma (2) le forze motrici elettrodinamiche, elastiche e gravitazionali, derivando ognuna di esse dal *tensore universale motore* corrispondente. Indicheremo nel seguito con  $\mathbf{K}$  la forza motrice risultante, dedotta nelle (2) dal tensore motore risultante  $\mathbf{T}$ .

Alla *forza del moto* si può dare una forma analoga. Ammettiamo la *condizione di continuità* <sup>(2)</sup> di Minkowski

$$(4) \quad \frac{\partial}{\partial x} (v\dot{x}) + \frac{\partial}{\partial y} (v\dot{y}) + \frac{\partial}{\partial z} (v\dot{z}) + \frac{\partial}{\partial u} (v\dot{u}) = 0.$$

Allora valgono relazioni del tipo:

$$\begin{aligned} v\ddot{x} &= v \frac{d\dot{x}}{dx} = v\dot{x} \frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + v\dot{y} \frac{\partial \dot{x}}{\partial y} + v\dot{z} \frac{\partial \dot{x}}{\partial z} + v\dot{u} \frac{\partial \dot{x}}{\partial u} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} (v\dot{x}^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v\dot{x}\dot{y}) + \frac{\partial}{\partial z} (v\dot{x}\dot{z}) + \frac{\partial}{\partial u} (v\dot{x}\dot{u}). \end{aligned}$$

Esse ci permettono di scrivere le componenti della forza del moto

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} v\ddot{x} &= - \left( \frac{\partial X_x^*}{\partial x} + \frac{\partial X_y^*}{\partial y} + \frac{\partial X_z^*}{\partial z} + \frac{\partial X_u^*}{\partial u} \right), \\ v\ddot{y} &= - \left( \frac{\partial Y_x^*}{\partial x} + \frac{\partial Y_y^*}{\partial y} + \frac{\partial Y_z^*}{\partial z} + \frac{\partial Y_u^*}{\partial u} \right), \\ v\ddot{z} &= - \left( \frac{\partial Z_x^*}{\partial x} + \frac{\partial Z_y^*}{\partial y} + \frac{\partial Z_z^*}{\partial z} + \frac{\partial Z_u^*}{\partial u} \right), \\ v\ddot{u} &= - \left( \frac{\partial U_x^*}{\partial x} + \frac{\partial U_y^*}{\partial y} + \frac{\partial U_z^*}{\partial z} + \frac{\partial U_u^*}{\partial u} \right). \end{aligned} \right.$$

<sup>(1)</sup> Questa semplificazione devo ad un gentile suggerimento del prof. Planck.

<sup>(2)</sup> Resta escluso in questa Nota lo sviluppo di calore, il quale modificherebbe la equazione di continuità (4) come pure le equazioni del moto (1).

Questo tensore  $T^*$  chiamiamo *tensore universale del moto*; le sue dieci componenti determinano le *tensioni cinetiche*:

$$(5a) \quad \begin{aligned} X_x^* &= -v\dot{x}^2, & Y_y^* &= -v\dot{y}^2, & Z_z^* &= -v\dot{z}^2, \\ X_y^* &= Y_x^* = -v\dot{x}\dot{y}, & Y_z^* &= Z_y^* = -v\dot{y}\dot{z}, & Z_x^* &= X_z^* = -v\dot{z}\dot{x}, \end{aligned}$$

la *corrente di energia* ( $S^*$ ) e l'*impulso unitario* ( $g^*$ ) della materia:

$$(5b) \quad \begin{cases} S_x^* = c^2 g_x^* = icX_u^* = icU_x^* = -icv\dot{x}u = vc^2\dot{x}t, \\ S_y^* = c^2 g_y^* = icY_u^* = icU_y^* = -icv\dot{y}u = vc^2\dot{y}t, \\ S_z^* = c^2 g_z^* = icZ_u^* = icU_z^* = -icv\dot{z}u = vc^2\dot{z}t, \end{cases}$$

ed infine la *densità dell'energia della materia*:

$$(5c) \quad \epsilon^* = U_u^* = -v\dot{u}^2 = vc^2(\dot{t})^2 = \mu c^2 k^{-1},$$

essendo

$$(6) \quad \mu = vt = v \frac{dt}{dx} = vk^{-1}$$

la *densità della materia*.

Siccome si ha

$$(6a) \quad \dot{x} = \frac{dx}{dt} \quad i = \frac{dx}{dt} k^{-1} = v_x k^{-1} \dots \quad (v \text{ vettore velocità}),$$

le (5b, 5c) danno

$$(6b) \quad S^* = c^2 g^* = \mu c^2 k^{-1} \cdot v = \epsilon^* \cdot v$$

per la *corrente di energia trasportata dalla materia*.

In modo analogo il tensore motore risultante  $T$  individua le risultanti delle tensioni, correnti ( $S$ ) e densità ( $\epsilon$ ) di energia elastiche, elettromagnetiche e gravitazionali. Dalle (1), (2) e (5) seguono, riunendo i tensori  $T$  e  $T^*$ , i *teoremi dell'impulso e dell'energia* nella forma:

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{\partial(cg_x + cg_x^*)}{c \partial t} = \frac{\partial(X_x + X_x^*)}{\partial x} + \frac{\partial(Y_y + Y_y^*)}{\partial y} + \frac{\partial(Z_z + Z_z^*)}{\partial z}, \\ \frac{\partial(cg_y + cg_y^*)}{c \partial t} = \frac{\partial(Y_x + Y_x^*)}{\partial x} + \frac{\partial(Y_y + Y_y^*)}{\partial y} + \frac{\partial(Y_z + Y_z^*)}{\partial z}, \\ \frac{\partial(cg_z + cg_z^*)}{c \partial t} = \frac{\partial(Z_x + Z_x^*)}{\partial x} + \frac{\partial(Z_y + Z_y^*)}{\partial y} + \frac{\partial(Z_z + Z_z^*)}{\partial z}; \end{cases}$$

$$(8) \quad \frac{\partial(\epsilon + \epsilon^*)}{\partial t} = -c \operatorname{div} \left( \frac{S + S^*}{c} \right).$$

Occorre ora discutere queste formole, per far rilevare l'influenza della variazione di  $c$  nel campo gravitazionale, completando i risultati della Nota precedente (1).

Dalla (8) segue per un campo stazionario

$$\operatorname{div} \left( \frac{S + S^*}{c} \right) = 0;$$

cioè: Il vettore della corrente stazionaria di energia, diviso per la velocità della luce, è solenoidale. Dunque, se una quantità di energia di riposo ( $E_0$ ) viene trasferita dal potenziale  $\Phi_0$  al potenziale superiore  $\Phi$ , la energia di riposo, che arriva al livello  $\Phi$ , è maggiore di  $E_0$ , e precisamente eguale a

$$(9) \quad E = E_0 \cdot \frac{c}{c_0}.$$

Quindi la legge della conservazione dell'energia vale, non già per l'energia di riposo stessa, ma per questa energia divisa per la velocità della luce. Essendo, secondo la (3),

$$c = \sqrt{c_0^2 + 2(\Phi - \Phi_0)} \quad , \quad \frac{c}{c_0} = \sqrt{1 + \frac{2(\Phi - \Phi_0)}{c_0^2}},$$

si può in modo approssimativo scrivere la (9)

$$(9a) \quad E = E_0 + \frac{E_0}{c_0^2} (\Phi - \Phi_0),$$

ed interpretare questa formola, come fece l'Einstein (2), attribuendo alla energia una massa pesante eguale — come pure la massa inerte — alla energia di riposo divisa per il quadrato della velocità della luce.

Questa spiegazione diventa ancora più attendibile per la (8); scriviamo il secondo membro di questa equazione, tenendo conto della (9a):

$$\begin{aligned} -c \operatorname{div} \left( \frac{S + S^*}{c} \right) &= -\operatorname{div} (S + S^*) + \frac{(S + S^*)}{c^2} \cdot \operatorname{grad} \Phi \\ &= -\operatorname{div} (S + S^*) - (g + g^*) \cdot F, \end{aligned}$$

dove  $F$  indica la forza gravitazionale agente sulla massa unitaria.

Allora il teorema della conservazione dell'energia per un campo qualsiasi diventa:

$$(10) \quad -\frac{\partial(\epsilon + \epsilon^*)}{\partial t} = \operatorname{div} (S + S^*) + (g + g^*) \cdot F.$$

(1) M. Abraham, Rend. della R. Accad. dei Lincei, XXI, 1° fasc., 1912.

(2) A. Einstein, Annalen der Physik, 35, pag. 902, 1911.

Risalta il significato del termine (ved. 6b)

$$(10a) \quad g^* \cdot F = \frac{S^*}{c^2} \cdot F = \frac{\varepsilon^*}{c^2} v \cdot F = \mu k^{-1} v \cdot F$$

come lavoro compiuto dalla gravità nel moto della materia; ed è precisamente la massa trasversale (di densità  $\mu k^{-1}$ ) sulla quale agisce la gravità. Nell'espressione (10) del teorema della conservazione dell'energia va tenuto conto di questo lavoro, come pure di un lavoro analogo compiuto dalla gravità in una corrente di energia qualsiasi.

Siccome la massa  $m$  della materia è eguale al rapporto tra energia di riposo  $E$  e  $c^2$ , la legge della conservazione della materia, identica a quella della conservazione dell'energia, diventa:

$$(11) \quad m c = \text{costante.}$$

*Nel campo gravitazionale rimane costante il prodotto della massa per la velocità della luce.*

Così si spiega la forma data in una Nota precedente <sup>(1)</sup> all'equazione dell'energia per un punto materiale moventesi in un campo gravitazionale statico:

$$(11a) \quad \frac{d}{d\tau} (c k^{-1}) = 0.$$

Difatti, moltiplicando per la costante  $m c$ , si ottiene

$$(11b) \quad \frac{d}{d\tau} (m c^2 k^{-1}) = 0,$$

e si giunge all'espressione solita ( $m c^2 k^{-1}$ ) assegnata dalla teoria di relatività all'energia della materia in moto.

Dalle (11) e (3) segue

$$\dot{m} c + m \dot{c} = \dot{m} c + \frac{m}{c} \dot{\Phi} = 0;$$

quindi

$$(12) \quad \dot{m} = - \frac{m}{c^2} \dot{\Phi}.$$

Un risultato analogo relativo alla densità  $\mu$  della materia si ottiene dalla equazione di continuità (4), la quale può scriversi

$$\text{div } \mu v + \frac{\partial \mu c}{c \partial t} = 0,$$

<sup>(1)</sup> M. Abraham, Rend. della R. Acc. dei Lincei, XX, fasc. 12, 1911, equazione (9).

ossia, secondo la (3a),

$$(12a) \quad \frac{\partial \mu}{\partial t} = - \operatorname{div} \mu v - \frac{\mu}{c^2} \frac{\partial \Phi}{\partial t}.$$

Le (12) e (12a) indicano la variazione col tempo della massa e della sua densità nel campo gravitazionale.

Di questa influenza del potenziale gravitazionale bisogna pure tenere conto nel calcolare il cambiamento, che l'impulso subisce col tempo. Abbiamo, per la prima componente della *forza del moto di un punto materiale*

$$m\ddot{x} = \frac{d}{d\tau}(m\dot{x}) - \dot{x}\dot{m} = \frac{d}{d\tau}(m\dot{x}) + \frac{m\dot{x}}{c^2} \dot{\Phi};$$

perciò la prima delle equazioni del moto diventa

$$(13) \quad \frac{d}{d\tau}(m\dot{x}) + \frac{m\dot{x}}{c^2} \dot{\Phi} = - m \frac{\partial \Phi}{\partial x}.$$

Passando all'unità di volume di un corpo continuo, al suo impulso  $g^*$  ed alla derivazione locale, il primo membro della (13) corrisponde all'espressione seguente:

$$(13a) \quad \frac{\partial g_x^*}{\partial t} + \frac{g_x^*}{c^2} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial g_x^*}{\partial t} + \frac{g_x^*}{c} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial c g_x^*}{c \partial t}.$$

Ora si spiega la presenza di questi termini e di termini analoghi relativi all'impulso del campo elettromagnetico e gravitazionale ed all'impulso prodotto dallo stato di tensione della materia, nell'espressione generale (7) del *teorema dell'impulso*. Possiamo, in virtù della (13a), scrivere la prima delle (7):

$$(14) \quad \frac{\partial(g_x + g_x^*)}{\partial t} + \frac{g_x + g_x^*}{c^2} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \\ = \frac{\partial(X_x + X_x^*)}{\partial x} + \frac{\partial(X_y + X_y^*)}{\partial y} + \frac{\partial(X_z + X_z^*)}{\partial z}.$$

Riassumendo l'interpretazione data ai termini introdotti nei teoremi dell'impulso (14) e dell'energia (10) dal variare della velocità della luce col potenziale gravitazionale, abbiamo l'enunciato espressivo che *nel campo gravitazionale le leggi della conservazione della materia e dell'energia di riposo prendono la forma:*

$$(15) \quad mc = \frac{E}{c} = \text{costante}.$$

**Matematica.** — *Sopra una questione tecnica che si connette cogli integrali di Lebesgue.* Nota del dott. LUCIANO ORLANDO, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

Noi vogliamo qui riunire, sulla traccia di un esempio scelto *ad hoc*, alcune idee (già da un pezzo, in varie occasioni, applicate da valenti tecnici, quali il Della Riccia e il Giorgi), che si connettono con teorie modernissime relative agli integrali. Il dualismo fra cattiva pratica e cattiva teoria effettivamente esiste, ma non bisogna credere che esso sia la base di un dualismo fra la buona pratica e la buona teoria.

Supponiamo che una città riceva l'energia elettrica da diverse fonti, e cioè:

- a) un impianto idraulico, che sfrutti la portata perenne di un fiume;
- b) un impianto idraulico, che si appoggi ad un bacino, il quale raccolga il rifiuto delle piene;
- c) un impianto a vapore.

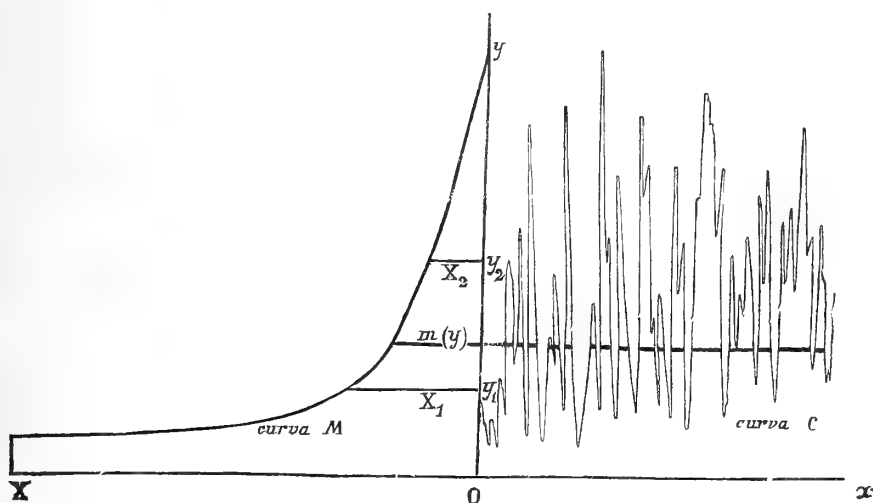
Sia 100 lire la spesa relativa all'impianto a) per kw-anno, e sia trascurabile la spesa di consumo per kwh; sia 70 lire la spesa relativa all'impianto b) per kw-anno, e sia 0,02 la spesa di consumo per kwh; sia 50 lire la spesa relativa all'impianto c) per kw-anno, e sia 0,05 la spesa di consumo per kwh.

Consideriamo il diagramma annuale C del consumo in kw: le ascisse  $x$  denoteranno i tempi, e le ordinate  $y$  denoteranno i kw. Questo diagramma annuale C si ottiene ponendo in prolungamento i diagrammi diurni; si tratta evidentemente di aver da fare con una lunghissima striscia di carta, perchè, se si volesse, con opportuna scala, notevolmente accorciare il diagramma, allora le oscillazioni interdiurne sarebbero rappresentate da ghirigori illeggibili. Lasciando dunque che il diagramma si slunghi quanto è necessario perchè possa dirsi un leggibile diagramma, consideriamo un'ordinata  $y$  corrispondente ad un certo quantitativo di kw. Sopra la retta di ordinata  $y$ , esisteranno parti interne all'area limitata dal diagramma, e parti esterne a tale area: valutiamo, e chiamiamo  $m(y)$  la somma delle lunghezze che risultano interne. In pratica questa valutazione richiede alquanto tempo, se vuol essere eseguita con sufficiente precisione: si potrà affidare ad un disegnatore la misurazione delle parti interne, ad un altro (che non debba conoscere le operazioni del primo) si affiderà la misurazione delle parti esterne; e, se la somma si scosterà troppo dalla lunghezza che rappresenta un anno, si ripeteranno le operazioni, finchè i due operatori si mettano automaticamente d'accordo. Un altro sistema sarebbe quello di munire le macchine



che descrivono  $C$  di registratori automatici, per esempio del tipo Wright. Se si adoperano i due disegnatori, sarà bene raccomandare all'uno ed all'altro di misurare in eccesso. Questa misurazione dovrà disgraziatamente ripetersi per molte  $y$ , fra di loro vicinissime.

Fatta una tabella di tutte queste  $m(y)$ , si tracci, in conveniente scala, una curva  $M$ , di equazione  $X = m(y)$ : l'area di questa curva sarà uguale a quella della curva  $C$ . L'area sarebbe rigorosamente la stessa, se le misure fossero esattamente valutate per ogni  $y$ ; ciò evidentemente non accade, ma essendo  $X = m(y)$  una funzione monotona della variabile  $y$ , le  $y$  intermedie fra due valori vicini della tabella saranno molto bene approssimabili.



Ciò posto, paragoniamo il prezzo di un kwh fornito dall'impianto  $a$ ) col prezzo di un kwh fornito dall'impianto  $b$ ). La relazione

$$(1) \quad 70 + 0,02 X_1 \leq 100,$$

onde si deduce che  $X_1$  non deve essere superiore a 1500 ore, mostra che non conviene aggiungere il servizio dell'impianto  $b$ ) a quello (permanente) dell'impianto  $a$ ), se quest'aggiunzione debba farsi per un numero complessivo di ore che superi 1500; per meno di 1500 ore complessive è conveniente, invece, aiutarsi anche coll'impianto  $b$ ). La relazione

$$(2) \quad 50 + 0,05 X_2 \leq 70 + 0,02 X_2,$$

onde si deduce che  $X_2$  non deve superare 667 ore, mostra che conviene appoggiarsi anche all'impianto  $c$ ), ma per una durata complessiva che non superi 667 ore.

Se, dunque, sulla curva  $M$  scegliamo un punto (unico evidentemente) di ascissa  $X_1 = 1500$ , e poi un altro (anch'esso evidentemente unico) di ascissa  $X_2 = 667$ , e conduciamo per questi due punti  $(X_1, y_1)$ ,  $(X_2, y_2)$  le parallele all'asse  $X$ , avremo segmentato l'area determinata da  $M$  in tre segmenti. Se regoliamo le cose in modo che, quando il consumo giunge ad  $y_1$  kilowatt, si aggiunga all'impianto  $a$ ) l'impianto  $b$ ), e che, quando il consumo giunge ad  $y_2$  kilowatt, si aggiunga ai due precedenti anche l'impianto  $c$ ), noi veniamo ad utilizzare i tre impianti nel modo più economico. In pratica bisognerà fondarsi sui diagrammi degli anni precedenti, non essendo evidentemente disponibile il diagramma dell'anno in corso.

Le altezze dei segmenti nei quali resta ripartita  $M$  ci forniscono una immediata idea della potenzialità necessaria ad ognuno dei tre impianti; le aree forniscono il lavoro annuale. Evidentemente i costi unitari dell'energia, che per facilità abbiamo considerati come numeri fissi *a priori*, sono funzioni di questi elementi. Volendo tener conto di ciò, si potrebbero scrivere alcune relazioni funzionali, risolubili praticamente con metodi di falsa posizione.

Noi non vogliamo, in questa breve Nota, far cenno delle questioni alle quali ciò condurrebbe; ci basta osservare che l'area di  $M$  è l'integrale della funzione  $y(x)$  che rappresenta le ordinate del diagramma, e che questo modo di considerare l'integrale è la base delle moderne considerazioni di Lebesgue (<sup>1</sup>). Le questioni relative alle  $X$  sono questioni che c'illuminano circa il modo d'intendere i moderni concetti di misura: la grandezza  $X = m(y)$  misura il tempo durante il quale il consumo non è inferiore ad  $y$  kw: questa durata è indipendente da qualsivoglia considerazione relativa alla continuità del diagramma.

(<sup>1</sup>) L'ing. Della Riccia ebbe occasione di valersi di questo criterio, nello studio di un impianto, a Bruxelles, nel 1902; egli avrebbe, nell'essenza del criterio, percorso Lebesgue. Ciò aggiunge un merito a quelli numerosissimi del Della Riccia, senza togliere nulla al Lebesgue, che certamente non fu spinto alle sue teorie da considerazioni di elettrotecnica.

Fisica matematica. — *Sulla propagazione del calore*. Nota del dott. L. SILLA, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

1. La celebre Memoria del Poincaré *Sur les équations de la Physique mathématique* <sup>(1)</sup> e gli altri lavori che ne seguirono, hanno posto oramai fuori di dubbio l'esistenza delle *soluzioni eccezionali* relative alle equazioni della propagazione del calore; anzi i recenti progressi sulle equazioni integrali hanno permesso di dimostrare l'esistenza di tali soluzioni in casi assai generali, circa la natura della superficie del corpo che si considera <sup>(2)</sup>.

La sviluppabilità della funzione che rappresenta la temperatura iniziale del corpo in serie di soluzioni eccezionali, e, corrispondentemente, la dimostrazione di esistenza dell'integrale delle equazioni della propagazione del calore, si sono ottenute nell'ipotesi che la detta funzione sia finita e continua nel suo campo di variabilità insieme con le derivate parziali dei primi tre ordini <sup>(3)</sup>, mentre la natura stessa del problema richiede al più l'esistenza delle sole derivate prime.

Un recente teorema del Weyl <sup>(4)</sup> permette di dimostrare la sviluppabilità della funzione in discorso e il teorema di esistenza per la soluzione del problema del calore, nell'ipotesi che la temperatura iniziale abbia le derivate prime finite nei punti dell'interno del corpo e la derivata normale nei punti della superficie, come mi propongo di mostrare nella presente Nota.

2. Il problema del raffreddamento d'un corpo omogeneo ed isotropo S, limitato da una superficie  $\sigma$ , si riduce, com'è noto, alla determinazione di una funzione  $V(x, y, z, t)$  la quale, per tutti i valori del tempo  $t$ , soddisfi alle equazioni

$$1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial V}{\partial t} = K \Delta_2 V, \quad (\text{nei punti di } S) \\ \frac{dV}{dn} = hV \quad (\text{nei punti di } \sigma) \end{array} \right.$$

e sia, inoltre,

$$(2) \quad (V)_{t=0} = f(x, y, z).$$

<sup>(1)</sup> Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, t. VIII (1894).

<sup>(2)</sup> G. Lauricella, *Applicazione della teoria di Fredholm al problema del raffreddamento dei corpi* (Annali di Matematica, ser. III, t. XIV, 1908).

<sup>(3)</sup> G. Lauricella, loc. cit., pag. 169 ed inoltre: *Sull'integrazione delle equazioni della propagazione del calore* [Memorie della Società italiana delle Scienze (detta dei XL), ser. III, t. XII, 1902].

<sup>(4)</sup> H. Weyl, *Ueber die Konvergenz von Reihen, die nach Orthogonalfunktionen fortschreiten* (Math. Annalen, t. LXVII, 1909) ed inoltre M. Plancherel, *Contribution à l'étude de la représentation d'une fonction arbitraire par des intégrales définies* (Rend. del Circ. Mat. di Palermo, t. XXX, 1910).

La funzione  $V$  rappresenta la temperatura dei punti  $(x, y, z)$  del corpo  $S$ ;  $K$  indica una costante positiva proporzionale al coefficiente di conducibilità interna del corpo;  $n$  la normale nei punti di  $\sigma$ , diretta positivamente verso l'interno di  $S$ ;  $h$  una costante positiva proporzionale al potere emissivo della superficie  $\sigma$  ed  $f(x, y, z)$  una funzione che rappresenta lo stato termico iniziale noto nei punti di  $S$ . Si suppone che il corpo si trovi immerso in un ambiente di cui la temperatura nei punti di  $\sigma$  sia eguale a zero.

L'integrazione delle equazioni (1), con la condizione (2), si può far dipendere, com'è noto, dalla soluzione del problema: Sviluppare la funzione arbitraria  $f(x, y, z)$  in serie delle funzioni  $p_i(x, y, z)$ , integrali delle equazioni

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_2 p_i + k_i p_i = 0, \quad (\text{nei punti di } S) \\ \frac{dp_i}{dn} = hp_i. \quad (\text{nei punti di } \sigma) \end{array} \right.$$

Le funzioni  $p_i$  (*soluzioni eccezionali*) sono determinate ciascuna a meno di un fattore costante e formano notoriamente un sistema *ortogonale*. Il fattore costante si può determinare in modo che, oltre alla condizione,

$$\int_S p_i p_j dS = 0 \quad (i \neq j),$$

si abbia ancora

$$\int_S p_i^2 dS = 1.$$

Le quantità  $k_i$  (*valori eccezionali* cui corrispondono le soluzioni eccezionali  $p_i$ ), qualunque sia il valore di  $h$ , costituiscono una successione, crescente con  $i$ , avente per limite l'infinito.

3. Ciò premesso, noi vogliamo ora dimostrare che *la successione delle  $p_i$  è chiusa*, vale a dire che non esiste alcuna funzione  $h(x, y, z)$ , la quale abbia le derivate prime finite nell'interno del campo  $S$ , sia diversa da zero e tale che siano soddisfatte le infinite relazioni

$$\int_S h p_i dS = 0. \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

Infatti, data una funzione qualsiasi  $f(x, y, z)$ , definita entro  $S$ , la quale abbia le derivate prime finite (i punti di  $\sigma$  al più esclusi) e dato un parametro  $k$ , si sa <sup>(1)</sup> che esistono una quantità  $k_1$  finita positiva e una funzione  $w(x, y, z; k)$  che è regolare in  $S$  per  $|k| < k_1$ , indicando  $k_1$  una

(1) Cfr. G. Lauricella, *Annali di Matematica*, loc. cit.

quantità finita positiva, e che ammette un polo semplice per  $k = k_1$ . La funzione  $w$ , per  $|k| < k_1$ , soddisfa alle equazioni

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_2 w + kw(x, y, z; k) + f(x, y, z) = 0, \quad (\text{nei punti di } S) \\ \frac{dw}{dn} = hw, \quad (\text{nei punti di } \sigma) \end{array} \right.$$

ed il residuo  $p_1$  di  $w$  nel punto  $k = k_1$  soddisfa alle equazioni

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_2 p_1 + k_1 p_1 = 0, \\ \frac{dp_1}{dn} = hp_1. \end{array} \right.$$

Posto

$$w(x, y, z; k) = \frac{p_1}{k_1 - k} + w_1(x, y, z; k),$$

si ha che  $w_1(x, y, z; k)$  è regolare per  $|k| \leq k_1$  e, in virtù delle (3) e (5), verifica le equazioni

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_2 w_1 + kw_1(x, y, z; k) + (f - p_1) = 0, \quad (\text{nei punti di } S) \\ \frac{dw_1}{dn} = hw_1. \quad (\text{nei punti di } \sigma) \end{array} \right.$$

Moltiplicando la prima delle (5) per  $w_1(x, y, z; k_1)$  e la prima delle (6) (nelle quali si sia fatto  $k = k_1$ ) per  $p_1(x, y, z)$  e poi sottraendo membro a membro ed integrando il risultato a tutto il campo  $S$ , si ottiene

$$\int_S (w_1 \Delta_2 p_1 - p_1 \Delta_2 w_1) dS = \int_S p_1 (f - p_1) dS.$$

E poichè il primo integrale è nullo, giacchè

$$\int_\sigma \left( w_1 \frac{dp_1}{dn} - p_1 \frac{dw_1}{dn} \right) d\sigma = 0,$$

si ha

$$\int_S f p_1 dS = \int_S p_1^2 dS \neq 0.$$

Questo risultato si può enunciare dicendo che non esiste alcuna funzione  $f(x, y, z)$  del campo  $S$ , soddisfacente alle anzidette condizioni, tale che si abbia, per tutti i possibili valori dell'indice  $i$ ,

$$\int f p_i dS = 0,$$

ossia, in altri termini, le funzioni  $p_i(x, y, z)$  costituiscono una successione chiusa.

4. Sulla funzione  $f(x, y, z)$  dei punti del campo  $S$ , che noi vogliamo rappresenti la temperatura iniziale del corpo, faremo l'ipotesi che abbia le derivate del primo ordine finite nei punti di  $S$  e la derivata normale nei punti di  $\sigma$  e inoltre, come si può sempre supporre <sup>(1)</sup>, senza nulla togliere alla generalità, che nei punti di  $\sigma$ , soddisfi alla condizione

$$\frac{df}{dn} = hf.$$

Facciamo corrispondere alla funzione  $f$  la successione dei suoi *coefficienti di Fourier*.

$$A_i = \int_s f p_i dS \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

relativa al sistema ortogonale delle  $p_i$ .

Dall'identità di Bessel si ha

$$\int_s \left\{ f - \sum_1^n A_i p_i \right\}^2 dS = \int_s f^2 dS - \sum_1^n A_i^2;$$

quindi dovrà aversi

$$\sum_1^n A_i^2 \leq \int_s f^2 dS.$$

Tanto basta per concludere che la serie  $\sum_1^\infty A_i^2$  è convergente; scelto, perciò,  $\varepsilon$  positivo e piccolo a piacere, esisterà un intero  $m_1$  tale che, per  $m > m_1$ , sarà certamente soddisfatta la condizione

$$(7) \quad \sum_{m+1}^{m+q} A_i^2 < \varepsilon,$$

qualunque sia  $q$ .

Consideriamo ora la successione

$$f_j = \sum_1^j A_i p_i \quad (j = 1, 2, 3, \dots)$$

e costruiamo l'integrale

$$\int_s (f_s - f_m)^2 dS.$$

Se  $m > m_1$  ed  $s > m_1$ , posto  $s = m + q$ , risulterà

$$\int_s (f_s - f_m)^2 dS = \int_s \left\{ \sum_{m+1}^{m+q} A_i p_i \right\}^2 dS = \sum_{m+1}^{m+q} A_i^2 < \varepsilon.$$

<sup>(1)</sup> Cfr. G. Lauricella, *Sulla propagazione del calore* (Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, t. XXXIII, 1898).

Si conclude che la successione delle funzioni  $f_i$  è *convergente in media*, secondo Fischer, in tutto il campo S, e perciò, pel teorema di Weyl, è sempre possibile di scegliere una serie di indici  $n_1 < n_2 < n_3 < \dots$  tali che

$$f_{n_1} + (f_{n_2} - f_{n_1}) + (f_{n_3} - f_{n_2}) + \dots$$

converge *uniformemente in generale*, nel campo S, verso un'unica funzione la quale ha per coefficienti di Fourier i numeri  $A_i$ . Questa funzione, poichè la successione delle  $p_i$  è chiusa, coinciderà con la funzione  $f(x, y, z)$  che esprime le condizioni termiche iniziali del corpo S. Se poniamo, quindi

$$v_1 = f_{n_1} \quad , \quad v_i = f_{n_i} - f_{n_{i-1}} = \sum_{n_{i-1}+1}^{n_i} A_r p_r \quad ,$$

la serie

$$(8) \quad v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_i + \dots$$

sarà equiconvergente in generale in tutto il campo S e si avrà, poichè la successione delle  $p_i$  è chiusa,

$$f(x, y, z) = \sum_1^{\infty} v_i \quad .$$

5. Tenuto ora presente che i numeri  $k_r$  costituiscono una successione avente per limite l'infinito (n. 2), sarà possibile, per un determinato valore positivo di  $t$  e per qualunque valore dell'indice  $r$  superiore ad un certo numero intero, di soddisfare alla disuguaglianza

$$(9) \quad k_r^4 e^{-2\kappa k_r t} < 1 \quad .$$

Poniamo

$$v'_i = \sum_{n_{i-1}+1}^{n_i} A_r p_r k_r^2 e^{-\kappa k_r t} \quad ,$$

dove  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots$  sono gli *stessi* numeri precedentemente determinati, in virtù del teorema di Weyl, e si consideri la nuova successione

$$\varphi'_j = \sum_1^j v'_i \quad ; \quad (j = 1, 2, 3, \dots)$$

per  $s = d + q$  avremo

$$\begin{aligned} \int_s (\varphi'_s - \varphi'_d)^2 dS &= \int_s \left( \sum_{\frac{d+1}{d+1}}^{\frac{d+q}{d+1}} v'_i \right)^2 dS = \\ &= \int_s \left\{ \sum_{\frac{n_{d+1}}{n_{d+1}}}^{\frac{n_{d+q}}{n_{d+1}}} A_r p_r k_r^2 e^{-\kappa k_r t} \right\}^2 dS = \sum_{\frac{n_{d+1}}{n_{d+1}}}^{\frac{n_{d+q}}{n_{d+1}}} A_r^2 k_r^4 e^{-2\kappa k_r t} \quad . \end{aligned}$$

Segue, avuto riguardo alle (7) e (9), che la serie  $\sum_1^{\infty} \varphi'_i$  è *convergente in media*; quindi, pel teorema di Weyl, esisteranno dei numeri interi, positivi crescenti  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$  tali che la serie

$$(10) \quad \varphi'_{\lambda_1} + (\varphi'_{\lambda_2} - \varphi'_{\lambda_1}) + (\varphi'_{\lambda_3} - \varphi'_{\lambda_2}) + \dots$$

è equiconvergente in generale nel campo S. Ma, in virtù della equiconvergenza in generale della serie (8), si può dire certamente che, posto  $u_i = \sum_1^i v_r$ , la serie

$$(11) \quad u_{\lambda_1} + (u_{\lambda_2} - u_{\lambda_1}) + (u_{\lambda_3} - u_{\lambda_2}) + \dots$$

è pure equiconvergente in generale entro S e vi rappresenterà sempre la medesima funzione  $f(x, y, z)$ , giacchè la serie (11) non è altro che la (8) alla quale è stata applicata la proprietà associativa. Esaminando, dunque, le due serie (10) e (11) noi possiamo affermare che esiste una serie di numeri interi e positivi crescenti  $\lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3, \dots$  tali che le serie

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_1^{\lambda'_1} A_i p_i \quad + \quad \sum_1^{\lambda'_2} A_i p_i \quad + \quad \sum_1^{\lambda'_3} A_i p_i \quad + \dots, \\ \sum_1^{\lambda'_1} A_i p_i k_i^2 e^{-\kappa k_i t} + \sum_1^{\lambda'_2} A_i p_i k_i^2 e^{-\kappa k_i t} + \sum_1^{\lambda'_3} A_i p_i k_i^2 e^{-\kappa k_i t} + \dots, \end{array} \right.$$

sono equiconvergenti in generale nel campo S e la prima serie ha per somma  $f(x, y, z)$ . Ciò che importa di notare è che nelle due serie l'aggruppamento dei teoremi corrisponde agli *stessi valori degli indici*  $\lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3, \dots$

6. In modo analogo, partendo dalla disuguaglianza

$$k_i^2 e^{-\kappa k_i t} < 1$$

e dalla successione

$$w'_i = \sum_r^{\lambda'_i} A_r p_r k_r e^{-\kappa k_r t},$$

dove  $\lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3, \dots$  sono gli *stessi* indici che figurano nelle serie (12), e posto

$$\psi'_j = \sum_i^j w'_i, \quad (j = 1, 2, 3, \dots)$$

si proverebbe la *convergenza in media* della successione delle  $\psi'_j$  e quindi la esistenza, a norma del teorema di Weyl, di infiniti numeri interi e positivi crescenti  $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$  tali che la serie

$$\psi'_{\mu_1} + (\psi'_{\mu_2} - \psi'_{\mu_1}) + (\psi'_{\mu_3} - \psi'_{\mu_2}) + \dots$$



risulti equiconvergente in generale nel campo S. Ma allora, valendosi della proprietà associativa per le serie (12), si può concludere che esiste una serie di numeri interi e positivi crescenti  $\mu'_1, \mu'_2, \mu'_3, \dots$  tali che le tre serie

$$\left\{ \begin{aligned} \sum_1^{\mu'_1} A_i p_i &+ \sum_{\mu'_{i+1}}^{\mu'_2} A_i p_i &+ \dots, \\ \sum_1^{\mu'_1} A_i p_i k_i^2 e^{-\kappa k_i t} &+ \sum_{\mu'_{i+1}}^{\mu'_2} A_i p_i k_i^2 e^{-\kappa k_i t} &+ \dots, \\ \sum_1^{\mu'_1} A_i p_i k_i e^{-\kappa k_i t} &+ \sum_{\mu'_{i+1}}^{\mu'_2} A_i p_i k_i e^{-\kappa k_i t} &+ \dots, \end{aligned} \right.$$

convergono in egual grado generalmente in S e che la prima rappresenta la funzione  $f(x, y, z)$  in quel campo.

Finalmente, sempre con lo stesso metodo, e partendo dagli indici  $\mu'_1, \mu'_2, \mu'_3, \dots$ , si proverebbe che esiste una serie di numeri positivi crescenti indefinitamente  $\nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \dots$  tali che le quattro serie

$$(13) \left\{ \begin{aligned} \sum_1^{\nu'_1} A_i p_i &+ \sum_{\nu'_{i+1}}^{\nu'_2} A_i p_i &+ \dots, \\ \sum_1^{\nu'_1} A_i p_i k_i^2 e^{-\kappa k_i t} &+ \sum_{\nu'_{i+1}}^{\nu'_2} A_i p_i k_i^2 e^{-\kappa k_i t} &+ \dots, \\ \sum_1^{\nu'_1} A_i p_i k_i e^{-\kappa k_i t} &+ \sum_{\nu'_{i+1}}^{\nu'_2} A_i p_i k_i e^{-\kappa k_i t} &+ \dots, \\ \sum_1^{\nu'_1} A_i p_i e^{-\kappa k_i t} &+ \sum_{\nu'_{i+1}}^{\nu'_2} A_i p_i e^{-\kappa k_i t} &+ \dots, \end{aligned} \right.$$

sono equiconvergenti in generale dappertutto nel campo S e che la prima serie ha ivi per somma  $f(x, y, z)$ .

7. Dalla dimostrata uniforme convergenza in generale delle serie (13) segue che a quelle serie è applicabile il teorema di integrazione per serie, tanto nel campo S quanto sul contorno  $\sigma$ . Si possono quindi ripetere, senza alcuna modificazione, i ragionamenti contenuti nei §§ 38 e 39 della citata Memoria (della Società italiana delle Scienze) del prof. Lauricella e dai quali risulta che la funzione V, definita dall'ultima serie (13), risolve completamente il problema del raffreddamento, nel supposto che la temperatura iniziale  $f(x, y, z)$  soddisfi alla sola condizione di avere le derivate prime finite nei punti dell'interno di S e le derivate normali, nei punti di  $\sigma$ , soddisfacenti all'equazione  $\frac{df}{dn} = hf$ .

**Matematica.** — *Sugli integrali curvilinei del Calcolo delle Variazioni.* Nota I di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

1. Fino dal 1879 Weierstrass aveva avvertito in modo chiaro che il concetto d'integrale, quale era stato posto dal Riemann, non poteva riuscire sufficiente ai bisogni del Calcolo delle Variazioni. E nelle sue « Vorlesungen über Variationsrechnung » aveva proposto una definizione di integrale che sembrava — ed era infatti — più larga di quella di Riemann, e si presentava naturalmente come generalizzazione della lunghezza di una linea. Il nuovo integrale esisteva e coincideva con quello riemanniano tutte le volte che veniva applicato a curve aventi tangente variabile in modo continuo e dotate, tutt'al più, di un numero finito di punti angolosi; inoltre, poteva esistere anche in casi di mancanza dell'integrale di Riemann. Non era però dimostrata la condizione essenziale perchè potesse venir accettato come generalizzazione dell'antico integrale: vale a dire, che l'esistenza di quest'ultimo portasse di necessità l'esistenza di quello, e l'identità dei due valori così definiti. La mancanza poi di condizioni sufficienti per l'esistenza dell'integrale di Weierstrass, più larghe di quelle solite che assicurano dell'integrabilità nel senso di Riemann, fece sì che la nuova definizione rimanesse per lungo tempo quasi ignorata. Fu solamente nel 1901 che essa venne ripresa dall'Osgood <sup>(1)</sup>, il quale, mostrando che la classe delle curve per cui esiste l'integrale generalizzato nel senso di Weierstrass, coincide con quella delle curve che ammettono l'integrale nel senso generalizzato di Hilbert — quando la funzione  $F(x, y, x', y')$ , che va integrata, sia sempre positiva insieme con l'invariante  $F_1$  — fece vedere che, sotto le stesse ipotesi relative alle  $F$  e  $F_1$ , l'integrale di Weierstrass esiste tutte le volte che lo si applica ad una curva rettificabile <sup>(2)</sup>.

In ciò che segue, noi dimostreremo l'esistenza dell'integrale di Weierstrass sotto la sola condizione che la curva lungo la quale si vuole integrare abbia lunghezza determinata e finita, *liberandoci interamente da qualunque ipotesi restrittiva circa il segno delle  $F$  e  $F_1$* . Mostriamo poi che quest'integrale è invariante rispetto alla rappresentazione analitica della curva su cui esso opera; e che è uguale all'integrale, preso nel senso del Lebesgue,

<sup>(1)</sup> *On a fundamental propriety of a minimum in the Calculus of Variations* ecc. (Transactions of the American Math. Society, vol. II, pag. 273 (1901).

<sup>(2)</sup> Cfr. Bolza: *Lectures on the Calculus of Variations* (1904) pp. 248-253; L. Tonelli: *Sui massimi e minimi assoluti del Calcolo delle Variazioni*, §§ II e III (Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tomo XXXII, 1911). Questa Memoria nel seguito verrà indicata con (T).

$\int_{t(0)}^{t(1)} F(x, y, x', y') dt$ , quando il parametro  $t$  coincida con la lunghezza dell'arco della curva detta, oppure sia tale da rendere *assolutamente continue* le funzioni  $x(t)$ ,  $y(t)$ . Da ciò la relazione fra l'integrale di Riemann e quello di Weierstrass.

L'identità dei risultati a cui conducono le definizioni di Weierstrass e di Lebesgue (quando questa venga applicata alla rappresentazione parametrica detta) potrebbe far credere inutile la considerazione della prima di esse. Ma ciò non è, perchè se talvolta, per certi ragionamenti, la definizione del Lebesgue si presta assai meglio di quella del Weierstrass, tal'altra è quest'ultima che ha un notevole vantaggio sulla prima <sup>(1)</sup>. Servendoci appunto della definizione del grande analista tedesco, noi mostreremo che se immaginiamo inscritta in una data curva una poligonale, l'integrale di una stessa funzione  $F(x, y, x', y')$ , esteso alla poligonale, tende a quello relativo alla curva, col tendere a zero di tutti i lati della poligonale medesima. Resterà così pienamente giustificata, anche per l'integrale preso nel senso del Lebesgue, un'affermazione di Hadamard <sup>(2)</sup>, secondo la quale ogni curva per cui esiste l'integrale della  $F$  può riguardarsi come limite di curve ordinarie (aventi cioè tangente continua, salvo in punti isolati) tali che i loro integrali tendano all'integrale di quella primieramente considerata. Questa proposizione potrebbe indurre a ritenere superflua la considerazione di integrali più generali di quello di Riemann, perchè da essa si trae che, se una curva rende minimo l'integrale della  $F$  fra quelle ordinarie, lo rende minimo anche fra tutte le altre. Tale considerazione è, invece, indispensabile, per il fatto che le curve *minimum* possono non essere ordinarie, e non è possibile perciò scartare *a priori* tutte le curve che ordinarie non sono, senza correre il rischio di eliminare quella che forma precisamente lo scopo della ricerca <sup>(3)</sup>. In una

<sup>(1)</sup> Noi stessi, in (T) § VI, basandoci sulla definizione di Weierstrass, potemmo ottenere una proposizione relativa all'integrale della  $F$ , calcolato lungo una curva, che, per altra via, non sarebbe stato forse possibile ottenere.

<sup>(2)</sup> *Leçons sur le Calcul des Variations*. Paris. 1910, pag. 483.

<sup>(3)</sup> La considerazione di integrali più generali di Riemann, in questioni di Calcolo delle Variazioni, si è già presentata a noi indispensabile nella Memoria (T). A proposito della quale vogliamo osservare che un caso particolare del teorema di minimo in essa stabilito è stato ritrovato recentissimamente dal dott. A. Signorini (vedi questi Rendiconti, gennaio 1912 e Rendiconti del Circolo Mat. di Palermo, 1912). Il metodo di dimostrazione seguito da codesto A. è assai semplice ed elegante, ed è un vero peccato che non possa estendersi al teorema generale da noi dimostrato. Il Signorini aggiunge, in nostro confronto, due limitazioni: una riguardante la varietà delle curve considerate, e l'altra relativa al contorno del campo in cui giacciono le curve. Egli, infatti, considera solo la classe di *tutte* le curve del campo, mentre noi consideriamo classi più generali, che contengono quella come caso particolare; inoltre, egli suppone che il contorno del campo soddisfi a certe condizioni di molto restrittive che impediscono, anche in casi semplici, l'applicazione del teorema. Per tali condizioni, p. es. non è possibile dimostrare che in un campo *non convesso* esiste una minima distanza fra due punti.

prossima Nota, daremo una generalizzazione delle proposizioni accennate sulle poligonali inscritte in una curva; dimostreremo cioè che, se la curva rettificabile  $C_1$  tende all'altra pure rettificabile  $C$ , in modo che la sua lunghezza tenda alla lunghezza di quest'ultima, l'integrale della  $F$  esteso alla prima curva tende allo stesso integrale esteso alla seconda.

2. Sia  $F(x, y, x', y')$  una funzione finita e continua insieme alle sue derivate parziali dei primi tre ordini, per tutti i punti  $(x, y)$  di un dato campo chiuso  $A$  e per tutte le coppie  $(x', y')$  di numeri finiti *non nulli insieme*. La  $F$  sia inoltre *positivamente omogenea* di grado 1, rispetto alle variabili  $x, y$ : vale a dire, soddisfi alla relazione

$$F(x, y, Kx', Ky') = KF(x, y, x', y')$$

per ogni  $K > 0$ . Indicheremo nel seguito con  $F_1$  la funzione definita da

$$F_1(x, y, x', y') = \frac{F x' x'}{y'^2} = - \frac{F x' y'}{x' y'} = \frac{F y' y'}{x^2},$$

e che, per le ipotesi fatte sulla  $F$ , risulta finita e continua insieme alle sue derivate parziali del primo ordine, per ogni punto  $(x, y)$  di  $A$  e ogni coppia di numeri  $(x', y')$  non ambedue nulli. Sia poi

$$x = x(t) \quad , \quad y = y(t) \quad (t^{(0)} \leq t \leq t^{(1)})$$

una curva continua rettificabile, costituita di punti *interni* ad  $A$ . Come si sa (teorema di Jordan), la condizione necessaria è sufficiente affinché la  $C$  sia rettificabile è che le funzioni  $x(t), y(t)$  siano a *variazione limitata*.

3. Consideriamo una divisione  $D$  dell'intervallo  $(t^{(0)}, t^{(1)})$  in parti mediante i punti

$$t^{(0)} = t_0 < t_1 < t_2 < \dots < t_n = t^{(1)}$$

e formiamo la sommatoria

$$\begin{aligned} W_D(F) &= \sum_{v=0}^{n-1} F \{ x(t_v), y(t_v), [x(t_{v+1}) - x(t_v)], [y(t_{v+1}) - y(t_v)] \} \\ &= \Sigma F(x_v, y_v, \Delta x_v, \Delta y_v). \end{aligned}$$

Se, al tendere a zero della massima delle differenze  $t_{v+1} - t_v$ , la somma  $W_D(F)$  tende sempre ad uno stesso limite determinato e finito, tal limite è l'integrale di Weierstrass della funzione  $F$ , relativo alla curva  $C$  <sup>(1)</sup>. Questo integrale lo indicheremo con  $W_C(F)$ .

(1) Si può notare che la definizione data per l'integrale di Weierstrass è perfettamente equivalente a quest'altra. Si inscriva nella curva  $C$  una poligonale, in modo che risulti tutta interna ad  $A$ , e si consideri l'integrale di Riemann della  $F$ , esteso ad essa. Se, al tendere a zero del massimo lato della poligonale, quest'integrale ammette limite determinato e finito, tale limite è l'integrale di Weierstrass della funzione  $F$ , esteso alla curva  $C$ . (Cfr. Osgood, loc. cit.).

4. Sia  $m_1$  il minimo della funzione  $F(x, y, x', y')$  per ogni punto  $(xy)$  di A e ogni coppia  $(x'y')$  soddisfacente alla condizione

$$x'^2 + y'^2 = 1.$$

Analogamente, sia  $m_2$  il minimo della  $F_1(x, y, x', y')$  per gli stessi punti  $(x, y, x', y')$ . Detto  $m$  un numero positivo maggiore del più grande di due valori assoluti  $|m_1|, |m_2|$ , consideriamo la funzione

$$(1) \quad \bar{F}(x, y, x', y') \equiv F(x, y, x', y') + m\sqrt{x'^2 + y'^2} \quad (1).$$

Essa soddisfa alle stesse condizioni della F ed è

$$\bar{F}_1(x, y, x', y') \equiv F(x, y, x', y') + \frac{m}{(x'^2 + y'^2)^{1/2}}.$$

Abbiamo inoltre per il significato di  $m$

$$\bar{F} > 0, \quad \bar{F}_1 > 0$$

per tutti i punti  $(x, y)$  di A e per ogni punto  $(x', y')$  della circonferenza  $x'^2 + y'^2 = 1$ . Con la funzione F siamo dunque nel caso (2) in cui è nota l'esistenza dell'integrale di Weierstrass relativo alla curva C. Abbiamo così che, al tendere a zero della massima delle differenze  $t_{v+1} - t_v$ , la somma

$$\Sigma \bar{F}(x_v, y_v, \Delta x_v, \Delta y_v)$$

tende sempre ad un limite determinato e finito. La medesima cosa succede relativamente alla funzione  $m\sqrt{x'^2 + y'^2}$ , che soddisfa alle stesse condizioni della F, vale a dire, esiste anche il limite di  $\Sigma m\sqrt{\Delta x_v^2 + \Delta y_v^2}$ . Ora è, per la (1),

$$\Sigma F(x_v, y_v, \Delta x_v, \Delta y_v) = \Sigma \bar{F}(x_v, y_v, \Delta x_v, \Delta y_v) - \Sigma m\sqrt{\Delta x_v^2 + \Delta y_v^2}$$

ed esiste perciò, determinato e finito, il limite di  $\Sigma F(x_v, y_v, \Delta x_v, \Delta y_v)$  al tendere a zero della massima delle differenze  $t_{v+1} - t_v$ . Possiamo concludere che

*l'integrale di Weierstrass della funzione  $F(x, y, x', y')$ , calcolato lungo una curva C, esiste sotto la sola condizione che la C sia rettificabile.*

Ripetendo un ragionamento da noi già fatto altra volta (3) abbiamo che

*l'integrale di Weierstrass è indipendente dalla rappresentazione parametrica della curva C.*

(1) Qui e nel seguito considereremo sempre il valore positivo del radicale.

(2) Cfr. Bolza, loc. cit.; Tonelli (T) § III.

(3) Tonelli (T) n. 16.

5. Poichè le funzioni  $\bar{F}$  e  $m\sqrt{x'^2 + y'^2}$  soddisfano a tutte le condizioni necessarie per la validità dei risultati da noi ottenuti in (T), possiamo scrivere (applicando il teorema del n. 26), se il parametro  $t$  rappresenta la lunghezza dell'arco  $o$ , più generalmente, se è tale da rendere le funzioni  $x = x(t)$ ,  $y = y(t)$ , che rappresentano la curva, *assolutamente continue* <sup>(1)</sup>:

$$W_c(\bar{F}) = \int_{t^{(0)}}^{t^{(1)}} \bar{F}(x, y, x', y') dt$$

$$W_c(m\sqrt{x'^2 + y'^2}) = \int_{t^{(0)}}^{t^{(1)}} m\sqrt{x'^2 + y'^2} dt.$$

Qui i secondi membri sono degli integrali presi nel senso del Lebesgue;  $x'$ ,  $y'$  rappresentano le derivate di  $x(t)$ ,  $y(t)$ ; dove queste derivate non esistono o sono ambedue nulle, le funzioni da integrare si considerano nulle. Dalle uguaglianze scritte deduciamo l'altra

$$W_c(F) = W_c(\bar{F}) - W_c(m\sqrt{x'^2 + y'^2}) = \int_{t^{(0)}}^{t^{(1)}} F(x, y, x', y') dt$$

Resta dunque dimostrato che

*supposta la curva C rettificabile, l'integrale di Weierstrass coincide con quello del Lebesgue, quando questo venga calcolato mediante una rappresentazione della curva, tale che  $x(t)$ ,  $y(t)$  risultino assolutamente continue.*

Da questo enunciato vengono escluse quelle rappresentazioni della curva per le quali le funzioni  $x(t)$ ,  $y(t)$  non sono assolutamente continue: ciò perchè, prendendo a considerare tali rappresentazioni, non si è certi dell'invariabilità dell'integrale della  $F$ , preso nel senso del Lebesgue. Anzi è dimostrato che, se la  $F$  è sempre di un segno, per es. sempre positiva, e le  $x(t)$ ,  $y(t)$  non sono assolutamente continue, è

$$\int_{t^{(0)}}^{t^{(1)}} F[x(t), y(t), x'(t), y'(t)] dt < \int_{s^{(0)}}^{s^{(1)}} F[x(s), y(s), x'(s), y'(s)] ds :$$

qui  $s$  misura l'arco della curva <sup>(2)</sup>.

6. Immaginiamo ora di aver una poligonale  $P$  inscritta nella curva  $C$ , in modo che i suoi vertici si susseguano sulla curva tutti nello stesso ordine, coincidendo, il primo e l'ultimo, con gli estremi della curva stessa. Supponiamo che i lati della poligonale siano abbastanza piccoli da risultare tutti interni al campo  $A$ , e consideriamo l'integrale della  $F$

$$(2) \quad \int_P F(x, y, x', y') ds,$$

<sup>(1)</sup> Per la definizione di funzioni *assolutamente continue*, vedi G. Vitali: *Sulle funzioni integrali* (Atti R. Accad. delle scienze di Torino, 1904-05).

<sup>(2)</sup> Vedi per tutto ciò: Tonelli, *Sugli integrali curvilinei*. (Rend. Accad. dei Lincei, febbraio 1911).

preso nel senso del Lebesgue (o del Riemann), ed esteso alla poligonale e riferito ad una rappresentazione di questa in funzione della lunghezza dell'arco.

L'Osgood <sup>(1)</sup> ha dimostrato che, al tendere a zero del massimo lato della poligonale, tale integrale tende a quello di Weierstrass  $W_c(F)$ , esteso alla  $C$ , quando quest'ultimo esiste. E poichè l'esistenza di  $W_c(F)$  è già stata da noi dimostrata, abbiamo, per il risultato del n. precedente, che *al tendere a zero del massimo lato della poligonale  $P$ , inscritta nella curva, l'integrale (2) della  $F$ , esteso a questa poligonale, tende a quello*

$$\int_C F(x, y, x', y') ds$$

*esteso alla curva  $C$ .*

**Matematica.** — *Sulle superficie algebriche contenenti due fasci ellittici di curve.* Nota di RUGGIERO TORELLI, presentata dal Corrisp. F. SEVERI.

In questa Nota dimostro, con semplici considerazioni geometriche, i seguenti due teoremi:

I. *Se una superficie possiede DUE fasci ellittici di curve irriducibili, i quali sieno in corrispondenza unirazionale fra loro, essa ne possiede INFINITI.*

*Il teorema si estende alle varietà superiori.*

II. *Se una curva di genere  $> 1$  possiede DUE involuzioni ellittiche non composte, le quali sieno in corrispondenza unirazionale fra loro, essa ne possiede INFINITE.*

Aggiungo poi alcune semplici osservazioni in proposito; in un prossimo lavoro tornerò sull'argomento.

1. Sia  $F$  una superficie contenente due fasci ellittici  $\Sigma, \Sigma'$  di curve  $C, C'$ , non composti con uno stesso fascio; e supponiamo che  $\Sigma, \Sigma'$  siano birazionalmente identici.

La geometria su una curva ellittica ci insegna <sup>(2)</sup> che si possono (in infiniti modi) determinare 2 o 4 o 6 (secondo che gli enti ellittici  $\Sigma, \Sigma'$  siano non singolari, armonici o equianarmonici) corrispondenze birazionali  $T_i$  ( $i = 1, 2$  o  $1, \dots, 4$  o  $1, \dots, 6$ ) fra  $\Sigma, \Sigma'$ , tali che ogni corrispondenza birazionale esistente fra  $\Sigma, \Sigma'$  sia prodotto di una  $T_i$  per una corrispondenza

<sup>(1)</sup> loc. cit., pag 293.

<sup>(2)</sup> Cfr. Segre, *Le corrispondenze univoche sulle curve ellittiche* [Atti Acc. Torino, vol. XXIV (1889)].

di 1<sup>a</sup> specie di  $\Sigma'$  in sè. Talchè, detta  $\omega$  una, variabile, di queste ultime corrispondenze, tutte le corrispondenze fra  $\Sigma, \Sigma'$  si ripartiscono in 2 o 4 o 6 sistemi  $T_i \omega$ , biraz. identici a  $\Sigma, \Sigma'$ ; due sistemi diversi non hanno mai una corrisp. a comune; due corrisp. di uno stesso sistema non hanno mai a comune una coppia di elementi omologhi.

Orbene, si consideri una coppia variabile di curve  $C, C'$  omologhe in una corrisp.  $T_i \omega$ ; esse si incontrano in un gruppo di punti che descrive una curva (eventualmente riducibile)  $K_{i\omega}$ . Questa, al variar di  $\omega$ , descrive un fascio  $S_i$  bir. identico a  $\Sigma, \Sigma'$ : poichè, se  $\omega'$  è un'altra corrisp. di prima specie di  $\Sigma'$  in sè, le corrisp.  $T_i \omega, T_i \omega'$  non hanno coppie comuni, e quindi le curve  $K_{i\omega}, K_{i\omega'}$  non hanno punti comuni.

Il fascio  $S_i$  e  $\Sigma$  (o  $\Sigma'$ ) non possono evidentemente essere composti con uno stesso fascio: ma vediamo anche facilmente che lo stesso può dirsi dei due fasci  $S_i, S_{i'}$ . Se infatti esistesse un fascio di curve  $\gamma$ , ognuna delle quali fondamentale per  $S_i$  e per  $S_{i'}$ , la generica  $\gamma$  (non sarebbe certo fondamentale per  $\Sigma$  nè per  $\Sigma'$ ) e sarebbe parte di una  $K_{i\omega}$  e di una  $K_{i'\omega'}$  ( $\omega \neq \omega'$ ); ma allora le infinite coppie di curve  $C, C'$  uscenti dai suoi punti sarebbero omologhe nella  $T_i \omega$  e nella  $T_{i'} \omega'$ , che perciò coinciderebbero: il che è assurdo.

Riassumendo: *i due fasci  $\Sigma, \Sigma'$  generano, nel modo suesposto, altri 2 o 4 o 6 NUOVI fasci  $S_i$ , bir. identici a  $\Sigma, \Sigma'$ .*

2. Nelle considerazioni precedenti non si esclude che uno o ciascuno dei fasci  $\Sigma, \Sigma'$  sia composto. Ma allora prendiamo entro  $\Sigma, \Sigma'$  due involuzioni ellittiche  $I, I'$ , bir. identiche fra loro (e ciò si può in infiniti modi <sup>(1)</sup>): anche i fasci  $I, I'$  genereranno a lor volta 2 o 4 o 6 fasci ellittici.

Ora domandiamoci: un fascio  $\Phi$ , generato da una coppia di involuzioni  $I, I'$ , e un fascio  $\Phi_1$ , generato da un'altra coppia  $I_1, I'_1$ , possono essere composti con uno stesso fascio? È assai agevole riconoscere quando ciò avviene; ma per brevità io qui mi limiterò a dimostrare che *alla precedente domanda va risposto negativamente, se una delle involuzioni  $I, I'$  e una delle  $I_1, I'_1$  sono di 1<sup>o</sup> ordine* <sup>(2)</sup>. E per questo, analogamente a quanto si è fatto in fine del n. 1, basterà mostrare che non può esistere una curva  $\gamma$ , non fondamentale per  $\Sigma$ , faciente parte di una curva,  $K$ , di  $\Phi$  e di una,  $K_1$ , di  $\Phi_1$ . Ed infatti la curva  $K$  sarà generata, nel modo esposto al n. 1, da una corrispondenza biunivoca fra  $I, I'$ , la quale può, per l'ipotesi fatta, riguardarsi come una corrispondenza unirazionale  $\Theta$  fra  $\Sigma, \Sigma'$ ; e similmente la  $K_1$  sarà generata da un'altra corrisp. unirazionale  $\Theta_1$  fra  $\Sigma, \Sigma'$ . Ora, se

<sup>(1)</sup> Cfr. Castelnuovo, *Geometria sulle curve ellittiche* [Atti Acc. Torino, vol. XXIV (1889)].

<sup>(2)</sup> Sono costituite cioè dai singoli elementi degli enti sostegni  $\Sigma$  o  $\Sigma'$ . Con questa limitazione della ricerca non vediamo quali siano *tutti* i fasci deducibili, col nostro metodo, da  $\Sigma, \Sigma'$ : ma ciò, per dimostrare i teoremi enunciati in prefazione, non importa.



esistesse la suddetta curva  $\gamma$ , le infinite coppie di curve  $C, C'$  uscenti dai suoi punti sarebbero omologhe sia in  $\Theta$  che in  $\Theta_1$ : il che è assurdo, poichè le corrisp.  $\Theta, \Theta_1$  sono *irriducibili*. Ciò prova l'asserto.

Poichè in  $\Sigma$  (e in  $\Sigma'$ ) esistono, notoriamente <sup>(1)</sup>, infinite involuzioni bir. identiche a  $\Sigma, \Sigma'$ , quanto abbiamo or ora dimostrato basta già a farci concludere che: *su una superficie F contenente due fasci ellittici bir. identici, non composti con uno stesso, esistono infiniti fasci ellittici irriducibili*.

Dalle considerazioni svolte discende subito il teorema I della prefazione.

3. L'estensione del teorema I a una varietà  $\infty^k$  ( $k > 2$ ) può farsi con semplici cambiamenti di parole. Ma si può pure, come mi ha fatto rilevare il prof. Severi, procedere, più elegantemente, così. Se una varietà  $\infty^k, V_k$ , possiede due fasci ellittici irriducibili  $\Sigma, \Sigma'$  di varietà  $\infty^{k-1}, V, V'$ , prese due curve ellittiche  $\Gamma, \Gamma'$  bir. identiche a  $\Sigma, \Sigma'$ , la  $V_k$  risulta in corrispondenza unirazionale colla superficie F delle coppie di punti di  $\Gamma, \Gamma'$ ; ai punti di F corrispondendo le  $V_{k-2}$  comuni a una V e a una V'. Ora, se  $\Sigma, \Sigma'$  si possono mettere in corrispondenza unirazionale fra loro, F contiene, per il teorema I, infiniti fasci ellittici irriducibili di curve; quindi la  $V_k$  conterrà infiniti fasci ellittici irriducibili di  $V_{k-1}$ , c. d. d.

4. Per dimostrare il teorema II premettiamo tre lemmi, la cui dimostrazione, immediata dal punto di vista trascendente, può pure condursi per via geometrica nel seguente modo.

a) Se una curva C (di genere  $> 1$ ) possiede una involuzione ellittica I, la varietà  $V_i$  delle  $i$ -ple ( $i > 1$ ) di punti di C possiede un fascio  $\Sigma$  di  $V_{i-1}$ , bir. identico a I. Si prenda infatti nell'ente  $\infty^1 I$  una  $g_i^{i-1}$ ; e in ciascuno dei gruppi di I che formano un gruppo variabile di tal  $g_i^{i-1}$  si prenda arbitrariamente un punto. Si ottengono così un certo numero di gruppi di  $i$  punti, e tali gruppi variano in una serie  $\infty^{i-1}$ , ossia in una  $V_{i-1}$  di  $V_i$ . Al variare della suddetta  $g_i^{i-1}$ , tal  $V_{i-1}$  descrive il fascio  $\Sigma$ , di cui parla l'enunciato.

b) Inversamente: se  $V_i$  contiene un fascio ellittico  $\Sigma$  di  $V_{i-1}$ , questo può immaginarsi ottenuto, nel modo anzidetto, da una certa involuzione ellittica I di C. Preso infatti su C un gruppo di  $i - 1$  punti, i residui di esso rispetto alla serie immagine di una  $V_{i-1}$  variabile di  $\Sigma$  costituiscono un gruppo, che descrive appunto, com'è facile vedere, la involuzione I di cui parla l'enunciato.

Infine si può vedere, con considerazioni semplicissime, che:

c) Se l'involuzione I è composta, il fascio  $\Sigma$  è riducibile; e viceversa.

Dopo ciò, dal teorema I e dai precedenti lemmi a), b), c) discende senz'altro il teorema II della prefazione.

(1) Cfr. Castelnuovo, loc. cit.

Osserverò che *il teorema II potrebbe anche dimostrarsi costruendo sulla curva C le infinite involuzioni di cui esso parla, con l'identico metodo da noi usato pei fasci su una superficie.* Non entro qui in dettagli, per mancanza di spazio.

5. Il prof. Severi, cui comunicai le presenti considerazioni, mi fece anche rilevare una semplicissima dimostrazione trascendente del teorema I, enunciato per una varietà  $V_k$ , di dimensione qualunque  $k \geq 1$ . Eccola.

Se  $V_k$  possiede due fasci (involuzioni, per  $k = 1$ ) ellittici bir. identici, non composti con uno stesso, questi daranno luogo a due integrali semplici di 1<sup>a</sup> specie,  $u, v$ , di  $V_k$ , riducibili a integrali ellittici. Riducendo a forma normale i loro periodi, si otterrà la tabella:

$$v \left| \begin{array}{cccc} 1 & 0 & \tau & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \tau \end{array} \right.$$

e quindi ogni integrale del tipo  $\lambda u + \mu v$ , con  $\lambda, \mu$  interi non nulli, sarà anche riducibile a ellittico: poichè i suoi periodi si esprimono come combinazioni lineari a coefficienti interi di  $1, \tau$ . Ne viene che le varietà  $\lambda u + \mu v = \text{cost.}$  sono algebriche, e costituiscono un fascio ellittico: diciamo  $\Sigma''$  questo fascio, se irriducibile, o, se no, il fascio irriducibile con cui esso è composto. Si ottengono così, al variare di  $\lambda, \mu$ , infiniti fasci irriducibili distinti fra loro e da  $\Sigma, \Sigma'$ : poichè se, per es.,  $\Sigma''$  coincidesse con  $\Sigma'$ , dovrebbero  $\lambda u + \mu v$  e  $v$  differire per un fattore costante, e quindi sarebbe  $\lambda = 0$  (1).

6. A complemento dei teoremi dimostrati aggiungiamo quanto segue.

Se una varietà  $V_k$  ( $k \geq 1$ ) possiede due fasci ellittici  $\Sigma, \Sigma'$  di varietà  $V_{k-1}, V'_{k-1}$ , non composti con uno stesso, *ed essi NON si possono mettere in corrispondenza unirazionale fra loro*, qualunque corrispondenza algebrica fra  $\Sigma, \Sigma'$  sarà a valenza zero. (2).

Ne segue, se  $k > 1$ , che: *presa comunque una curva  $\gamma$  di  $V_k$ , non fondamentale per  $\Sigma$ , nè per  $\Sigma'$ , l'insieme delle  $V'_{k-1}$  ( $\sigma V_{k-1}$ ) passanti pei punti in cui  $\gamma$  incontra una  $V_{k-1}$  ( $\sigma V'_{k-1}$ ) variabile, varia in un sistema lineare.*

E, se  $k = 1$ , che: *l'insieme dei gruppi dell'involuzione  $\Sigma$  (o  $\Sigma'$ ) uscenti dai punti di un gruppo variabile di  $\Sigma'$  (o  $\Sigma$ ), varia in una serie lineare; epperò (3) le due involuzioni hanno*

$$nn' + 1 = P$$

(1) Pel caso in cui  $V_k$  sia una curva di genere due, cfr. Krazer, *Lehrbuch der Thetafunktionen* [Teubner, 1903], pag. 489.

(2) Cfr. Castelnuovo, loc. cit., n. 17.

(3) Cfr. Amodeo, *Contribuzione alla teoria delle serie irrazionali*, etc. [Ann. di Mat., s. 2, t. XX], n. 17.

coppie comuni:  $n, n'$  indicando i loro ordini,  $p$  il genere della curva sostegno.

7. Terminerò con una osservazione. Nella costruzione di tutti i fasci ellittici esistenti su una  $V_n$  che ne contenga 2, bir. identici, si presenta la questione: quali sono su una curva ellittica  $C$  le involuzioni bir. identiche a essa? Si sa che per ogni valore dell'intero  $n$  ne esiste una,  $H_{n^2}$ , di ordine  $n^2$ , la quale è costituita dai gruppi dei punti  $n$ -pli (pensati ciascuno una volta) delle  $g_n^{n-1}$  di  $C$ . Orbene: io dimostrerò che se su  $C$  esistono solo corrispondenze a valenza (e solo allora) le dette  $H_{n^2}$  sono le sole involuzioni bir. identiche a  $C$ . Sia infatti  $I_m$  una involuzione di ordine  $m$ , bir. identica a  $C$ ; e fissiamo una corrisp. biunivoca fra  $C$  e  $I_m$ : essa può riguardarsi come una corrispondenza  $T$ , di indici  $1, m$ , fra i punti di  $C$ ; e come tale avrà, per ipotesi, una certa valenza  $\nu \geq 0$ . Poniamo  $n = |\nu|$ ; diciamo  $P, P_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) punti di  $C$ ;  $G, G_i$  i loro gruppi omologhi; sarà:

$$(1) \quad \nu P + G \equiv \nu P_i + G_i.$$

Fissati ora  $P$  e  $G$ , esistono  $n^2 - 1$  (e solo  $n^2 - 1$ ) punti  $P_i$  tali che:

$$(2) \quad nP \equiv nP_i;$$

ed esistono <sup>(1)</sup>  $m - 1$  (e solo  $m - 1$ ) gruppi  $G_i$ , tali che

$$(3) \quad G \equiv G_i.$$

Poichè le relazioni (2) e (3) sono, in virtù della (1), fra loro equivalenti, segue  $m = n^2$ . Se poi sono  $A_1 A_2 \dots A_{n^2}$  i punti di  $G$ , si ha (considerando la  $T^{-1}$ ):

$$\nu A_1 + P \equiv \nu A_2 + P \equiv \dots \equiv \nu A_{n^2} + P,$$

quindi anche:

$$n A_1 \equiv n A_2 \equiv \dots \equiv n A_{n^2} :$$

ma dunque la  $I_m$  coincide colla  $H_{n^2}$ , c. d. d.

Se  $C$  possiede corrisp. singolari (per es. se è armonica o equianarmonica), esistono, oltre le dette  $H_{n^2}$ , altre involuzioni bir. identiche a  $C$ : come può facilmente dimostrarsi per via trascendente <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Cfr. per es. la mia Nota *Sulle curve di genere due* ecc. [Rend. Soc. Reale di Napoli, 1911], n. 1.

<sup>(2)</sup> Per un esempio cfr. Severi, *Sulle corrispondenze fra i punti di una curva algebrica* ecc. [Mem. Acc. Torino, t. LIV (1904)], n. 24. Cfr. anche Segre, loc. cit.

**Matematica.** — *Sopra le deformazioni continue delle superficie reali applicabili sul paraboloido a parametro puramente immaginario.* Nota di L. P. EISENHART, presentata dal Socio L. BIANCHI.

In una recente Memoria <sup>(1)</sup> il prof. Bianchi ha portato un importante contributo alla teoria delle superficie a curvatura costante negativa stabilendo l'esistenza di una nuova classe di deformazioni continue di tali superficie e mostrando che un sistema, il quale consiste di  $\infty^1$  di queste deformate, possiede delle trasformazioni di Bäcklund in sistemi della stessa specie, affatto analogamente come i sistemi di Weingarten di superficie pseudosferiche. In seguito <sup>(2)</sup> egli sviluppò una teoria simile per superficie a curvatura costante in geometria ellittica ed iperbolica. È noto <sup>(3)</sup> che, quando si applica il metodo di Weingarten ad una superficie pseudosferica in geometria ellittica, si ottiene per quadrature una superficie nello spazio euclideo, che è applicabile sul paraboloido

$$(1) \quad x^2 + \frac{y^2}{a^2} + 2iz = 0$$

con parametro puramente immaginario. L'A. ha dimostrato che questa trasformazione ottenuta col metodo di Weingarten può essere estesa in modo da venire applicata alle superficie di un sistema ( $\Sigma$ ) in geometria ellittica, quale è stato definito dal prof. Bianchi nella sua Memoria B, e con questo mezzo egli ha stabilito l'esistenza di un'analogia teoria di trasformazioni continue di superficie applicabili sul paraboloido (1). In questa Nota verranno esposti soltanto i risultati di questa ricerca. Anzitutto noi richiamiamo alcune formule dalla Memoria B.

Sia S una superficie pseudosferica di curvatura assoluta K e di curvatura relativa  $-\frac{1}{a^2}$ , riferita ad un sistema ortogonale ( $u, v$ ), per cui il suo elemento lineare prende la forma

$$(2) \quad ds^2 = edu^2 + gdv^2.$$

Riferendo i punti dello spazio ellittico ad un sistema di coordinate di

<sup>(1)</sup> *Sopra una classe di deformazioni continue delle superficie pseudosferiche.* Annali di Matematica, serie III, tomo XVIII (1911), pag. 1 e sgg.

<sup>(2)</sup> *Sopra le deformazioni isogonali delle superficie a curvatura costante in geometria ellittica ed iperbolica.* Annali, serie III, tomo XVIII (1911), pag. 185 e sgg.

<sup>(3)</sup> *Ricerche sulla deformazione delle quadriche.* Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, Tomo XXII (1906), pag. 3.

Weierstrass, noi indichiamo con  $x_0, x_1, x_2, x_3$  le coordinate di un punto  $F \equiv (u, v)$  mobile su  $S$ , e rappresentiamo con

$$(\eta_0, \eta_1, \eta_2, \eta_3), (\zeta_0, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3), (\xi_0, \xi_1, \xi_2, \xi_3)$$

i coseni di direzione delle tangenti alle curve  $v = \text{cost}$ ,  $u = \text{cost}$  su  $S$  e della normale ad  $S$  in  $F$ ; questi sono cioè le coordinate di Weierstrass dei piani del triedro parametrico. I coseni di direzione di una retta per  $F$ , che formi l'angolo costante  $\alpha$  col piano tangente hanno la forma

$$(3) \quad \xi'_i = \cos \alpha \operatorname{sen} \varphi \cdot \eta_i - \cos \alpha \cos \varphi \zeta_i + \operatorname{sen} \alpha \xi_i, \quad (i = 0, 1, 2, 3),$$

dove  $\varphi(u, v)$  indica l'angolo che la normale a questa linea, giacente nel piano tangente, forma colla tangente alla curva  $v = \text{cost}$ . È dimostrato che la condizione necessaria e sufficiente affinché la  $S$  ammetta una deformazione infinitesima per la quale il punto  $F$  sia spostato nella direzione (3) della distanza  $\varepsilon h$ , dove  $\varepsilon$  è una costante infinitesima, è che  $h$  e  $\varphi$  soddisfacciano le equazioni differenziali

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} & \sqrt{e} \left\{ \cos \varphi \left( \frac{\partial \varphi}{\partial v} + \frac{1}{\sqrt{e}} \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial u} \right) + \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial \log h}{\partial v} \right\} - \\ & - \sqrt{g} \left\{ \operatorname{sen} \varphi \left( \frac{\partial \varphi}{\partial u} + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{e}}{\partial v} \right) - \cos \varphi \frac{\partial \log h}{\partial u} \right\} + 2 \cot \tau \sqrt{eg} = 0 \\ & \frac{\partial \log h}{\partial v} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial u} - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{e}}{\partial v} \right) - \frac{\partial \log h}{\partial u} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial v} + \frac{1}{\sqrt{e}} \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial u} \right) = k \sqrt{eg}. \end{aligned} \right.$$

Inoltre, queste funzioni stanno nelle relazioni seguenti coi secondi coefficienti fondamentali  $D, D', D''$  di  $S$ :

$$(5) \quad D = \sqrt{e} \cot \alpha \left\{ \cos \varphi \left( \frac{\partial \varphi}{\partial u} - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{e}}{\partial v} \right) + \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial \log h}{\partial u} \right\}$$

e si hanno espressioni simili per  $D'$  e  $D''$ ; queste espressioni soddisfanno le equazioni di Codazzi e di Gauss in virtù delle (4).

Per di più la linea nel piano tangente ad  $S$  in  $F$ , la quale è perpendicolare alla direzione (3), definisce una trasformazione di Bäcklund di  $S$  in una superficie  $S'$ , la cui normale nel punto di contatto  $F$  ha la direzione (3), e le cui coordinate sono date da

$$(6) \quad x'_i = \cos \tau \cdot x_i + \operatorname{sen} \tau (\eta_i \cos \varphi + \zeta_i \operatorname{sen} \varphi) \quad (i = 0, 1, 2, 3).$$

Affinchè la deformazione sia continua, le funzioni  $D, D', D''; h, \varphi; x, \eta, \zeta, \xi$  debbono contenere un parametro  $w$ , tale che sussistano le equazioni

$$(7) \quad \frac{\partial x_i}{\partial u} = \sqrt{e} \eta_i, \quad \frac{\partial x_i}{\partial v} = \sqrt{g} \zeta_i, \quad \frac{\partial x_i}{\partial w} = h \xi'_i \quad (i = 0, 1, 2, 3)$$

La condizione necessaria e sufficiente a ciò è che, oltre alle equazioni (4), siano soddisfatte anche le seguenti

$$(8) \quad \operatorname{sen} \alpha \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial w} = h_{11} + keh, \quad \operatorname{sen} \alpha \frac{\partial \mathcal{A}'}{\partial w} = h_{12} + kfh, \quad \operatorname{sen} \alpha \frac{\partial \mathcal{A}''}{\partial w} = h_{22} + kgh,$$

che sono scritte in forma invariantiva. Quando queste condizioni sono soddisfatte, le equazioni (7) definiscono un sistema triplo di superficie in geometria ellittica tale che ciascuna delle superficie  $w = \text{cost}$  è una deformata continua delle altre. Noi diciamo che le equazioni (7) definiscono *un sistema di Bianchi*. Nello stesso tempo le equazioni (6) definiscono un secondo sistema di Bianchi, che noi chiamiamo *il sistema coniugato*. Questa relazione è reciproca, cioè il sistema (7) è il coniugato del sistema ottenuto per mezzo della (6) <sup>(1)</sup>.

Quando il metodo di Weingarten viene applicato ad una superficie pseudosferica  $S$  in geometria ellittica, si trova una superficie reale  $\Sigma$  nello spazio euclideo, le cui coordinate sono date da

$$(9) \quad dy_i = x_i dx_0 + a^2 \xi_i d\xi_0 \quad (i = 1, 2, 3),$$

la quale è applicabile sul paraboloido (1), come si dimostra ponendo

$$x = x_0, \quad y = a^2 \xi_0, \quad z = i \frac{x_0^2 + a^2 \xi_0^2}{2}.$$

Noi diciamo che le equazioni (9) definiscono un *trasformazione W*. I coseni di direzione della normale a  $\Sigma$  sono proporzionali alle quantità  $A_i$  definite da

$$(10) \quad A_i = \xi_i \eta_0 - \eta_i \xi_0$$

Sarà necessario definire due altre funzioni  $\beta$  e  $\gamma$  come segue

$$(11) \quad \begin{aligned} \beta &= -\operatorname{sen} \tau x_0 + \cos \tau (\cos \varphi \eta_0 + \operatorname{sen} \varphi \xi_0) \\ \gamma &= \frac{\operatorname{sen} \tau}{a} \xi_0 - \operatorname{sen} \alpha (\operatorname{sen} \varphi \eta_0 - \cos \varphi \xi_0) \end{aligned}$$

Coll'aiuto di queste noi stabiliamo il teorema:

*Se  $\Sigma$  è la trasformata W d'una superficie S, la superficie  $\Sigma'$  le cui coordinate sono date da*

$$(12) \quad y'_i = y_i + \operatorname{sen} \tau (\beta x_i - \alpha \gamma \xi_i)$$

*è la trasformata W della superficie S' che origina da S mediante la trasformazione di Bäcklund determinata dalle stesse funzioni  $\alpha, \tau, h, \varphi$ ; e le superficie  $\Sigma$  e  $\Sigma'$  sono le superficie focali d'una congruenza W.*

Affine di giungere a questo risultato noi effettuiamo un cambiamento di parametri per S' cosicchè i piani del triedro parametrico debbono avere

<sup>(1)</sup> Il prof. Bianchi dice che in questo caso il secondo sistema è ottenuto dal primo con una *trasformazione singolare*.

una orientazione conveniente. Il carattere di questa scelta verrà spiegato in seguito.

Quando noi consideriamo non una superficie isolata  $S$ , ma un sistema di Bianchi, noi troviamo che esiste una trasformazione  $W$  generalizzata, tale che le superficie trasformate  $\Sigma$  sono trasformate continue l'una dell'altra. Questo risultato può essere espresso nel modo seguente:

*Quando si ha un sistema di Bianchi di superficie pseudosferiche in geometria ellittica, determinato da un insieme di funzioni  $h, \varphi, \tau$  ed  $\alpha$ , soddisfacenti le equazioni (4), (5), (8), e le funzioni  $A'_i$  per il sistema coniugato di Bianchi sono determinate concordemente colla corrispondente affinità di Ivory le equazioni*

$$(13) \quad dy_i = x_i dx_0 + a^2 \xi_i d\xi_0 - ah \operatorname{sen} \alpha A'_i dw$$

*sussistono e definiscono nello spazio euclideo un sistema di superficie  $\Sigma(w = \text{cost})$ , le quali sono deformate continue l'una dell'altra, e ciascuna superficie  $\Sigma$  è applicabile sul paraboloido (1); inoltre, le superficie  $\Sigma'$  definite da (12) formano un secondo sistema della medesima specie.*

Noi denominiamo questo secondo sistema il coniugato del primo.

Quando nelle equazioni (6) le quantità  $\alpha, h, \varphi, \tau$  sono sostituite da un secondo gruppo  $\alpha_1, h_1, \varphi_1, \tau_1$  soddisfacente le equazioni (4), (5), (8), queste equazioni definiscono una nuova trasformazione  $\beta_\alpha$  delle superficie  $S$ . Inoltre, come il prof. Bianchi ha dimostrato, le trasformate  $S'$  formano un sistema di Bianchi. Noi abbiamo stabilito gli analoghi risultati:

*Quando si applica al sistema (13) di superficie  $\Sigma$  una trasformazione definita da equazioni del tipo (12), nel quale  $\alpha, h, \varphi, \tau$  sono sostituite da  $\alpha_1, h_1, \varphi_1, \tau_1$ , le superficie risultanti  $\Sigma'$  sono tali che ciascun gruppo di superficie corrispondenti  $\Sigma, \Sigma', \bar{\Sigma}, \bar{\Sigma}'$  formano una quaterna in accordo con un teorema di permutabilità per trasformazioni (13).*

Per queste trasformazioni generali e per la singolare pertinente al sistema coniugato, le coordinate  $y'_i$  soddisfano equazioni della forma

$$(14) \quad dy'_i = x'_i dx'_0 + a^2 \xi'_i d\xi'_0 - ah' \operatorname{sen} \alpha \bar{A}_i dw$$

dove  $x'$  e  $\xi'$  sono dati dalle corrispondenti equazioni (6), (3), la funzione  $h'^2$  è il coefficiente di  $dw^2$  nella espressione per l'elemento lineare del sistema ( $S'$ ) e le funzioni  $\bar{A}_i$  appartengono al sistema coniugato di superficie e sono determinate dalla corrispondente affinità di Ivory.

In aggiunta a queste trasformazioni dei sistemi di Bianchi, il professore Bianchi ha stabilito anche una trasformazione complementare ottenuta conducendo le tangenti ad un sistema di geodetiche ortogonali ad una famiglia di oricci. Per queste trasformazioni un sistema di Bianchi è cangiato in un nuovo sistema della medesima specie. Per queste trasformazioni ab-

biamo anche un teorema analogo all'ultimo, ma in questo caso la determinazione delle funzioni  $\bar{A}_i$  richiede quadrature. Particolare interesse ha il caso di  $k=0$ , vale a dire quando le superficie  $S$  sono applicabili sulla superficie di Clifford.

Nello spazio euclideo le superficie  $\Sigma$  sono applicabili sul paraboloido di rotazione

$$(15) \quad x^2 + y^2 + 2iz = 0$$

e conseguentemente ciascuna è una falda focale di una superficie del tipo scoperto da Weingarten nel 1861.

Ricordiamo che Darboux ha dimostrato che la superficie media è una superficie di traslazione, con curve generatrici a torsione costante eguale e di segno contrario, e che i piani osculatori di queste curve s'intersecano nelle normali corrispondenti alle superficie di Weingarten. Noi abbiamo stabilito il risultato seguente:

*La condizione necessaria e sufficiente perchè la trasformazione (12) di una superficie  $\Sigma$  sia complementare, è che  $\Sigma$  sia applicabile sul paraboloido (15) e che la corrispondente trasformazione di  $S$  in geometria ellittica sia complementare; un sistema di Bianchi di superficie applicabili sopra la superficie di Clifford corrisponde per trasformazione  $W$  ad un sistema di superficie  $\Sigma$  applicabili sul paraboloido (15); l'ultimo sistema ammette una trasformazione complementare in sistemi della medesima specie, in modo che ciascuna coppia di superficie  $\Sigma, \Sigma'$  sono le superficie focali di superficie di Weingarten.*

L'autore ha stabilito con metodo diretto l'esistenza di sistemi di deformazioni continue del paraboloido reale, e si occupa ora di ricerche analoghe concernenti le superficie applicabili nelle quadriche a centro.

Fisica. — *Sulla costante di trasformazione del Radio D* <sup>(1)</sup>.  
Nota del dott. PAOLO ROSSI, presentata dal Corrisp. M. CANTONE.

Il Radio D non si mostra radioattivo per sè stesso, ma si sa che, una volta raggiunto l'equilibrio radioattivo dei suoi prodotti di trasformazione, tanto l'attività dei raggi  $\beta$  quanto quella dei raggi  $\alpha$  — dovute rispettivamente al Radio E ed F — devono decrescere colla stessa legge esponenziale e precisamente con quella che caratterizza la trasformazione del Radio D <sup>(2)</sup>. Siccome però questa avviene molto lentamente, così finora si preferito dai diversi autori di determinarne il periodo con metodi indiretti

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nella R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> M.<sup>me</sup> Curie, *Radioactivité*, tom. II, pag. 373.



basati su talune ipotesi che si ritengono verificate con una certa approssimazione.

Il Rutherford (1) fu il primo che suggerì ed attuò un metodo siffatto che consisteva nel confrontare l'attività  $\beta$  del Radio C con quella del Radio E proveniente dal primo ed in equilibrio radioattivo col Radio D. Questo metodo si fonda essenzialmente su due ipotesi: 1°, che nella disintegrazione di ciascun atomo radioattivo vi sia emissione di un sol corpuscolo; 2°, che ognuno di questi corpuscoli, sia esso proveniente dal Radio C o dal Radio E, produca lo stesso effetto ionizzante in un dato apparecchio di misura. Con questo metodo il Rutherford trovò un periodo caratteristico di circa 40 anni per la mezza trasformazione del Radio D, ma egli non escluse che il vero periodo potesse differire notevolmente, poichè lo stesso principio applicato alla determinazione indiretta del periodo del Radio F darebbe un anno circa, mentre l'autore stesso col metodo diretto trovò pel Radio F un periodo di 143 giorni (2).

Più tardi Meyer e Schweidler (3), seguendo lo stesso metodo del Rutherford, trovarono un periodo per il Radio D di anni 35,7, periodo stimato dagli autori stessi troppo grande se si tiene conto del fatto che l'effetto ionizzante dei raggi  $\beta$  del Radio E non può ritenersi uguale a quello dei raggi  $\beta$  del Radio C, essendo i primi considerevolmente meno penetranti di questi ultimi. Meyer e Schweidler adottarono perciò un metodo analogo basato sul confronto dell'attività  $\alpha$  iniziale del Radio C con quella del Radio F dopo un intervallo di tempo noto: ottennero così un periodo caratteristico del Radio D di 24 anni; ma tenuto conto del diverso potere ionizzante delle due specie di raggi  $\alpha$  emessi dal Radio C e dal Radio F, gli autori stessi pervennero a stabilire un periodo assai vicino a 12 anni.

Infine Antonoff (4), per rendersi indipendente dalla seconda ipotesi del Rutherford circa l'eguale effetto ionizzante di ciascuna particella emessa da sostanze radioattive diverse, ricorse all'effetto di scintillazione per la misura del numero delle particelle  $\alpha$  emesse dal Radio F proveniente da una quantità nota di emanazione dopo un intervallo di tempo pure noto, e trovò come media di cinque determinazioni il periodo di anni 16 e mezzo.

Per quanto il metodo seguito dall'Antonoff sfugga alle gravi obiezioni che si potevano opporre ai metodi precedenti, e quindi il suo risultato sia senza dubbio il più attendibile, tuttavia questo risultato aspetta una conferma da una determinazione diretta.

Ora un esame diretto del decrescere dell'attività del Radio E ed F in equilibrio radioattivo con una determinata quantità di Radio D non è suffi-

(1) *Radioactivity*, II ed. (1906), pag. 405, ed anche *Phil. Mag.*, vol. 8, pag. 636 (1904).

(2) Rutherford, *Radioactive Transformations*, pag. 133, New York (1906).

(3) *Phys. Zeitschr.*, VIII, pag. 437 (1907).

(4) *Phil. Mag.*, ser. VI, vol. 19, pp. 832 e segg. (1910).

ciente a dare un valore esatto del periodo di trasformazione se non dopo un tempo molto lungo; esso permette però di assegnare dopo qualche anno un valore approssimato che offra il vantaggio, su quelli dati finora, di essere affatto indipendente dalle ipotesi a cui si debbono appoggiare i metodi indiretti.

Già io ho accennato in una precedente pubblicazione <sup>(1)</sup> come, seguendo il decrescere dell'attività  $\beta$  della cotunnite vesuviana radioattiva, si poteva tentare una determinazione diretta della costante di trasformazione del Radio D, in quanto che le sostanze che rendono attivo questo minerale sono esclusivamente il Radio D e derivati, come risulta dall'esame radioattivo da me fatto <sup>(2)</sup> sulla cotunnite formatasi nel 1907.

Nella prima Nota citata, poi, aggiungevo che fino da allora (1910) potevo asserire che il periodo del Radio D, risultante dall'esame diretto, doveva trovarsi più vicino al periodo dato dall'Antonoff che non agli altri.

Credo ora che i dati di cui dispongo, se non sono sufficienti a dare del periodo in questione un valore così sicuro da potersi assumere come il risultato definitivo della determinazione diretta, permettono almeno di assegnare un periodo che non può essere molto diverso dal vero.

Per l'esame dell'attività del minerale mi sono servito dell'azione ionizzante dei soli raggi  $\beta$  del Radio E, per due ragioni: 1°, perchè quella dei raggi  $\alpha$  varia in modo troppo sensibile col variare anche di poco la distanza del preparato dalla camera di ionizzazione dello strumento di misura (elettroscopio tipo Wilson), e ciò avrebbe reso più difficile e meno sicuro il confronto delle attività in epoche diverse; 2°, perchè il Radio F non aveva ancora raggiunto l'equilibrio radioattivo all'inizio delle determinazioni (vedi la mia Nota citata del 1910).

Il preparato in esame consisteva in un grammo di cotunnite del 1907 polverizzata e disposta in strato uniforme in un recipiente di forma cilindrica; esso veniva situato, per l'esame, sempre alla distanza di 18 mm. sotto la camera di ionizzazione chiusa inferiormente da una lamina di alluminio di 0,1 mm. di spessore.

Per il confronto dell'attività nelle diverse epoche ho cercato di riottenere ogni volta le identiche condizioni per la misura, dando la stessa carica iniziale all'elettroscopio e non modificando da una volta all'altra il dispositivo per le osservazioni; per controllare poi la costanza dell'apparecchio di misura, mi sono riferito all'attività  $\beta$  di una quantità di ossido di uranio <sup>(3)</sup>, preso come campione, il cui effetto ionizzante era inizialmente uguale a quello della cotunnite in esame.

Mi sono così accorto che non riuscivo ad ottenere ogni volta rigorosamente le stesse condizioni, avendo valori dell'attività un po' diversi non

<sup>(1)</sup> Rend. Accad. Lincei, vol. XIX, 2° sem., 1910, pag. 582. Nota.

<sup>(2)</sup> Rend. Accad. Lincei, vol. XIV, 2° sem., 1907, pag. 630.

<sup>(3)</sup> Quasi 1 gr., ma presentante minor superficie e maggior spessore della cotunnite.

soltanto per la cotunnite, ma anche per il campione di ossido di uranio; il che in parte può essere dovuto all'influenza che esercita la temperatura sulla elasticità della fogliolina ma, sopra tutto, credo, alle deformazioni che questa presenta e che possono essere un poco diverse da una volta all'altra: può infatti verificarsi che la fogliolina nella sua caduta non si mantenga nel piano coniugato del micrometro oculare, ed allora viene a mancare un poco la nettezza e varia l'ingrandimento. Si aggiungano a queste cause di incertezza la notevole influenza che ha la posizione della sostanza in esame rispetto alla camera di ionizzazione, e quella che può avere, sulla correzione relativa alla dispersione spontanea, il fatto che questa varia talora in modo sensibilissimo anche da un'ora all'altra.

Data la grave difficoltà di riottenere ogni volta condizioni identiche per le osservazioni, ho preferito misurare l'attività del minerale nelle diverse epoche, riferendola al campione di ossido di uranio; il che è lecito fare, poichè l'aumento di attività che il campione stesso può subire per la lenta e continua produzione di Radio <sup>(1)</sup> è inferiore agli inevitabili errori che in questo genere di misure sono relativamente grandi (dell'1% ed anche più). In ogni modo, un piccolo aumento dell'attività del campione importerebbe una diminuzione apparente del periodo della sostanza in esame: cioè, il valore che ne risulta starebbe a rappresentare un limite inferiore non lontano dal periodo vero della sostanza.

Nella tabella I sono riportati i valori dell'attività  $\beta$  della cotunnite riferiti al campione di ossido di uranio, ed il tempo, in mesi, dalla prima determinazione.

TABELLA I.

N.	t mesi	Attività relativa		Diff.
		Osservaz.	Calc.	
1 <sup>a</sup>	0	1.000	0.989	+ 0.011
2 <sup>a</sup>	5	0.972	0.972	+ 00
3 <sup>a</sup>	6	0.951	0.969	- 18
4 <sup>a</sup>	8	0.967	0.962	+ 05
5 <sup>a</sup>	8.4	0.946	0.961	- 15
6 <sup>a</sup>	10	0.958	0.956	+ 02
7 <sup>a</sup>	10.7	0.940	0.954	- 14
8 <sup>a</sup>	12.8	0.947	0.946	+ 01
9 <sup>a</sup>	13.3	0.948	0.945	+ 03
10 <sup>a</sup>	15.5	0.954	0.938	+ 16
11 <sup>a</sup>	17.4	0.946	0.932	+ 14
12 <sup>a</sup>	22.8	0.909	0.915	- 06
13 <sup>a</sup>	28.7	0.895	0.896	- 01
14 <sup>a</sup>	31.6	0.892	0.887	+ 05
15 <sup>a</sup>	34.6	0.890	0.878	+ 12
16 <sup>a</sup>	36	0.878	0.874	+ 04
17 <sup>a</sup>	42	0.840	0.856	- 16
18 <sup>a</sup>	46	0.836	0.845	- 09
19 <sup>a</sup>	48.5	0.848	0.838	+ 10

(<sup>1</sup>) Fr. Soddy, Phil. Mag., VI, vol. 18, pag. 846 (1906).

Da queste 19 determinazioni ho ricavato il valore della costante di trasformazione  $\lambda$ , sia facendo la media dei valori che si ottengono accoppiando le determinazioni secondo due combinazioni diverse che chiamerò brevemente I e II, sia calcolandone il valore più probabile secondo la teoria dei minimi quadrati.

Nella combinazione I, per tener conto di tutte le determinazioni ho accoppiato la 1<sup>a</sup> colla 11<sup>a</sup>, la 2<sup>a</sup> colla 12<sup>a</sup> ecc., la 9<sup>a</sup> colla 19<sup>a</sup> ed infine la 10<sup>a</sup> pure colla 19<sup>a</sup>; ottenni così dieci valori di  $\lambda$ , di cui presi la media. Nella combinazione II ho procurato di accoppiare determinazioni più distanti fra di loro, e precisamente ho accoppiato le prime cinque colle ultime cinque rispettivamente e le prime quattro colle ultime quattro. Ottenni così 9 valori di cui presi la media.

Faccio notare che fra i valori ottenuti in queste combinazioni qualcuno si scosta considerevolmente dalla media. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che le due determinazioni accoppiate, pur non essendo affette da errore troppo grande, siano state scelte in modo da influire entrambe nello stesso senso sull'errore del risultato; ma potrebbe anche darsi che una delle determinazioni sia tale che, accoppiata con un'altra qualunque, dia sempre un risultato molto diverso dalla media, nel qual caso essa sarebbe da scartarsi come affetta da errore troppo grande. Questo caso però non si verifica per nessuna delle 19 determinazioni: si ha infatti che il valore che si scosta maggiormente dalla media nella combinazione I è quello che si ottiene accoppiando la 5<sup>a</sup> colla 15<sup>a</sup> determinazione, d'altra parte però si otterrebbero valori molto vicini alla media accoppiando la 5<sup>a</sup> colla 17<sup>a</sup> o colla 18<sup>a</sup>, e così pure se si accoppia la 15<sup>a</sup> colla 1<sup>a</sup>. Analoghe considerazioni si possono fare sulle coppie di determinazioni che nella combinazione II danno i valori più distanti dalla media.

Resta dunque giustificato l'uso del metodo dei minimi quadrati per il calcolo del più probabile valore di  $\lambda$ , tenendo conto di tutte le 19 determinazioni. Nella applicazione del metodo, poi, ho considerato come incognite da determinarsi sia la costante di trasformazione, sia l'attività corrispondente al tempo  $t = 0$ ; in base poi ai due valori trovati, ho calcolato le attività che compaiono nella tabella I accanto a quelle osservate.

Nella tabella II sono riportati i valori medi di  $\lambda$  ottenuti coi tre metodi detti e quali risultano computando il tempo sia in mesi, sia in secondi; sono dati inoltre i valori corrispondenti del periodo T della mezza trasformazione, come pure la costante trovata dall'Antonoff.

TABELLA II.

	$\lambda$ (mesi <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (secondi <sup>-1</sup> )	T
Combinaz. I. . . . .	0.00328	$1.248 \times 10^{-9}$	anni 17, mesi 7
"    II. . . . .	0.00341	1.298 "	" 16 " 11
Met. min. quadr. . . . .	0.00343	1.305 "	" 16 " 10
Determinaz. indiretta (Antonoff)	—	1.33 "	" 16 " 6

Da queste medie ricavate in modi diversi dalle mie determinazioni, credo di poter concludere che il periodo della mezza trasformazione del Radio D, dedotto in modo diretto dal decrescere dell'attività di un minerale (la cotunnite vesuviana) reso attivo da questa sostanza, risulta non molto diverso da 17 anni.

*Chimica.* — *Sulla capacità degli alogenuri sodici di dare soluzioni solide ad alta temperatura.* Nota di M. AMADORI, (1) presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente (2) ho esposto i risultati di alcune ricerche eseguite con G. Pampanini sulla solubilità tra gli alogenuri potassici ad alta temperatura.

Ho creduto opportuno eseguire ricerche analoghe per i corrispondenti sali sodici per vedere se questi si comportano come i primi o in modo diverso. Però mentre pei sali potassici si erano eseguite ricerche di solubilità anche a bassa temperatura (3), per i sali sodici fu preso in considerazione solo il loro comportamento a temperatura elevata, perchè dalla soluzione acquosa il solo cloruro cristallizza anidro, il bromuro e l'ioduro cristallizzano con 2 H<sub>2</sub>O.

Delle tre coppie Na Cl-Na Br, Na Br-NaI, Na Cl-NaI, la prima e la terza erano state studiate da Ruff e Plato (4), che si limitarono ad osservare le temperature di inizio di cristallizzazione, trascurando le variazioni termiche successive e la natura della massa depositantesi.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Questi Rendiconti. Vol. XX, 2° sem., pag. 572; 1911.

(3) Questi Rendiconti, pag. 473.

(4) Berichte, 36, 2357; 1903.

Le esperienze furono eseguite con il metodo descritto nella Nota precedente: le miscele dei due sali vennero fuse in crogiuolo di platino in forno elettrico a resistenza di filo di nichel, nella massa fusa era immerso direttamente il termoelemento Pt-Pt-Rd. La quantità di miscuglio usata era di 15 grammi.

I punti di fusione dei tre sali puri risultarono:

Na Cl . . . . . 808°  
 Na Br . . . . . 748  
 Na I . . . . . 662

1.° — Na Cl-Na Br.

Il punto di solidificazione del bromuro, che dei due sali fonde più basso, viene leggermente abbassato per aggiunta di cloruro. La curva di cristallizzazione è una curva a minimo assai lieve molto simile a quella tracciata da Ruff e Plato; la temperatura più bassa di solidificazione è 744°, di solo 4 gradi inferiore al punto di solidificazione del bromuro.

TABELLA 1<sup>a</sup>. — Na Cl-Na Br.

Numero	% in peso		% molecolare		Temperatura di cristallizzazione
	Na Cl	Na Br	Na Cl	Na Br	
1	0	100	0	100	748°
2	7.5	92.5	11.88	88.12	745
3	15	85	23.36	76.63	744
4	22.5	77.5	33.62	66.38	744
5	30	70	43.22	56.78	745
6	40	60	53.96	46.04	747
7	50	50	63.90	36.10	759
8	60	40	72.54	27.46	768
9	70	30	80.41	19.59	778
10	85	15	91.20	8.80	792
11	100	0	100	0	808

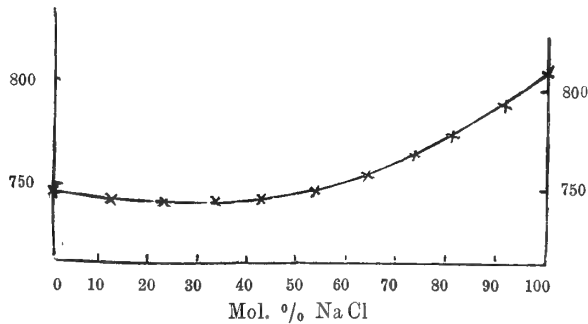


FIG. 1. — Na Cl-Na Br.

Le curve di raffreddamento delle singole miscele mostrano solamente un rallentamento che si può considerare come un arresto durando al più 10-12 gradi; non si può quindi tracciare una seconda curva che indichi il termine della cristallizzazione.

Le curve di raffreddamento e il diagramma di stato mostrano la completa solubilità ad alta temperatura tra cloruro e bromuro sodico.

Il raffreddamento delle miscele di concentrazione intermedia venne seguito fino a 200°, ma non si osservò alcun arresto o rallentamento ulteriore indicante una scomposizione dei cristalli misti a temperature più basse, anche adoperando una massa doppia.

2.° — Na Br-Na I.

Questa coppia ha un comportamento analogo alla precedente: il minimo nelle temperature di cristallizzazione è un po' più accentuato a 645°, 17 gradi più basso del punto di solidificazione dell'ioduro.

TABELLA 2<sup>a</sup>. — Na Br-Na I.

Numero	% in peso		% molecolare		Temperatura di cristallizzazione
	Na Br	Na I	Na Br	Na I	
1	0	100	0	100	662°
2	7.5	92.5	10.30	89.70	652
3	15	85	20.00	80.00	648
4	22.5	77.5	29.16	70.84	645
5	30	70	38.66	61.34	647
6	40	60	48.72	51.28	655
7	55	45	63.85	36.15	674
8	70	30	77.02	22.98	696
9	85	15	89.13	10.87	721
10	100	0	100	0	748

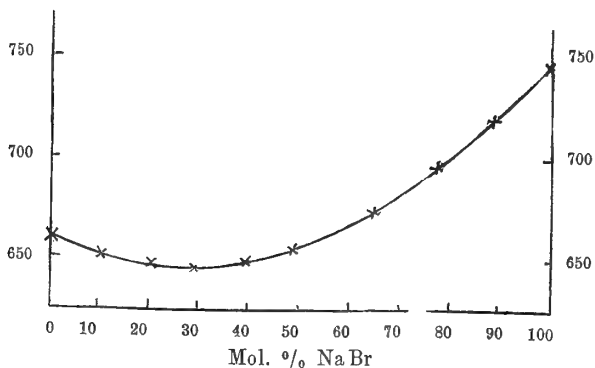


Fig. 2. — Na Br-Na I.

La miscubilità allo stato solido ha luogo in tutti i rapporti anche tra bromuro e ioduro; lungo il raffreddamento non appare alcuna variazione termica in seguito a scomposizione dei cristalli misti.

3.° — Na Cl-Na I.

I due sali hanno un comportamento diverso dalle due coppie precedenti dovuto alla non completa solubilità.

Le miscele da 0 a 26 mol. % Na Cl mostrano solo un largo intervallo di cristallizzazione, durante il quale si depositano soluzioni solide di cloruro in ioduro. Le miscele da 25 a 96 mol. % Na Cl per solidificazione depositano dapprima cristalli misti più o meno ricchi in cloruro, poi, alla temperatura di 578°, depositano una miscela eutettica di cristalli misti limiti. Le miscele con un contenuto in Na Cl superiore a 96 mol. % danno curve di raffreddamento in cui manca l'arresto eutettico; anche queste miscele per solidificazione danno cristalli misti omogenei.

TABELLA 3<sup>a</sup>. — Na Cl-Na I.

Numero	% in peso		% molecolare		Temperatura di cristallizzazione	Temperatura d'arresto eutettico	Durata in secondi per 15 gr. di miscela
	Na Cl	Na I	Na Cl	Na I			
1	0	100	0	100	662°	—	—
2	3	97	7.24	92.76	644-618	—	—
3	7	93	15.06	84.94	625-595	—	—
4	10	90	22.07	77.92	612	—	—
5	11.5	88.5	25.00	75.00	603	—	—
6	13	87	27.50	72.50	597	578°	20
7	15	85	30.86	69.14	589	578	80
8	17	83	34.52	65.48	582	578	140
9	20	80	39.08	60.92	?	578	240
10	22	78	41.57	58.43	600	578	200
11	26	74	47.32	52.68	621	579	180
12	30	70	52.57	47.43	641	578	140
13	40	60	62.96	37.04	680	577	100
14	50	50	72.03	27.97	715	576	70
15	60	40	79.68	20.32	733	578	40
16	70	30	85.61	14.39	754	578	40
17	80	20	91.27	8.73	774	577	30
18	90	10	95.86	4.14	791	577	10
19	93	7	97.16	2.84	797	—	—
20	96	4	98.42	1.58	803	—	—
21	100	0	100	0	808	—	—



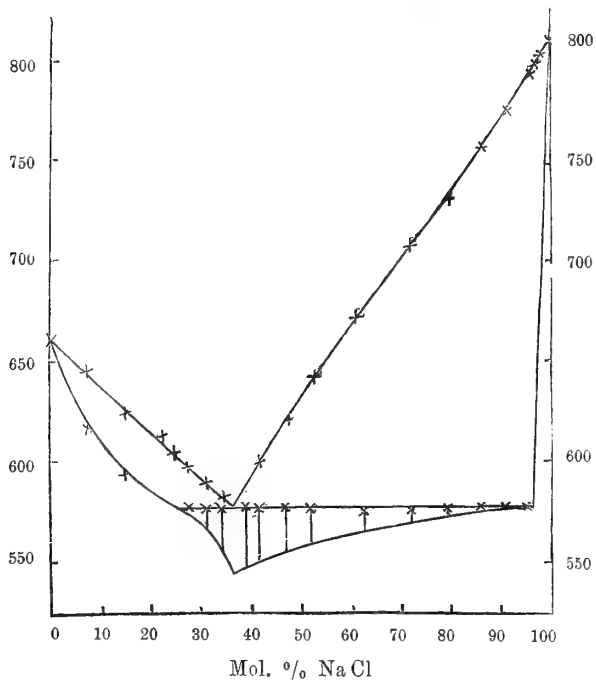


FIG. 3. — NaCl-NaI.

La solubilità fra cloruro e ioduro sodico è quindi limitata da 0 a 25 e da 96 a 100 mol. % di NaCl. La curva di cristallizzazione primaria è composta di due rami che s'incontrano in un punto eutettico: esso giace alla temperatura di 578° e corrisponde a una concentrazione di 37 mol. % NaCl: anche questa curva è in accordo con quella ottenuta da Ruff e Plato.

Le ricerche ora esposte sui sali sodici mostrano che questi si comportano in modo analogo ai corrispondenti sali potassici, sia nei rapporti di solubilità, sia nell'andamento delle curve di cristallizzazione primaria.

Per i sistemi *Cloruro-Bromuro*, *Bromuro-Ioduro*, la solubilità allo stato solido è completa; le curve di cristallizzazione primaria hanno un leggero minimo: 6 gradi per KCl-KBr, 4 per NaCl-NaBr; 16 per KBr-KI, 17 per NaBr-NaI.

Per i sistemi *Cloruro-Ioduro* la solubilità allo stato solido è limitata: le curve di cristallizzazione primaria sono costituite di due rami che s'incontrano in un punto eutettico: esso si trova a una concentrazione di 49 mol. % cloruro per i sali potassici, di 37 mol. % cloruro per i sali sodici. La temperatura eutettica è più bassa del punto di solidificazione dell'ioduro, 80 gradi per KCl-KI, 84 per NaCl-NaI; i due rami della curva di cristallizzazione primaria hanno un andamento analogo.

La solubilità allo stato solido è minore tra i sali sodici che tra i potassici.

L'ioduro potassico si scioglie nel rispettivo cloruro fino a 9 mol. %, l'ioduro sodico fino a 3.5 mol. %.

Il cloruro potassico si scioglie nel corrispondente ioduro fino a 49 mol. %, il cloruro sodico fino a 25 mol. %. Intorno a questo punto credo opportuno aggiungere alcune osservazioni cui avevamo accennato nella Nota precedente. Qui tra sali potassici e sali sodici si osserva una certa diversità per lo meno apparente. Infatti, per i sali potassici le miscele di concentrazione in cloruro inferiore all'eutettica non darebbero depositi eutettici, per i sali sodici anche tali miscele separerebbero miscugli eutettici. Nell'esporre i risultati del sistema KCl-KI avevamo fatto notare che le miscele da 36 a 49 mol. % KCl hanno un inizio di cristallizzazione a temperature di soli 10 gradi superiori alla temperatura eutettica e non è possibile distinguere la cristallizzazione primaria dalla cristallizzazione eutettica, qualora abbia luogo una separazione di natura eutettica. Non è quindi da escludere che anche per i sali potassici l'arresto eutettico si prolunghi dalla parte dell'ioduro quantunque la curva di cristallizzazione primaria e le differenze così piccole nelle temperature di cristallizzazione in questo intervallo non avvalorino questa ipotesi. È da notare però che il diverso comportamento dei sali sodici, non richiede una diversa interpretazione per i sali potassici e che del resto anche ammettendo una diversità in questo punto, si può affermare l'analogia tra sali sodici e potassici anche per questo sistema. Qualsiasi interpretazione si voglia dare, anche la maggiore solubilità del cloruro in ioduro rimane tra i sali potassici, poichè in ogni caso essa ammonta per lo meno a 40 mol. % KCl.

Contemporaneamente alla mia Nota con G. Pampanini sui sali potassici J. B. Wrzesnewky pubblicava nel Journ. Russ. Phys-Chem. Ges. <sup>(1)</sup> le sue ricerche eseguite con l'analisi termica su alcune coppie di sali; tra queste erano compresi i sistemi studiati da noi: KCl-KBr, KBr-KI, KCl-KI. Di recente il lavoro di Wrzesnewky fu pubblicato nella Zeitschr. f. anorg. Chemie <sup>(2)</sup> e ne ho potuto conoscere i risultati.

Le ricerche del chimico russo per i due primi sistemi sono in accordo con le nostre per ciò che riguarda la completa solubilità tra i sali allo stato solido; al contrario sono molto diverse le curve di cristallizzazione che risultano dalle sue e dalle nostre esperienze: per la terza coppia le diversità nelle temperature di cristallizzazione primaria non sono così forti come per le precedenti, ma mentre dalle nostre ricerche risulta una solubilità allo stato solido abbastanza limitata, secondo le ricerche di Wrzesnewky la solubilità sarebbe completa.

Poichè queste diversità di risultati sono molto forti e non credo si possano attribuire a diverse condizioni d'esperienza, stimo conveniente esaminarle in una prossima Nota.

<sup>(1)</sup> Journ. Russ. Phys-Chem. Ges 43, 1364; C. B. 1912, 1° sem., pag. 464.

<sup>(2)</sup> Zeit. f. anorg. Ch. 74, 95; 1912.

**Chimica.** — *Separazione e determinazione quantitativa dell'antimonio nei metalli bianchi da cuscinetti.* Nota del dott. I. COMPAGNO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Durante lo studio e le analisi numerose che ho avuto occasione di fare del metallo bianco da cuscinetti, largamente usato nell'industria e principalmente nella costruzione di macchine, locomotive ecc. ecc., sono riuscito ad introdurre, nei metodi analitici sinora usati, alcune utili modificazioni, che conseguono lo scopo di rendere più facile e meno lungo il dosamento dei singoli elementi costituenti queste leghe.

Nella presente Nota, però, mi limito a render noto solo ciò che riguarda la separazione e la determinazione quantitativa dell'antimonio, riservandomi di pubblicare, in seguito, la parte che riflette gli altri componenti delle dette leghe, appena avrò completamente portato a termine le relative esperienze in corso.

L'antimonio viene introdotto nelle leghe, cosiddette *metalli da cuscinetti*, come anche in quelli *da guarniture, d'antifrizione* ecc. per la proprietà che esso ha di conferire alla lega una notevole durezza, diminuendone la malleabilità.

La quantità di esso, introdotta nella preparazione dei metalli bianchi da cuscinetti, varia, generalmente, salvo il caso di usi speciali a cui esse leghe vengono destinate, da un minimo di 7 % ad un massimo di 16 %.

L'antimonio viene associato allo stagno, principale elemento della lega, insieme al rame. Qualche altro elemento, quale il piombo, lo zinco ecc. può, qualche volta, anche trovarsi a far parte della lega medesima, ma è solo tollerato in quantità assai piccola, o semplicemente, in tracce, provenienti da impurezze dei metalli impiegati.

I numerosi metodi volumetrici e ponderali proposti pel dosaggio dell'antimonio delle leghe bianche, taluni dei quali assai precisi ed eleganti, non riescono, pel caso nostro, di pratica utilità, a causa della lunga preparazione che il dosamento generalmente richiede.

Il metodo, che è più comunemente preferito all'uso, è quello elettrolitico proposto per la prima volta da Parrodi e Mascazzini <sup>(1)</sup>, poi da Luckow <sup>(2)</sup>,

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch., 18 (1879), pag. 587.

<sup>(2)</sup> Ibid, 19 (1880), pag. 13.

quindi migliorato da Classen e da Reiss <sup>(1)</sup>, Classen <sup>(2)</sup>, Lecrenier <sup>(3)</sup>, Ost e Klapproth <sup>(4)</sup>, Hollard <sup>(5)</sup>, Henz <sup>(6)</sup> ed altri.

Secondo questo metodo l'antimonio viene dosato allo stato metallico, mediante l'impiego della capsula di Classen e di una soluzione in cui il metallo si trova allo stato di solfosale.

Ma anche questo metodo assai semplice, in apparenza, non è scevro di inconvenienti, ed infatti:

L'elettrolito, dal quale vuol separarsi l'antimonio, deve essere una soluzione perfettamente limpida; quindi sono necessari: una filtrazione accurata, e ripetuti accuratissimi lavaggi, affinchè alcuna parte del metallo da dosare non venga trattenuto nè dal filtro, nè dalla parte insolubile dalla quale si vuole sia separato, operazione questa sufficientemente lunga ed incomoda.

Inoltre il lavaggio del deposito metallico nella capsula, ad elettrolisi finita, ha pure le sue difficoltà, e chi ha pratica delle operazioni elettrolitiche sa bene di quanta attenzione e di quanto riguardo abbisogna tale manipolazione, specialmente se il liquido, proveniente dalla separazione dell'antimonio, deve venir sottoposto ad ulteriori trattamenti e determinazioni quantitative <sup>(7)</sup>.

Ed altri inconvenienti ancora vi sono; ad esempio:

a) la quantità, relativamente grande, di monosolfuro sodico che generalmente si impiega in tale operazione, inconveniente questo tutt'altro che trascurabile, sia in riguardo alla economia (specie se le leghe da esaminare sono in numero rilevante), sia pel grave disturbo che la presenza di una quantità rilevante del detto reattivo apporta, quando l'elettrolito, dopo la separazione dell'antimonio, deve sottoporsi ad ulteriori determinazioni;

b) possono commettersi, anche involontariamente, errori di una certa entità, non esclusi quelli di pesata, a causa della piccola quantità di lega (generalmente gr. 0,50) sottoposta all'analisi, errori che divengono non trascurabili quando la composizione si riferisce a 100 parti <sup>(8)</sup>.

<sup>(1)</sup> Berich. deutch. Ch. Gesel., 14 (1881), pag. 1629; 17 (1884), pag. 2471.

<sup>(2)</sup> Quant. Anal. d. Elect., S. 190, 4 Aufl.

<sup>(3)</sup> Chem. Zgt., 13 (1889), pag. 1219.

<sup>(4)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), pag. 828.

<sup>(5)</sup> Comptes rendus, 1896, tom. 123, pag. 1064; Ann. de chim. analyt., 1897, pag. 242 Bull. Soc. Ch. de France, 1900, tom. 23, pag. 291.

<sup>(6)</sup> Inaug. Dissert., Zürich, 1904, pag. 35; Zeitschr. f. angew. Ch., 31 (1903), pag. 31.

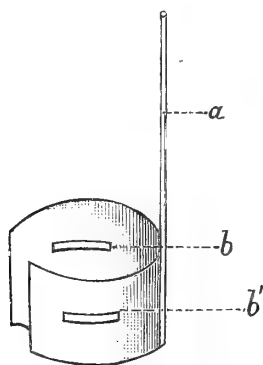
<sup>(7)</sup> Ho tentato l'impiego di catodi reticolati con un elettrolito filtrato, per ovviare alla difficoltà suddetta, riguardante il lavaggio; ma neppure essi hanno dato risultati soddisfacenti, a causa di piccole particelle di solfo che, per decomposizione del solfuro sodico nel corso dell'elettrolisi, vanno ad accludersi tra le maglie della rete, riuscendo talora, per la difficoltà del loro allontanamento, a falsare i risultati.

<sup>(8)</sup> È bene qui accennare anche agli errori che costantemente si hanno nelle depo-

Con la modificazione che vengo a descrivere, io credo di portare il dosaggio dell'antimonio in un campo assai pratico, raggiungendo, insieme al massimo grado di semplicità, celerità, economia, una conveniente esattezza.

Tal metodo è basato sull'impiego di un catodo di foggia speciale, e di un elettrolito, che pur essendo di poco dissimile da quello richiesto per l'uso della capsula di Classen, riesce assai più comodo preparare.

Come si rileva dalla figura annessa, il nuovo catodo consta di una lamina di platino rettangolare, accartocciata a forma di cilindro.



Nella parte media, di detta lamina, sta saldato autogenicamente un filo di platino (*a*) che serve a reggerla.

Due fenditure *b* e *b'* praticate orizzontalmente ed opposte, ad uguale distanza dagli estremi della lastra, servono a favorire la diffusione dell'elettrolito dall'anodo alla superficie esterna del catodo.

Il catodo è consigliabile che sia in platino iridiato e spulito al getto di sabbia; deve avere una lunghezza di cm. 13 per cm. 3,9 di altezza; le fenditure orizzontali una lunghezza di mm. 30 per mm. 1,5.

Il tutto è calcolato in modo da potere utilizzare un elettrodo di circa cm<sup>2</sup> 100 di superficie complessiva tra la faccia esterna e quella interna.

Il peso di esso sarà di circa gr. 24-25. L'impiego di detto catodo offre i vantaggi seguenti:

1°. Permette, in ogni caso, di operare direttamente sopra un grammo di lega;

2°. Toglie l'inconveniente della filtrazione preventiva dell'elettrolito

---

sizioni elettrolitiche dell'antimonio. Vedi a tal proposito: Henz, loc. cit.; Fischer, Ber. deut. Ch. Gesell., 36 (1904), pag. 2348; M. M. Dormaar, Bull. Soc. ch. de France, 4, 283 (1908); O. Scheon, Zeitschr. f. angew. Ch. (1909), pag. 25; Hollard-Bertieaux, *Analyse des métaux par électrolyse*, 1909; *Resultats expérimentaux. Antimoine.*

non venendo influenzata la deposizione dell'antimonio dalla presenza di sostanze indisciolte, come: solfuro di piombo ecc. (1);

3°. Permette, in maniera facile ed assai comoda, il lavaggio del deposito metallico sul catodo, ad elettrolisi finita, senza che si incorra ad alcuna causa di errori; si effettua, quindi, agevolmente la pulitura del catodo medesimo, bastando per questa una semplice immersione di esso, per poco tempo, anche semplicemente a freddo, nella soluzione nitrico-tartarica consigliata da Ost (2).

*Modo di operare.* — In un bicchiere da cm<sup>3</sup> 300, forma alta, coperto da vetro di orologio, s'intacca gr. 1 di lega, ridotta in trucioli, mediante una miscela di cm<sup>3</sup> 4 di acido cloridrico concentrato e cm<sup>3</sup> 4 di acido nitrico diluito (densità 1,2) e si scacciano, per leggero riscaldamento, i vapori nitrosi.

Con circa cm<sup>3</sup> 5 di acqua, da una quantità di cm<sup>3</sup> 25, previamente misurata, si lava il vetro d'orologio, che ha coperto il bicchiere durante l'intacco della lega, conservando i restanti cm<sup>3</sup> 20 per gli ulteriori lavaggi.

Si neutralizza e si alcalinizza quindi la soluzione con cm<sup>3</sup> 10 circa di soluzione di idrato sodico (densità 43 B. a 15° C), si addiziona di cm<sup>3</sup> 80 di monosolfuro sodico (densità 1,225) e di gr. 6 circa di cianuro di potassio.

Si fa bollire per cinque minuti, si agita, e finalmente si lavano le pareti del bicchiere con i rimanenti cm<sup>3</sup> 20 di acqua.

L'elettrolito, dopo quasi completo raffreddamento, è pronto per l'elettrolisi; questa si effettua nel bicchiere medesimo in cui è stato fatto l'intacco della lega.

Come anodo può impiegarsi un filo di platino del diametro di circa mm. 1, di cui l'estremità immersa nell'elettrolito, è avvolta ad elica in tre o quattro spire (diam. circa cm. 1).

La separazione dell'antimonio può compiersi durante la notte, con intensità di corrente uguale a 0,10 Ampère.

Il lavaggio del catodo col deposito dell'antimonio, ad elettrolisi finita, si effettua comodamente, senza interrompere la corrente, mediante un getto sottile di acqua, quindi con nuova acqua contenuta in un bicchiere e finalmente con alcool.

Ho avuto costantemente, seguendo tale metodo, deposizioni di antimonio perfettamente aderenti, di splendore metallico, di aspetto assai bello e con risultati sufficientemente esatti, come può rilevarsi dai seguenti prospetti:

(1) È solo consigliabile ricorrere alla filtrazione, qualora le sostanze indisciolte, fossero presenti nell'elettrolito in quantità eccessive.

(2) Zeitschr. f. angew. Ch., 1901, pag. 827.

I. Risultati ottenuti mediante l'impiego del catodo suddescritto, operando con quantità note di Sb :

Sb pesato	gr. 0,1000	trovato	gr. 0,1002
"	"	"	"
"	0,1100	"	0,1090
"	0,1200	"	0,1202
"	0,1400	"	0,1410
"	0,1500	"	0,1509
"	0,1600	"	0,1620
"	0,2000	"	0,1996
"	0,2000	"	0,2012

II. Risultati ottenuti operando su leghe formate con quantità note di elementi :

<i>a)</i>		<i>b)</i>	
Sn 79,30 %		Sn 80,00 %	
Cu 8,62 "		Cu 5,00 "	
Sb 11,00 "	Sb trovato 11,20	Sb 13,00 "	Sb trovato 13,15
Pb 1,08 "		Pb 2,00 "	
<i>c)</i>		<i>d)</i>	
Sn 75,00 %		Sn — %	
Cu 5,00 "		Cu — "	
Sb 15,00 "	Sb trovato 15,40	Sb 10,00 "	Sb trovato 10,10
Pb 5,00 "		Pb 1,00 "	
<i>e)</i>		<i>f)</i>	
Sn — %		Sn — %	
Cu — "		Cu 6,00 "	
Sb 10,00 "	Sb trovato 10,13	Sb 12,00 "	Sb trovato 12,02
Pb 2,50 "		Pb 2,00 "	

III. Risultati comparativi ottenuti operando su leghe commerciali, mediante l'impiego della capsula Classen <sup>(1)</sup> e del mio catodo <sup>(2)</sup> :

<sup>(1)</sup> Elettrolito non filtrato.

<sup>(2)</sup> Elettrolito filtrato.

N.º d'ordine	Capsula Classen	Catodo Compagno	Osservazioni
	Sb trovato %	Sb trovato %	
1	10,84	10,96	Nella lega era presente 1,60 % di Pb
2	11,32	{ 11,20 11,20	" " " " 0,41 " "
3	10,80	10,72	Quantità di Pb inferiore a 0,25 %
4	11,12	{ 11,16 11,12	" " " "
5	11,16	{ 11,08 10,90	" " " "
6	10,80	10,96	Nella lega era presente 1,70 % di Pb
7	10,56	10,60	Quantità di Pb inferiore a 0,25 %
8	11,10	11,20	" " " "
9	11,04	11,40	Nella lega era presente 5,56 % di Pb
10	10,52	10,70	" " " " 5,70 " "

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatice.* Nota di A. QUARTAROLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

A proposito della mia Nota sulle soluzioni citrofosfatice, recentemente pubblicata in questi Rendiconti, il Pratolongo <sup>(1)</sup> ammette anzitutto l'errore commesso nel preparare il citrato diammonico e quindi su questo punto nulla ho da aggiungere e nemmeno obiezione alcuna muoverò all'asserto che le esperienze, anche a prescindere da tale errore, possano avere ancora un significato. Mi limito semplicemente ad osservare che le soluzioni preparate dall'A. non erano affatto « assai bene caratterizzate dal modo onde erano ottenute » data l'incertezza di una titolazione con acidi e basi ambedue deboli.

L'A. trova inoltre ingiustificato il mio richiamo sulla distinzione di sali doppi e complessi senza per altro spiegare come nella sua Nota abbia fatto risalire l'ipotesi di *ioni complessi* citrofosfatici al 1881! Quanto all'interpretazione della Nota di Barillè data dall'A., potrà corrispondere fino a un certo punto alla logica, ma non è certo ispirata dalla conoscenza di autori e di scuole.

(1) Questi Rendiconti. Vol. XXI, 1º sem., p. 363.



Infine, all'affermazione del Pratolongo, che nè lui, nè i chimici organici (?) possono credere alla possibilità delle formole da me proposte pei citrati complessi, obietterò che i chimici organici (non so per quale ragione tirati in campo dall'A.) in questo, e in altri casi simili, si limitarono ad esaminare i prodotti separati dalle soluzioni e non la costituzione di quelli esistenti nelle soluzioni stesse: cosa evidentemente ben diversa. Nelle formole da me, con ogni riserva, proposte, si teneva conto (per ragioni di analogia) del probabile intervento del gruppo alcoolico nella formazione della anione complesso e del fatto da me accertato che un aumento della concentrazione di Ba, faceva diminuire la concentrazione di  $PO_4$ .

Aggiungerò poi che non io, ma il Pratolongo ha voluto precorrere le esperienze con apprezzamenti, i quali andavano a tutto beneficio di una ipotesi insostenibile: quella della doppia decomposizione.

Chimica. — *Analisi termica del sistema cloruro d'argento-solfuro d'argento* <sup>(1)</sup>. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Oltre che la conoscenza delle relazioni di isomorfismo e della tendenza a combinarsi fra i sali dello stesso acido e dei diversi metalli, è interessante conoscere il comportamento delle miscele dei varî sali di un elemento coi diversi acidi.

Il materiale sperimentale in quest'ultimo senso è relativamente scarso ed assai incompleto; così, per esempio, anche per gli alogenuri di uno stesso metallo è nota una sola serie completa, quella dei varî alogenuri di piombo sperimentata in parte da K. Mönkemeyer <sup>(2)</sup> ed in parte da me <sup>(3)</sup>.

Le relazioni fra gli alogenuri e gli altri sali sono anche più scarsamente note. F. S. Zemčuzny <sup>(4)</sup> sperimentò le coppie cloruro-cromato, cloruro-bicromato per i sali potassici: da queste ricerche risulta che i due componenti sono semplicemente solubili in tutti i rapporti allo stato liquido, ma solidificando danno un semplice eutettico. Lo stesso risulta dalle ricerche di Karandeeff <sup>(5)</sup> sulle coppie cloruro-silicato, fluoruro silicato per i sali di calcio. Infine dalle ricerche di Wolters <sup>(6)</sup> risulta che cloruro e solfato sodico

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(2)</sup> N. Jahrb. f. Min. G. und P., 22 Bb, 1 (1906).

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, 20 (I), 172 (1911).

<sup>(4)</sup> Zeitschr. f. an. Ch. 57, 267 (1908).

<sup>(5)</sup> Zeitschr. f. an. Ch. 68, 188 (1910).

<sup>(6)</sup> N. Jahrb. f. Min. G. und P., 30 Bb. 57 (1910).

si comportano nel modo ora detto, mentre che per la coppia fluoruro-solfato sodico si rivela la formazione di un composto molecolare  $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

In questo campo lo studio delle relazioni ad alta temperatura tra cloruri e solfuri mi parve non privo di interesse.

Tra i solfuri, quelli che per questo scopo meglio si prestano, perchè facilmente si possono avere puri ed anidri e fondono quasi inalterati, sono i solfuri di Ag, Cu e Pb. Altri solfuri sono assai stabili alla fusione (p. es. i solfuri di bismuto ed antimonio), ma non si prestano allo studio termico delle loco miscele coi cloruri per la troppa distanza dei rispettivi punti di fusione. Assai interessante sarebbe pure lo studio delle miscele fra i cloruri ed i solfuri alcalini, ma questi ultimi assai difficilmente si possono avere anidri e puri.

Io avevo da qualche tempo iniziato lo studio delle tre coppie  $\text{AgCl} - \text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuCl} - \text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{PbCl}_2 - \text{PbS}$ , e lo studio del primo sistema era già compiuto. Nell'ultimo fascicolo della *Zeitschrift für anorganische Chemie* (vol. 74, fascicoli 3-4, 28 marzo 1912) è annunziato l'invio alla redazione di un lavoro di W. Truthe, dal cui titolo appare che l'A. tratta lo stesso argomento da me studiato. Interrompo quindi le mie ricerche, ma non credo inopportuno di esporre brevemente i risultati da me sinora ottenuti col sistema cloruro-solfuro d'argento.

Il solfuro d'argento adoperato proveniva dalla casa Kahlbaum e, analizzato prima della fusione, diede il 99,24% di  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; dopo fusione in atmosfera d'azoto, diede in media il 96% di  $\text{Ag}_2\text{S}$ : il resto si deve a liberazione di argento metallico.

Il solfuro d'argento, secondo Friedrich e Leroux <sup>(1)</sup>, fonde a 835° ed ha un punto di trasformazione a 175°; dalle mie determinazioni questi punti risultarono rispettivamente a 836° e a 178°.

Il cloruro d'argento usato fondeva a 455°.

Nella seguente tabella sono riuniti i dati termici ottenuti. Le percentuali in solfuro d'argento non sono corrette in base ai dati precedenti, anche perchè, venendo il punto di fusione del solfuro d'argento rapidamente abbassato per aggiunta di cloruro, verosimilmente anche la decomposizione sarà di molto minore.

(<sup>1</sup>) *Metallurgie III*, 362 (1906).

Molecole % di $\text{Ag}_2\text{S}$	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature di cristallizzazione eutettica	Durate in secondi per 20 grammi di miscela
0	455°	—	—
5	440	—	—
10	422	—	—
20	400	380°	30''
30	390	380	50
35	eut.	380	180
40	400	378	100
50	480	378	80
60	596	375	50
70	630	380	40
80	698	372	20
90	750	—	—
95	782	—	—
100	836	—	—

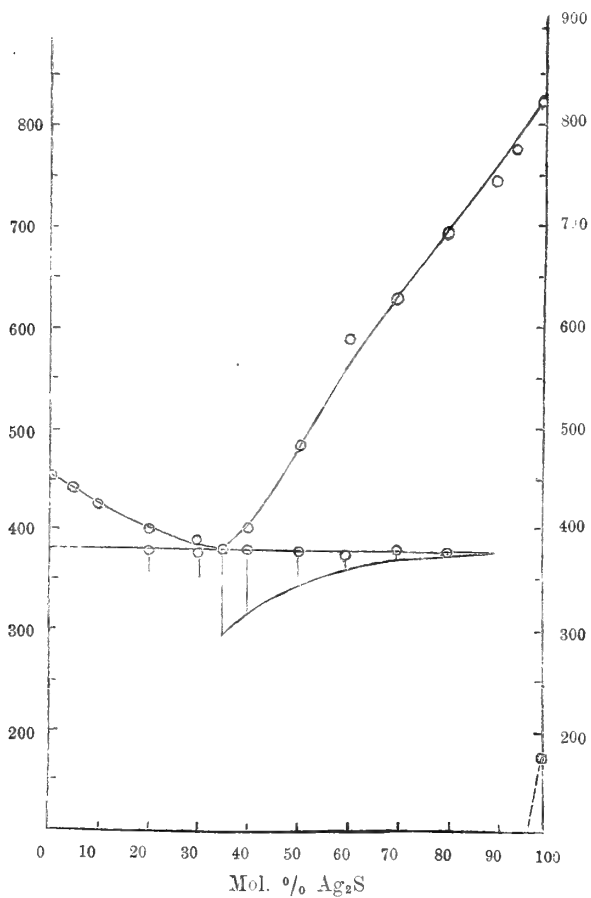


FIG. 1. — Cloruro d'argento e solfuro d'argento.

Le due curve di deposizione primaria si tagliano in un punto eutettico a 35 mol. % di  $\text{Ag}_2\text{S}$  e a 380°.

Il solfuro d'argento solidifica con poco sviluppo di calore, cosicchè riesce difficile cogliere esattamente l'inizio di cristallizzazione delle miscele ricche in solfuro. D'altra parte per le miscele ricche in cloruro d'argento l'arresto eutettico si nota chiaramente nelle curve di raffreddamento solo per le miscele a 30 e 20 mol. % di  $\text{Ag}_2\text{S}$ , mentre che per le miscele a 10 e 5 mol. % si nota solamente un intervallo di cristallizzazione che scende sino alla temperatura eutettica senza però che a questa si noti alcun arresto. Dall'altra parte del diagramma le durate di arresto eutettico si riducono a zero, circa a 90 mol. % di  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; le curve di raffreddamento di questa miscela e di quella a 90 mol. % non hanno alcun arresto o rallentamento a  $380^\circ$ .

Questo comportamento fa supporre che si formino cristalli misti in proporzioni limitate da entrambe le parti. Siccome le masse fuse si prestano bene ad essere levigate, ho eseguito alcune micrografie a luce riflessa per chiarire tale questione. Le riproduzioni fotografiche di alcune di esse si trovano nella qui annessa tavola. L'ingrandimento è in tutte di 150 diametri.

Come attacco mi servii dell'acido nitrico concentrato in soluzione acquosa (1:1), ripulendo però leggermente i campioni prima di esaminarli al microscopio. Vennero così esaminate le miscele a 5, 10, 20, 60, 80, 90 e 95 mol. % di  $\text{Ag}_2\text{S}$ , il solfuro di argento puro e la miscela eutettica a 35 mol. % di  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Le miscele a 5, 10, 20 (figg. 2, 3, 4) mostrano chiaramente un deposito primario scuro di  $\text{AgCl}$  in massa grigio-chiara eutettica, la quale aumenta coll'aumentare della concentrazione in  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Il campione di una miscela al 2 % di  $\text{Ag}_2\text{S}$ , che interessava appunto per la ricerca del limite di solubilità allo stato solido di  $\text{Ag}_2\text{S}$  in  $\text{AgCl}$ , non potè essere levigato sufficientemente per prestarsi ad una micrografia. Nel campione a 35 mol. % di  $\text{Ag}_2\text{S}$  la miscela eutettica appare così fine che non si potè sdoppiare nemmeno con un ingrandimento a 650 diametri.

Le miscele a 60 ed 80 mol. %  $\text{Ag}_2\text{S}$  (figg. 5, 6) mostrano un deposito primario bianco di solfuro di argento in massa bruna eutettica la quale diminuisce coll'aumentare della percentuale in  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Osservati alcuni campioni delle miscele a 90 e 95 mol. %, essi mostrarono un campo completamente omogeneo, identico a quello del solfuro d'argento puro.

Corredando di questi risultati quelli ottenuti coll'analisi termica, si può quindi concludere che il solfuro d'argento scioglie allo stato solido circa 10 mol. % di cloruro d'argento, ma non si può dire se e quanto il solfuro d'argento sia solubile nel cloruro d'argento.

Il punto di trasformazione del solfuro di argento che si nota nella curva di raffreddamento del solfuro di argento puro con un debole rallentamento, non si nota più con sicurezza nelle varie miscele anche ricchissime in  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; molto probabilmente, esso viene rapidamente abbassato per aggiunta di cloruro, confermando così la formazione di soluzioni solide di cloruro in solfuro. Le curve di raffreddamento vennero costruite fino a  $100^\circ$ .

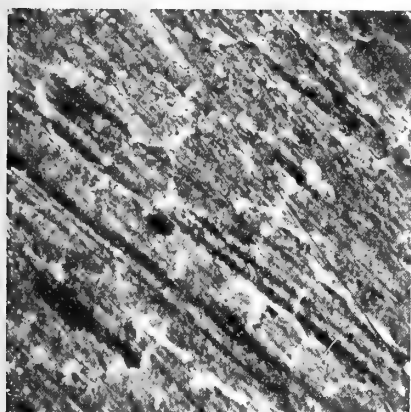


FIG. 2. —  $5 \text{ Ag}_2\text{S} + 95 \text{ Ag Cl}$   
(Ingrand.  $\times 150$ ).

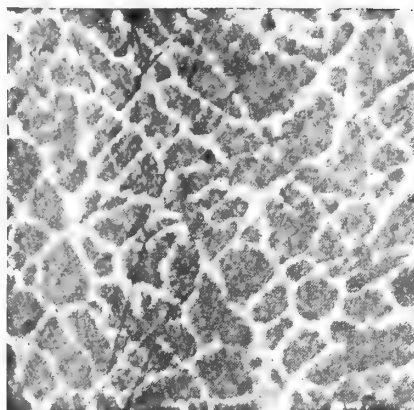


FIG. 3. —  $10 \text{ Ag}_2\text{S} + 90 \text{ Ag Cl}$   
(Ingrand.  $\times 150$ ).

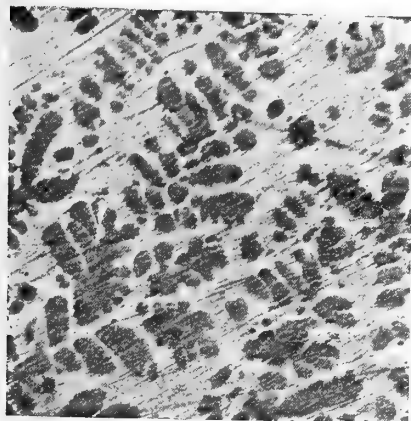


FIG. 4. —  $20 \text{ Ag}_2\text{S} + 80 \text{ Ag Cl}$   
(Ingrand.  $\times 150$ ).

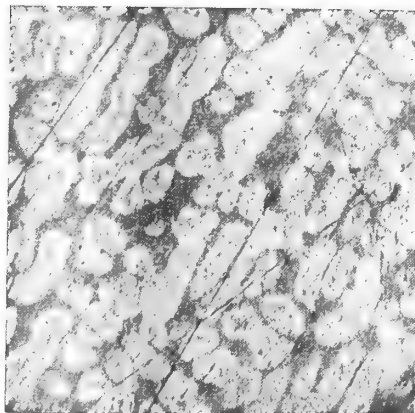


FIG. 5. —  $60 \text{ Ag}_2\text{S} + 40 \text{ Ag Cl}$   
(Ingrand.  $\times 150$ ).

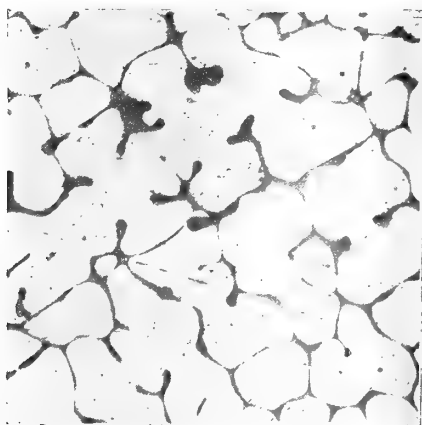


FIG. 6. —  $80 \text{ Ag}_2\text{S} + 20 \text{ Ag Cl}$   
(Ingrand.  $\times 150$ ).



Chimica. — *Solfati anidri*<sup>(1)</sup>. Nota II di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nella prima Nota su questo argomento<sup>(2)</sup> trattammo della formazione dei solfati doppi anidri possibili, nelle condizioni in cui si svolge l'analisi termica, tra  $\text{CaSO}_4$  ed  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; nella presente ci occupiamo della formazione di solfati doppi anidri possibili tra  $\text{BaSO}_4$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  ed  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nelle stesse condizioni sperimentali.

Molto estesa, come abbiamo veduto, era la letteratura che riguardava il caso precedente, mentre, per quanto a noi consta, è nulla nel caso attuale. La ragione di questo forse si deve ricercare da una parte nella insolubilità quasi completa del solfato di bario, che ha impedito di poter studiare la formazione di solfati doppi con quelli alcalini per cristallizzazione da miscugli di soluzioni; dall'altra nella mancanza in natura di questi solfati doppi, il che ha tolto allo studio ogni interesse geologico. L'unico lavoro che si trova nella letteratura in proposito è quello di Le Chatelier<sup>(3)</sup>, nel quale l'autore descrive soltanto la curva di fusione  $\text{BaSO}_4$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , di cui però non dà alcuna spiegazione dettagliata.

Le difficoltà incontrate in queste esperienze sono state notevoli se si pensa che a forti differenze di concentrazioni delle masse fuse corrispondevano differenze di temperature appena sensibili, il che richiese ripetute determinazioni su miscugli sempre nuovi per poter stabilire con precisione le discontinuità che si manifestano nei diagrammi. Il solfato di bario verso  $1200^\circ$  incomincia a decomorsi, e perciò non fu possibile l'esame di masse fuse oltre il 70 % di  $\text{BaSO}_4$ .

I prodotti adoperati erano purissimi e completamente anidri. I miscugli erano tutti del peso complessivo di 25 grammi. Questi venivano fusi in un forno elettrico a resistenza di platino, appositamente costruito, il quale poteva portarsi fino ad oltre  $1300^\circ$ . La misura delle temperature si faceva con una pinza termoelettrica Platino/Platino-Rodio e con un pirometro a registrazione ad impulso elettrico, il cui millivoltmetro era del tipo Deprez-Arsonval costruito da Siemens ed Halske; esso indicava la temperatura ogni 12" e svolgeva 400 mm. di striscia ogni ora.

Il punto di fusione del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  è  $887^\circ$ , temperatura identica a quella trovata nel precedente lavoro; il punto di trasformazione enantiotropica però

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità in Roma.

(2) Rend. della R. Acc. dei Lincei. Scienze fis. e mat., vol. XIX, serie 5ª, 2º sem., pag. 422 (1910).

(3) Ann. des Mines, serie 9ª, tomo 11, pag. 209 (1897).

è 250° invece di 234°. Il punto di fusione di  $K_2SO_4$  è 1066° e il suo punto di trasformazione è 590°; R. Nacken <sup>(1)</sup> dà 1076° punto di fusione, e 595° quello di trasformazione; Heycock e Neville punto di fusione 1066,5° <sup>(2)</sup>; Mc. Crac 1066,1° <sup>(3)</sup>. Il punto di fusione del  $BaSO_4$  non si è potuto determinare direttamente poichè si decompone; per estrapolazione in entrambi i diagrammi si è ottenuto 1345°.

*Sistema  $BaSO_4 - Na_2SO_4$*

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella I e diagramma fig. 1.

TABELLA I.

$Na_2SO_4$ % in peso	$BaSO_4$ % in peso	Mol. % $Na_2SO_4$	Mol. % $BaSO_4$	Tempera- tura iniziale di cristalliz- zazione	Tempera- tura eutettica	Tempera- tura di decompo- sizione delle soluzioni solide	Tempera- tura di trasforma- zione
100	0	100	0	887°	—	—	250°
95	5	96,83	3,17	895	—	337°	230
90	10	93,67	6,33	905	—	620	—
85	15	90,30	9,70	913	—	665	230
80	20	86,80	13,20	917	—	750	230
78,4	21,6	85,72	14,28	921	—	770	230
75	25	83,13	16,87	917	—	820	230
71	29	80,09	19,91	—	913°	—	230
70	30	79,30	20,70	917	913	—	230
68	32	77,74	22,26	925	913	—	220
66	34	76,13	23,87	940	913	—	230
65	35	75,31	24,69	950	913	—	230
60	40	71,13	28,87	987	913	—	230
55	45	66,76	33,24	1008	913	—	230
50	50	62,16	37,84	1037	913	—	225
45	55	57,34	42,66	1070	913	—	230
40	60	52,27	47,73	1110	915	—	220
35	65	46,99	53,01	1140	920	—	225
30	70	41,32	58,68	1162	925	—	—
20	80	29,11	70,89	pastoso a 1300°	—	—	—
0	100	0	100	(1345°)	—	—	—

<sup>(1)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen (1907) 602.

<sup>(2)</sup> Journ. Chem. Soc., 67, 160.

<sup>(3)</sup> Ann. Phys. (3) 55, 95.





trebbe darsi che questo massimo sia della stessa natura di quello trovato nel successivo diagramma. Intanto sia per la sensibilità degli apparecchi di misura adoperati, sia per la piccola differenza di temperatura tra il punto massimo e il minimo, nessuna precisa conclusione si può trarre da questi dati. Quello che è certo è che nessuno dei tipi di solfati doppi finora descritti comparisce su questo diagramma.

Le masse fuse hanno tutte un aspetto omogeneo.

Le curve descritte presentano quasi tutte tre punti di fermata, tranne quelle del miscuglio con 71 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  che ne presenta due: la temperatura di cristallizzazione dell'eutettico e quella di trasformazione. Le curve tra 71 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puro hanno un primo punto corrispondente alla cristallizzazione iniziale, un secondo alla temperatura di decomposizione delle soluzioni solide, un terzo alla temperatura di trasformazione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Le altre curve presentano un primo punto di fermata corrispondente alla cristallizzazione primaria di  $\text{BaSO}_4$ , un altro all'eutettico; ed un terzo alla temperatura di trasformazione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Nel diagramma descritto si distinguono i seguenti campi:

- a) campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) " d'equilibrio tra  $\text{BaSO}_4$  e fase liquida;
- c) " d'esistenza delle soluzioni solide;
- d) " d'equilibrio delle soluzioni solide  $c$  e  $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ ;
- e) " d'esistenza di  $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ ;
- f) " d'equilibrio tra soluzioni solide  $c$  e  $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ .

*Sistema*  $\text{BaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella II e diagramma fig. 2.

TABELLA II.

$\text{K}_2\text{SO}_4$ % in peso	$\text{BaSO}_4$ % in peso	Mol. % $\text{K}_2\text{SO}_4$	Mol. % $\text{BaSO}_4$	Temperatura iniziale di cristalliz- zazione	Tempera- tura eutettica	Tempera- tura di decompo- sizione delle soluzioni solide	Tempera- tura di trasforma- zione
100	0	0	100	1066°	—	—	590°
95	5	96,23	3,77	1075	—	—	565
90	10	93,35	6,65	1080	—	695°	565
85	15	88,38	11,62	1075	—	787	565
80	20	82,28	17,72	1068	—	850	565
75	25	80,07	19,93	1055	—	935	565
70	30	75,76	24,24	1045	—	1005	570
65	35	71,33	28,67	1032	1015°	—	565
60	40	66,77	33,23	—	1015	—	565
55	45	62,08	37,92	1040	1015	—	570
50	50	57,26	42,74	1070	1015	—	565
45	55	52,29	47,71	1090	1020	—	565
40	60	47,18	52,82	1125	1020	—	565
35	65	41,90	58,10	1150	1015	—	560
30	70	36,50	63,50	1175	1020	—	—
0	100	0	100	(1345)	—	—	—

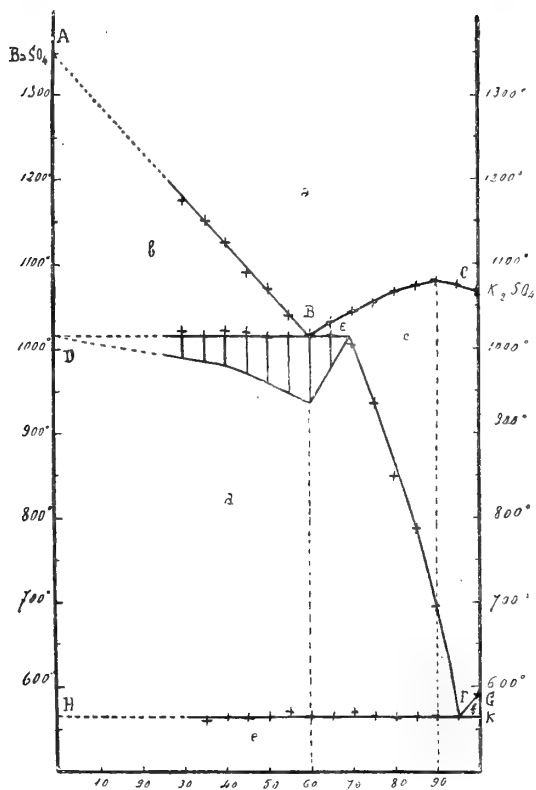


FIG. 1.

Anche in questo caso l'aggiunta di  $BaSO_4$  invece di far diminuire il punto di fusione di  $K_2SO_4$ , lo fa crescere, però presto si raggiunge un massimo di temperatura alla concentrazione 90 %  $K_2SO_4$ ; oltre questa concentrazione la temperatura di fusione si abbassa sempre più fino a raggiungere  $1015^\circ$  alla concentrazione 60 %  $K_2SO_4$ , questa è la temperatura eutetica. Oltre questo punto la temperatura cresce con la concentrazione in  $BaSO_4$  fino al punto di fusione di questo. Quindi l'unico fenomeno che ripetutamente si è trovato costante è la presenza di un massimo alla temperatura di  $1080^\circ$  e alla concentrazione di 90 %  $K_2SO_4$  e 10 %  $BaSO_4$ . È fuori dubbio che questo massimo non corrisponda ad un composto, poichè esso risulterebbe di circa 14 molecole di  $K_2SO_4$  per una di  $BaSO_4$ ; inoltre sulla curva di trasformazione dovrebbe apparire un massimo, il che non si verifica nel nostro caso <sup>(1)</sup>, essa resta costantemente la stessa; nè si può accertare se la sua

<sup>(1)</sup> C. H. Desch, *Metallography*, pag. 63; R. Ruer, *Metallografie*, pag. 180.

composizione sia o no una funzione della pressione avendo da fare con sistemi condensati. Però esempi di massimi sulla curva di fusione non corrispondenti a composti se ne hanno: Masuni Chikashigè<sup>(1)</sup> nel diagramma Bi - Tl trova due massimi che non corrispondono a composti. G. von Hevesy<sup>(2)</sup> nel diagramma KOH - RbOH trova anche due massimi per i quali non si è potuto decidere se corrispondano o no a composti, venendo meno tutti i criteri indiretti possibili in casi simili. Quindi si deve concludere che questo è un massimo che si presenta sulle curve di fusione di una serie di cristalli misti, in cui non valgono più le leggi dell'abbassamento del punto di fusione; e la presenza di un composto non è dimostrata nè da massimo nè da minimo.

Tutte le curve di raffreddamento di questo sistema in generale presentano tre gomiti, tranne quella corrispondente a 95 %  $K_2SO_4$ , che perciò rappresenta l'eutettico della curva di decomposizione delle soluzioni solide, e quella corrispondente a 60 %  $K_2SO_4$ , che è il miscuglio eutettico della curva di fusione. Le curve fino al 70 %  $K_2SO_4$  hanno un gomito corrispondente alla cristallizzazione di cristalli misti, uno alla temperatura di decomposizione di soluzioni solide e un punto di trasformazione del  $K_2SO_4$ . Le curve che vanno dal 60 %  $K_2SO_4$  fino a  $BaSO_4$  puro presentano una temperatura di separazione primaria di  $BaSO_4$ , una temperatura eutettica e una di trasformazione di  $K_2SO_4$ .

Quindi il diagramma risulta dei seguenti campi:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) " d'equilibrio tra  $BaSO_4$  e fase liquida;
- c) " d'esistenza delle soluzioni solide di  $K_2SO_4$ ;
- d) " d'equilibrio delle soluzioni solide  $c$  e  $\alpha$ - $K_2SO_4$ - $BaSO_4$ ;
- e) " d'esistenza di  $\beta$ - $K_2SO_4$ - $BaSO_4$ ;
- f) " d'equilibrio tra soluzioni solide  $c$  e  $\beta$ - $K_2SO_4$ - $BaSO_4$ .

Concludendo nei diagrammi su descritti vi è comparsa di un massimo che nel caso del  $BaSO_4$ - $Na_2SO_4$  pare non corrisponda ad un composto e sia della stessa natura di quello che comparisce nel sistema  $BaSO_4$ - $K_2SO_4$ , che in parte costituisce un tipo di curva già discussa teoricamente da Roozeboom, ma non frequente nella pratica; questa però non è la prima volta che si incontri.

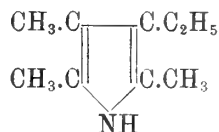
Le complicate reazioni che si possono svolgere tra queste sostanze allo stato solido in queste condizioni non si possono stabilire appunto perchè, se avvengono, il loro effetto termico deve essere nullo o piccolissimo.

(1) Zeit. f. anorg. Ch. 51, 328.

(2) Zeit. f. phys. Ch. 73. 667.

Chimica — *Sintesi del Fillopirrolo* (1). Nota di U. COLACCICHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

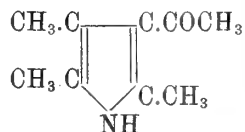
Tra i diversi prodotti di scissione della clorofilla, dell'emina e della ematorporfirina Willstätter (2) potè separare, per mezzo del picrato, un pirrolo tetrasostituito, che, per la sua origine, chiamò fillopirrolo, ed al quale assegnò la formula



Anche H. Fischer e Bartholomäus (3) riducendo l'emina col metodo di Nencki avevano avuto fra mano questa sostanza, che non poterono però identificare, e supposero si trattasse di un derivato idropirrolico. In seguito essi poterono farne la sintesi (4) facendo agire il metilato o etilato sodico sopra diversi pirroli ed annunciarono anche di averlo ottenuto dal 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo e di aver riferito in proposito nell'*Harchiv. für Hygien*, 77. Ma per quanto riguarda questa ultima sintesi io non ho potuto avere notizia, forse perchè il volume non è ancora uscito.

Occupandomi io attualmente della scissione pirogenica di diversi corpi della serie del dipirrimetano (5), il fillopirrolo è venuto a trovarsi nella sfera delle mie ricerche come dimostrano i fatti seguenti:

Scomponendo col calore il derivato del dipirrimetano che si forma per condensazione della paraldeide col 2-4-dimetil-3-acetilpirrolo ho ottenuto fra gli altri prodotti un trimetilacetilpirrolo (6). Per determinare la posizione dell'acetile sono ricorso alla sintesi ed ho preparato dall'isonitrosometiletichetone e acetilacetone, col metodo di Knorr (7) il 2-4-5-trimetil-3-acetilpir-



rolo, il quale non è identico a quello da me precedentemente ottenuto.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

(2) Willstätter und Asahina, *Ann. d. chem.*, 385, 188, 225 (1911).

(3) H. Fischer-Bartholomäus, *Ber.* 44, 3313 (1911).

(4) *Id. Ber.* 45, 466 (1912).

(5) *Rend. Acc. Lincei*, vol. XXI (1912), seduta del 3 marzo.

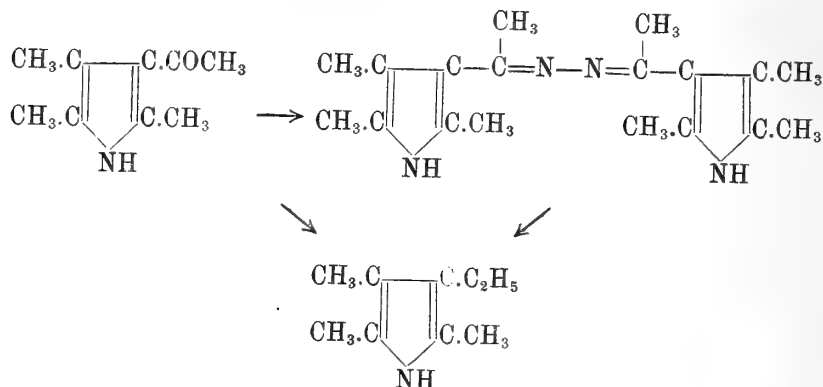
(6) *Id. id.*

(7) Knorr, *Ann. d. chem.*, 236, 296 (1886), *Ber.* 35, 3004 (1902).

Avendo tentato di saponificarlo con potassa alcoolica in tubo chiuso per poterne confrontare la resistenza con gli altri c-acetilderivati del pirrolo, ho potuto notare che tra i prodotti di distillazione al vapor d'acqua se ne separava uno solido che non era l'acetilderivato originario. Da questa e da diverse altre esperienze mi parve di dover concludere che per questa via l'acetile venisse spostato o sostituito coll'etile, e che anche nel caso degli idrazoni <sup>(1)</sup> e delle chetazine <sup>(2)</sup> l'etilato sodico non operasse la riduzione, ma semplicemente la sostituzione predetta.

I fatti che verrò notando mi confermarono in questa ipotesi.

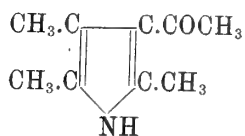
Così ho potuto ottenere tanto dal trimetilacetilpirrolo come dalla corrispondente chetazina, il fillopirrolo.



Questo rende assai più facile la preparazione dei pirroli sostituiti e dimostra che non si richiede la preparazione preventiva degli idrazoni o delle chetazine.

PARTE SPERIMENTALE.

2-4-5-trimetilp-3-acetilpirrolo.



Riducendo col metodo di Knorr <sup>(3)</sup> un miscuglio di parti equimolecolari di isonitrosometiletilchetone e acetilacetone si forma con rendimento quasi quantitativo il 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo.

10 gr. di isonitrosometiletilchetone e 10 gr. di acetilacetone sciolti in 100 gr. di acido acetico al 90 % vengono ridotti con 20 gr. di polvere di zinco. Il prodotto della reazione comincia già a separarsi allo stato cristal-

<sup>(1)</sup> Knorr und Hess, Ber., 44, 2758 (1911).

<sup>(2)</sup> H. Fischer und B., Ber., 44, 3316 (1911).

<sup>(3)</sup> Knorr (loc. cit.).

lino verso la fine dell'operazione. Si completa la reazione scaldando per un quarto d'ora a bagnomaria, dopodichè il liquido viene decantato dallo zinco rimasto inalterato e diluito con tre volumi di acqua. Si ottiene così un abbondante precipitato fioccoso che viene spremuto e lavato con acqua. È poco solubile a freddo in alcool, etere, cloroformio, benzolo, acetone. Cristallizzato dall'alcool assoluto bollente si ottiene in bei prismetti o aghi splendenti incolori. Fonde a 209-210°.

All'analisi ha dato numeri concordanti con la formula  $C_9H_{13}NO$ .

Calcolato per $C_9H_{13}NO$		Trovato
C %	71,52	71,62
H	8,61	8,74
N	9,27	— 9,47 - 9,61

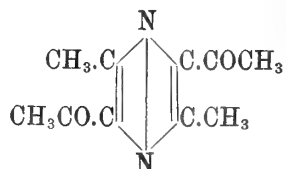
Questo prodotto dà la caratteristica reazione del fuscello di abete; si scioglie in acido cloridrico concentrato, e possiede le proprietà generali degli acetilpirroli.

*Chetazina*. — Scaldando a bagnomaria quantità equimolecolari di trimetilacetilpirrolo e idrato di idrazina al 50 % finchè il miscuglio diviene fluido, e proseguendo poi il riscaldamento per qualche ora a bagno di sabbia, si ottiene una massa semisolida che è costituita da un miscuglio di chetazina, idrazone e prodotto inalterato che possono venir separati utilizzando la diversa solubilità in alcool assoluto in cui la chetazina è quasi insolubile. L'idrazone viene facilmente trasformato in chetazina scaldandolo qualche ora con alcool assoluto.

Operando la reazione in tubo chiuso a 100° si ha un rendimento in chetazina quasi teorico. Cristallizzata dal nitrobenzolo si ottiene in cristallini prismatici che fondono a circa 305°.

Calcolato per $C_{18}H_{26}N_4$		Trovato
N %	18,80	18,83

Se si applica la reazione di Knorr a parti equimolecolari di isonitrosoacetilacetone e metiletilchetone, in luogo del derivato pirrolico, si ottiene la dimetildiacetilpirazina di Wolff<sup>(1)</sup> della composizione  $C_{10}H_{12}N_2O_2$ , che



prende origine dalla condensazione di 2 molecole di amidoacetilacetone.

(<sup>1</sup>) Wolff, Ann. d. chem., 325, 19.

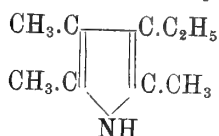
Anche Knorr <sup>(1)</sup> aveva accertato che il metiletilchetone come l'acetone non si prestano bene a questo genere di reazioni.

Questa pirazina cristallizza dall'alcool diluito in aghi giallo solfo e fonde a 99°.

Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Trovato
N % 14,58	14,81

SINTESI DEL FILLOPIRROLO

dal 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo



Gr. 2 di trimetilacetilpirrolo vennero scaldati con 2 gr. di sodio sciolti in 20 cc. di alcool assoluto, in tubo chiuso riempito di azoto, per 14-16 ore alla temperatura di 210-225°. Nell'apertura dei tubi si nota una forte pressione, e i gas che si svolgono hanno l'odore caratteristico degli idrocarburi non saturi e bruciano con fiamma luminosa. Il prodotto della reazione che è costituito da una massa cristallina bianca, per diluizione con acqua separa uno strato oleoso che viene estratto con etere, e dopo eliminazione del solvente sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua. Passa una bella sostanza oleosa quasi incolore che solidifica in parte nella canna del refrigerante. Il distillato ben raffreddato viene filtrato; così si separa la maggior parte del prodotto, che spremuto su carta da filtro e cristallizzato una volta dall'alcool diluito forma delle belle scaglette poco colorate che già in questo stato, fondono a 64-65°. Il prodotto così ottenuto venne lasciato per un'ora su anidride fosforica, poi analizzato.

Calcolato per C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N	Trovato
C % 78,83	78,23
H 10,95	11,05
N 10,22	10,35

*Picrato.* — Gr. 0,5 di fillopirrolo sciolti in 100 cc. di etere umido vennero addizionati di gr. 0,8 circa di acido picrico agitando continuamente per circa un'ora. Mentre l'acido picrico va sciogliendosi si forma il picrato che viene poi filtrato e lavato con poco etere. Cristallizzato una volta dall'alcool si ottiene in prismetti giallo-bruni che fondono a 101-103°. Anche il picrato, come il fillopirrolo, si altera facilmente all'aria.

Calcolato per C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Trovato
N % 15,30	15,49

<sup>(1)</sup> Knorr, Ber. 35, 3008.



FILLOPIRROLO DALLA CHETAZINA DEL 2-4-5-TRIMETIL-3-ACETILPIRROLO.

Gr. 2 di chetazina vennero scaldati con 2 gr. di sodio e 20 cc. di alcool per 14 ore alla temperatura di 200-225°. Nell'aprire i tubi si osservano gli stessi fatti sopraccennati, e la separazione del fillopirrolo viene operata nello stesso modo. Il prodotto appena distillato al vapor d'acqua e spremuto su carta da filtro fonde a 64°. Per l'analisi venne tenuto nel vuoto prima su acido solforico, poi su  $P_2O_5$ .

È identico a quello descritto precedentemente. Tanto questo che il sud-descritto ulteriormente cristallizzati si portano a fondere a 66-67°; però con gravi perdite di prodotto, giacchè si alterano facilmente all'aria.

Calcolato per $C_9H_{15}N$	Trovato
N % 10,22	10,62

Insieme al composto descritto si formano in piccole quantità altri prodotti che studierò in seguito.

Ringrazio il laureando sig. Cesare Bertoni per l'aiuto prestatomi in queste ricerche.

**Chimica.** — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti*<sup>(1)</sup>. Nota III di C. SANDONNINI e P. C. AUREGGI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una serie di Note antecedenti<sup>(2)</sup> furono esposti i risultati dell'analisi termica delle miscele binarie tra cloruri di elementi monovalenti e precisamente di quelle tra i cloruri di litio, sodio, potassio, rubidio, rame (rameoso), argento, tallio (tallosi). Fra queste restano ancora da esporre i risultati ottenuti sperimentando sulle miscele di cloruro di rubidio e cloruro rameoso. Scopo della presente Nota è appunto esporre i risultati dell'esame termico corredati da alcune ricerche per altra via, che si resero necessarie per l'interpretazione esatta del sistema.

Il diagramma di solidificazione risulta abbastanza complicato. Dal punto di solidificazione del cloruro di rubidio puro (716°) la curva di cristallizzazione primaria discende sino a circa 252° e a 51 mol. % di  $CuCl$  ove

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Questi Rendiconti. 20, 1° sem., 457, 758; 2° sem., 588.

notasi un evidente gomito, per discendere ulteriormente sino a circa  $190^{\circ}$  e a 60 mol % di cloruro rameoso ove si nota un nuovo gomito; finalmente la curva di cristallizzazione primaria discende ad un punto eutettico a  $150^{\circ}$  e a 68 mol % di CuCl, per risalire infine direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso puro ( $422^{\circ}$ ).

Le curve di raffreddamento delle miscele da 0 a 51 mol % di CuCl presentano, oltre all'inizio di cristallizzazione, un punto di arresto a temperature variabili da  $232^{\circ}$  a  $260^{\circ}$ , le cui durate non sono esattamente calcolabili, ma sono massime a 30, 33.3, 35 mol % di CuCl. Le curve di raffreddamento delle miscele da 20 a 60 mol % presentano inoltre un nuovo arresto a temperature variabili da  $180^{\circ}$  a  $190^{\circ}$ , il cui massimo di durata sta fra 53 e 60 mol %; quelle delle miscele da 60 a 100 mol % presentano oltre all'inizio di cristallizzazione solamente l'arresto eutettico a  $150^{\circ}$ , che si nota anche a concentrazioni molto inferiori di 60 mol % di CuCl. Inoltre le curve di raffreddamento delle miscele a 20, 30, 33.3, 35.40 presentano un netto punto d'arresto a  $105^{\circ}$ , cosicchè per certe concentrazioni, p. es. 40 mol % di CuCl, la curva di raffreddamento corrispondente presenta, oltre all'inizio di cristallizzazione, altri quattro punti di arresto.

Le temperature di arresto tanto a  $250^{\circ}$  quanto a  $190^{\circ}$  non possono corrispondere che alla formazione di due composti decomponibili per fusione, essendo da escludersi che l'arresto a  $190^{\circ}$  spetti ad una trasformazione allo stato solido del composto che si forma a  $250^{\circ}$ , per il fatto che mentre per quest'ultimo le durate di arresto sono massime per miscele da 20 a 40 mol % di CuCl, per il punto di arresto a  $190^{\circ}$  sono massime tra il 40 e 60 mol % di CuCl. L'arresto a  $105^{\circ}$  che si nota nelle curve di raffreddamento di alcune miscele (la miscela eutettica ha la sua temperatura di solidificazione a  $150^{\circ}$ ) spetta certamente ad una trasformazione allo stato solido del composto che ha la sua temperatura di formazione a  $250^{\circ}$ , essendochè già per miscele a 50 mol % di CuCl detto arresto non è più visibile.

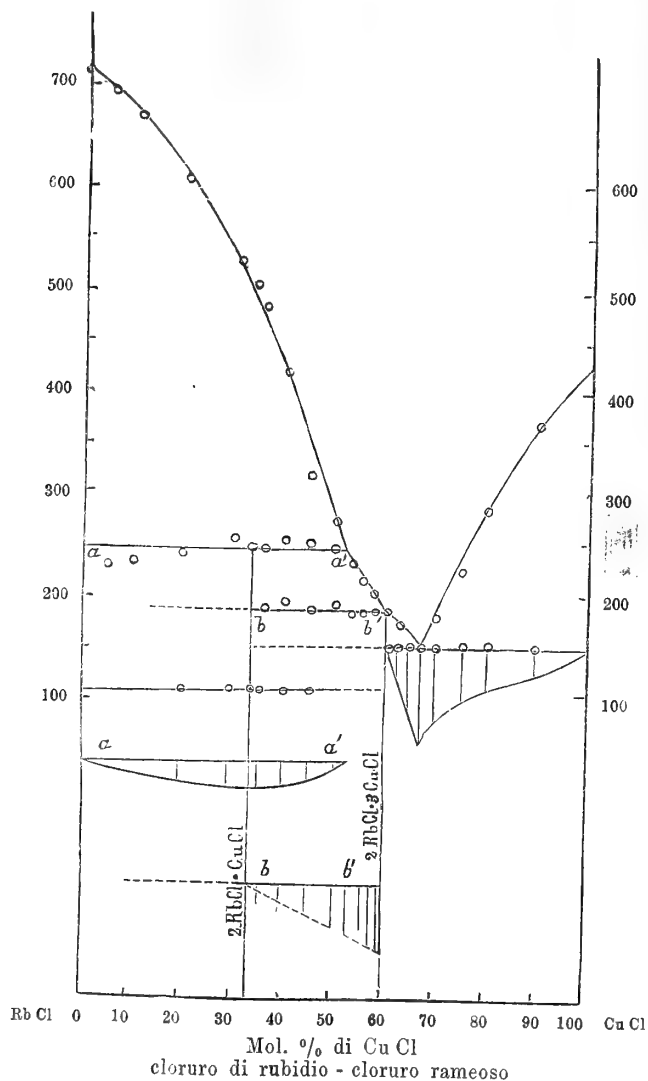
TABELLA.

Molecole % di Cu Cl	Temperature di cristallizza- zione primaria	Primo arresto	Durate in secondi	Secondo arresto	Durate in secondi	Arresto eutettico	Durate in secondi	Temperatura di trasforma- zione 2RbCl · CuCl
0	716°	—	—	—	—	—	—	—
5	694	232°	—	—	—	—	—	—
10	668	237	—	—	—	—	—	—
20	605	243	50''	192°	—	—	—	106°
30	527	255	80	183	50''	—	—	105
33.8	485	250	80	190	80	148°	—	105
35	470	250	80	186	60	—	—	104
40	412	260	40	192	90	150	—	105
45	300	250	60	185	110	—	—	104
50	274	248	20	190	170	—	—	—
53	220	—	—	180	120	150	—	—
55	210	—	—	183	160	—	—	—
58	200	—	—	180	250	148	—	—
60	180	—	—	180	250	147	80''	—
63	172	—	—	—	—	150	100	—
65	?	—	—	—	—	149	250	—
68	eutettico	—	—	—	—	150	380	—
70	180	—	—	—	—	148	250	—
75	210	—	—	—	—	150	200	—
80	278	—	—	—	—	150	160	—
90	370	—	—	—	—	145	100	—
100	422	—	—	—	—	—	—	—

In quanto poi alla composizione esatta dei due composti che si formano, sono da farsi alcune considerazioni. Un calcolo esatto delle durate dei loro punti di arresto non è possibile per la difficoltà di avere letture esatte; nè lo scomparire dell'arresto eutettico può essere di schiarimento, nè da esso si può dedurre alcuna conclusione, per il fatto che l'arresto stesso a volte apparisce a concentrazioni elevatissime in cloruro di rubidio, certamente di molto superiori a quella che gli spetterebbe, per il noto caso anomalo studiato da Tamman<sup>(1)</sup>, nel quale la reazione che dà origine al composto non avviene completamente, e la parte di miscela ancor fusa cristallizza alla temperatura eutettica.

(<sup>1</sup>) Zeit. f. an. Ch., 45, 24 (1905).

Nel diagramma per semplificazione le durate degli arresti a 250° e a 190° sono state portate in segmenti proporzionali ai tempi e perpendicolari alle orizzontali  $a a'$ , e  $b b'$ . Non sono riportate le durate d'arresto a 105° e di questo son segnati con circoletto solo i punti di durata massima e questi riuniti con una retta continua; con tratteggiata per quelle concentrazioni alle quali si ha brevissima durata o l'arresto non appare addirittura. Con linea tratteggiata sono pure riuniti i punti che appariscono anormalmente, dato che ai composti che si formano spetti la composizione che verrà in seguito stabilita.



Per analogia cogli altri composti già noti, che i cloruri dei metalli alcalini del gruppo del potassio danno col cloruro rameoso, non si può trarre

alcuna deduzione, essendo che mentre per il cloruro di potassio ne è noto uno solo ( $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$ ) trovato da soluzione acquosa dei componenti da Mitscherlich (1) e confermato per via termica da uno di noi (2), da Poma e Gabbi (3) e da De Cesaris (4); per il cloruro di cesio ne furono trovati, benchè solamente per via umida, due, ma diversi entrambi da quello del cloruro potassico e cioè  $3\text{CsCl} \cdot 2\text{CuCl}$  e  $\text{CsCl} \cdot 2\text{CuCl}$  (5).

Poichè pel sistema  $\text{KCl} - \text{CuCl}$  si era avuto buon accordo fra i risultati dell'analisi termica e quelli della preparazione da soluzioni, noi abbiamo voluto seguire quest'ultimo metodo anche pel presente sistema.

Il modo di preparazione da noi seguito è simile a quello usato da Wells (loco cit.) per i composti tra cloruro di cesio e cloruro rameoso. Ad una soluzione di cloruro di rubidio, acida per acido cloridrico venne aggiunto cloruro rameoso e rame metallico per impedire il passaggio a sale rameico. Se la soluzione contiene eccesso di cloruro di rubidio, dopo completa dissoluzione del cloruro rameoso a caldo, per raffreddamento dei bianchissimi aghi, lunghi talvolta qualche centimetro. Fuori dell'acqua madre ed in presenza di umidità, questi cristalli divengono giallicci e poi assumono una tinta nettamente verde; l'acqua li decompone dando un residuo polverulento di cloruro rameoso. Tuttavia estratti dall'acqua madre e rapidamente asciugati tra carta assorbente, essi sono perfettamente stabili. La loro formazione è legata da limiti molto larghi di concentrazione della soluzione in cloruro di rubidio.

Analizzati tre campioni separatamente preparati, essi diedero i seguenti risultati:

	Trovato			Calcolato per $2\text{RbCl} \cdot \text{CuCl}$
	I	II	III	
Cu % . . . . .	18.65	18.54	18.59	18.65
Rb . . . . .	—	50.15	49.85	50.14
Cl . . . . .	—	31.4	—	31.21
				100.00

Le percentuali trovate corrispondono perfettamente a quelle calcolate per  $2\text{RbCl} \cdot \text{CuCl}$ ; dai risultati ottenuti si vede chiaramente che il composto cristallizza senza acqua di cristallizzazione.

Se la concentrazione della soluzione è assai forte in cloruro rameoso, questo si deposita per primo in cristallini duri e bianchi, ma aumentando

(1) Ann. de Chim. et Phys., 72, 384 (1830).

(2) Rendiconti Acc. Lincei, 20, 1° semestre, 457 (1911).

(3) Id., ibid., 464 (1911).

(4) Id., ibid., 597 (1911).

(5) Wells-Zeitschr. f. an. Ch., 5, 304 (1894).

la concentrazione in cloruro di rubidio si ottengono scagliette grigiastre decomponibilissime, i cui limiti di deposizione sono abbastanza ristretti, e che sottoposte all'analisi diedero i seguenti risultati:

	Trovato			Calcolato per 2 Rb Cl · 3 Cu Cl
	I	II	III	
Cu % . . . . .	35.60	35.70	35.22	35.39
Rb . . . . .	—	31.25	32.10	31.71
Cl . . . . .	—	32.78	—	32.90
				100.00

Come si vede anche in questo caso il composto cristallizza senz'acqua di cristallizzazione; la sua composizione è  $2 \text{Rb Cl} \cdot 3 \text{Cu Cl}$ . Di questo tipo è noto un composto tra cloruro ammonico e cloruro rameoso  $2 \text{NH}_4 \text{Cl} \cdot 3 \text{Cu Cl}$  (1).

Ammettendo ora che tali composti si formino anche per fusione dei componenti e riportando nel diagramma di solidificazione queste percentuali, l'arresto a  $250^\circ$  spetterebbe al composto  $2 \text{Rb Cl} \cdot \text{Cu Cl}$  analogo al composto  $2 \text{KCl} \cdot \text{Cu Cl}$ , quello a  $190^\circ$  al composto  $2 \text{Rb Cl} \cdot 3 \text{Cu Cl}$ , che viene così ad essere un composto decomponibile alla fusione, la cui temperatura di decomposizione coincide col massimo che gli spetterebbe, e finalmente l'arresto a  $105^\circ$  si deve ad una trasformazione allo stato solido del composto  $2 \text{Rb Cl} \cdot \text{Cu Cl}$ .

Come si può chiaramente vedere dal diagramma e dalla tabella, oltre che l'arresto eutettico anche l'arresto dovuto alla formazione di  $2 \text{Rb Cl} \cdot 3 \text{Cu Cl}$  appare a concentrazioni di molto superiori in cloruro di rubidio di quella del primo composto, rendendo così impossibile l'interpretazione esatta del diagramma.

La formazione del composto  $2 \text{KCl} \cdot \text{Cu Cl}$  tanto da soluzioni acquose quanto per fusione dei componenti rende lecita la deduzione che anche questi composti tra il cloruro di rubidio e il cloruro rameoso si comportino allo stesso modo, e che cioè la composizione dei composti che si formano da soluzione sia la stessa di quelli formantisi per fusione.

Come ho già fatto rilevare in una Nota (2) riassuntiva pare dai risultati ora esposti che la tendenza a dare complessi col cloruro rameoso, aumenti col crescere del peso atomico dei metalli alcalini. Io avevo perciò deciso di sperimentare col cloruro di cesio, anche perchè, come fu già detto, complessi tra questo sale ed il cloruro rameoso erano già noti e studiati per via umida. Non mi fu finora possibile attuare questo proposito perchè da nessuna delle principali case di prodotti chimici ci riuscì di procurarci la quantità necessaria di questo prodotto.

(1) Wells e Hulburt, Z. f. an. Ch., 10, 157 (1895).

(2) Questi Rendiconti, 20, 2° semestre, 503 (1911).

Chimica. — *Sulla presenza dell'acido cianidrico libero nelle piante.* Nota II di C. RAVENNA e V. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Il sistema  $Sb_2S_3-SnS$ .* Nota di N. PARRAVANO e P. DE CESARIS, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica terrestre. — *Misure della temperatura della lava fluente dell'Etna* (1). Nota di GIOVANNI PLATANIA, presentata dal Socio A. RICCÒ.

La determinazione della temperatura della lava fluente è uno dei più importanti problemi riguardanti lo studio fisico dei vulcani.

Eppure le misure dirette di essa sono notevolmente scarse: in occasione di eruzioni etnee, oltre alle determinazioni — poco sicure — eseguite per mezzo della fusione dei metalli, sono stati adoperati il metodo calorimetrico (Bartoli, 1891) e quello di un pirometro fotometrico ad assorbimento (Odone, 1910).

Il prof. G. P. Grimaldi, direttore dell'Istituto Fisico dell'Università di Catania, aveva ritirato, nel dicembre 1910, un pirometro a radiazione di Féry (2) (N.° T. 341, G. 362) della *Cambridge Scientific Instrument Company*. Avendolo egli messo gentilmente a mia disposizione, pensai di utilizzarlo per determinare la temperatura superficiale della lava fluente nell'eruzione etnea, cominciata il 10 settembre dello scorso anno 1911.

Per diverse circostanze, non potei peraltro recarmi sul posto prima del 17 settembre, e il vento violentissimo del 18-19 mi costrinse a rimanere inoperoso, coi miei compagni, in una casina di campagna nel fianco NE del vulcano, aspettando un tempo meno sfavorevole.

Finalmente il 20 settembre potemmo incamminarci, e visitammo dapprima i crateri più elevati, e poi la lunga serie di piccoli crateri fino alle adiacenze di M. Rosso. Poichè non si udiva alcun boato, e regnava una

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

(2) Féry Ch., *Télescope pyrométrique*. Journ. de Physique, (4) III, 1904, pag. 701.

grande calma, e solo da uno dei crateri più elevati venivan fuori colonne di cenere, così dapprima si credeva che fosse cessata l'emissione di lava fluente. Ma in vicinanza di M. Rosso notammo che era ancora attiva una corrente di lava proveniente dalla più bassa bocca di questa fila di crateri. Collocammo l'apparecchio in un posto che ci sembrò opportuno, sopra una corrente di lava già raffreddata, a circa 15 metri dalla sponda della colata, a 80 metri dalla bocca. La lava si vedeva fluire silenziosa, con velocità moderata, che nella parte centrale della colata fu valutata di circa mezzo metro al secondo. La larghezza del fiume di lava, in quel posto, fu stimata di 6 m., e l'inclinazione del 10 %. La superficie della lava fluente era convessa, con una saetta di incurvamento di circa mezzo metro.

Intanto sopravvenne la sera e si eseguirono le misure: il prof. G. Trovato-Castorina, dottore in fisica, faceva le letture al galvanometro e ne dettava i valori a mio nipote Franco e il sig. Giuseppe Di Mauro, aiuto meccanico dell'Istituto fisico, aveva cura del galvanometro, collocato sulla cassetta da viaggio, badando che rimanesse convenientemente sospeso, poichè la corrente di lava, superficialmente raffreddata, sulla quale ci trovavamo, aveva un lento moto di deriva.

La superficie della lava fluente era mazzata da scorie, nereggianti sul fondo rosso-arancione del magma. Io badavo a rivolgere l'apparecchio in modo da ottenere nel campo del telescopio l'immagine di una macchia rossa, evitando le scorie nere o anche meno incandescenti, e a seguire nel suo corso tale macchia. Ciò riusciva malagevole, e l'ago del galvanometro ritornava di frequente verso zero. In questa prima serie di letture si ottennero cifre relativamente basse: intorno a 560°, 640°, 660°, 680°, 770°. Questi non erano valori della temperatura superficiale della lava rossa fluente, perchè a quella distanza non riusciva facile evitare che le scorie fossero nel campo. Potevano considerarsi come valori della temperatura media della porzione di superficie di lava e di scorie compresa nel campo dello strumento. La temperatura era più o meno elevata secondo la maggiore o minore estensione di lava rosseggiante rispetto a quella coperta da scorie (<sup>1</sup>).

Avvicinammo perciò lo strumento a soli 4 metri dal margine della colata, riuscendo in questo modo a comprendere nel campo larghe chiazze di rosso. Si ottenne così: 795°, 814°, 825°.

Intanto si vide discendere, trascinato dalla lava, un enorme blocco, che aveva un lento moto di rotolamento. Attesi che esso fosse trascorso alquanto a valle, affinché si scorgesse una parte più estesa della superficie posteriore incandescente, la quale presentava un color rosso più chiaro. Ottenni allora

(<sup>1</sup>) Il Daly (Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences, XLVII, 3, 1911, pag. 73) da misure eseguite con un pirometro di Féry nel 1909, stimò che le scorie (*scum*) non incandescenti del lago di lava del Kilauea avessero una temperatura media di 450° C.



940°, e poi, dopo alcuni secondi, 924°, forse anche perchè il moto del blocco e il suo allontanamento impedivano che la parte più viva rimanesse tutta nel campo.

La massima temperatura ottenuta, nelle condizioni descritte, fu dunque 940°, valore che, al pari dei precedenti, deve ritenersi come limite inferiore, sia per l'assorbimento prodotto dai fumi eruttivi, emessi dalla lava, sia perchè il radio-pirometro di Féry — basato sulla legge di Stefan-Bartoli, riguardante il raggiamiento integrale di un corpo affatto nero — dà la così detta temperatura nera.

La prima causa di errore doveva essere piccola, perchè i fumi erano, in quella sera, molto radi.

Rispetto al divario fra la temperatura effettiva della lava fluente e la temperatura nera indicata dal pirometro, non si possiedono dati sperimentali sicuri.

Il pirometro era stato campionato dalla stessa Casa costruttrice nel dicembre 1910, e poi, nel dubbio che le esalazioni vulcaniche avessero potuto produrre delle modificazioni, fu mandato, dopo le misure, alla medesima Casa per un nuovo campionamento. Da questo risultò che lo specchio dorato non aveva subito modificazioni apprezzabili e che le variazioni delle indicazioni non superavano l'1%. Alle letture della seconda serie, eseguite a minore distanza dalla lava, ho applicato le correzioni date da questo secondo campionamento.

Importa pure notare che in quel giorno i fenomeni eruttivi erano nel periodo finale, e che l'emissione di lava, da quella bocca, dopo qualche giorno cessò interamente: il 24 settembre le bocche eruttive non più emettevano lava.

Il prof. Bartoli — del quale ebbi la fortuna di essere allievo — adoperò, come ho accennato, il metodo calorimetrico, con l'abilità di valente sperimentatore da tutti riconosciuta. Nell'eruzione etnea del 1892, durata quasi sei mesi (9 luglio - 30 dicembre), egli potè avvicinarsi a circa 2 metri da una corrente di lava: in agosto eseguì 15 determinazioni (1), non lontano dalla sorgente, a un metro di profondità, e i valori più elevati furono 1060°, 990°, 980°, 870°. Circa un mese dopo (2) fu in grado di compiere, nello stesso posto, una seconda serie di misure, ottenendo 1086°, 1038°, 1005°, 997°, 992°, 987°, 982°, 978°, 976°.

È da notare che diversi autori, nel riportare queste determinazioni del Bartoli, tralasciano i valori della seconda serie, e citano, come massima temperatura, il valore di 1060°. D'altra parte non è esatto parlare di temperature massime, poichè, essendo uguali, per ciascuna serie, le condizioni delle misure, deve darsi, ad ognuno dei valori pubblicati dal Bartoli, lo stesso peso. Si ottengono perciò le temperature medie  $T$  seguenti:

$$\begin{array}{ll} \text{per la 1}^{\text{a}} \text{ serie} & T = 1000^{\circ} \pm 14^{\circ} \\ \text{ " " 2}^{\text{a}} \text{ " } & T = 1003^{\circ} \pm 7^{\circ} \end{array}$$

(1) Bartoli A., Boll. mens. Soc. meteor. ital. (2) XII, 1892.

(2) Bartoli A., Rend. R. Ist. Lombardo di sc. e lett. (2) XXIX, 1895.

con una soddisfacente precisione, tanto più se si considerano le difficoltà sperimentali da superare e le molteplici cause di errore da evitare, tali che lo indussero a rigettare, nella 1ª serie, i valori meno elevati.

Due chilometri più in basso dalla sorgente, con lo stesso metodo, operando perciò sulla lava fluente, egli ottenne  $T = 815^{\circ} \pm 18^{\circ}$ .

Il dott. Oddone, studiando l'eruzione etnea del 1910 <sup>(1)</sup>, non ottenne buoni risultati dall'uso dei coni fusibili di Seger; adoperò poi un semplice pirometro fotometrico a cuneo assorbente, scegliendo, per il confronto, le temperature di fusione della ghisa e dell'acciaio, « corpi che allo stato fluido - egli dice - danno pur essi uno spettro continuo non dissimile da quello delle lave ». Questo metodo gli diede valori elevati: alle bocche, alle pseudo-bocche e nella parte centrale delle colate, dove la lava splendeva di color bianco, la temperatura superficiale sarebbe stata circa  $1200^{\circ}$ ; per la lava di color oro zecchino, circa  $1150$ ; per quella che mostrava un color rosso aranciato,  $1050$ ; e per la lava rappresa di color rosso nascente,  $< 1000$ .

Le numerose ricerche di A. Brun <sup>(2)</sup>, eseguite in laboratorio, intorno alla temperatura di esplosione e alla temperatura di fusione delle lave, sono molto importanti; ma le determinazioni di temperature di lava fluente, da lui fatte *in situ*, a stima, fondandosi sull'intensità di radiazione visibile delle lave incandescenti, in diversi vulcani, non offrono la sicurezza delle misure strumentali.

Non è opportuno confrontare e discutere i risultati delle misure fatte dal Bartoli, dall'Oddone e da me, essendo molto diversi i metodi e le condizioni di esperimento. Occorrono ancora molte altre determinazioni, eseguite sistematicamente.

Peraltro, il risultato da me ottenuto, sperimentando con una lava emessa nel periodo finale dell'eruzione, non è senza importanza. Esso mostra altresì che il radio-pirometro di Féry è un apparecchio pratico e di maneggio relativamente facile. In condizioni favorevoli, quando le correnti di lava siano libere da scorie superficiali, o quando formino cascate, o quando sia possibile — il che non avviene molto di rado — avvicinarsi alle bocche di emissione, si possono ottenere valori che, in ogni caso, è importante conoscere; e si potrà raggiungere una grande precisione quando si faranno determinazioni del grado di nerezza della lava, ad alta temperatura. Sarà utile poi il confronto tra la temperatura superficiale della lava fluente nella parte centrale, più veloce, della colata, con quella delle parti laterali e con quella che in circostanze favorevoli si può ottenere immergendo, presso il margine del fiume lavico, un pirometro termo-elettrico.

<sup>(1)</sup> Oddone E., Boll. Soc. Sismol. Ital., XIV, 1910.

<sup>(2)</sup> Brun A., *Recherches sur l'exhalation volcanique*. Genève-Paris, 1911.

Talassografia. — *Dove si sviluppano le Globigerine?* <sup>(1)</sup>.  
Nota di RAFFAELE ISSEL, presentata dal Socio B. GRASSI.

Chi ha seguito i recenti progressi della biologia marina avrà notato come non solamente organismi di rara e difficile cattura siano ancora poco noti per quanto riguarda il modo di esistenza nelle varie fasi del ciclo vitale, ma come incertezze non meno gravi regnino talvolta intorno alla vita di specie volgarissime e largamente diffuse. Tale è appunto il caso dei foraminiferi appartenenti al gen. *Globigerina* D'Orb. .

Le globigerine attualmente viventi si possono raggruppare in un certo numero di specie, non sempre ben definite; il Brady <sup>(2)</sup>, nella sua monografia del « Challenger », ne descrive 14. Solo per una globigerina si sono conseguiti dati ecologici sicuri; alludo alla *Gl. pachyderma* (Ehrb.), piccola specie vivente nei mari Artici, alla quale gli autori più recenti, come il Rhumbler <sup>(3)</sup>, attribuiscono una esistenza bentonica in tutte le fasi della vita. Parecchie altre globigerine galleggiano in balia delle onde e vengono recate a bordo viventi dalla rete pelagica, ragione per cui sono da tutti citate come organismi caratteristici del plancton.

Ora, una quistione che interessa talassografi, zoologi e paleontologi, si può riassumere in poche parole, come segue:

I piccoli gusci calcarei di globigerine che si accumulano in quantità stragrande sul fondo del mare, contribuendo potentemente alla formazione dei depositi di alto fondo, sono spoglie d'individui pelagici, oppure provengono, almeno in parte, da individui la cui esistenza trascorre per intero, o in qualche fase soltanto, sul fondo marino?

Non ostante il rinnovarsi frequente delle indagini talassografiche, la quistione si trova oggi allo stesso punto al quale l'ha lasciata il Brady or fa un quarto di secolo.

Io ho avuto la fortuna di poterla in parte risolvere, e di risolverla proprio per la *Globigerina bulloides* D'Orb., che è la più diffusa specie del genere, e forse, in tutto il regno animale, una di quelle rappresentata dal numero più ingente di individui, poichè non solo si trova nel plancton di tutti i mari, ma vive indifferentemente alle più diverse profondità. Per

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel laboratorio di Anatomia comparata della R. Università di Genova.

<sup>(2)</sup> Brady H. B., *Report on the « Foraminifera »*. Challenger's Reports, Zoology, vol. IX, 1884.

<sup>(3)</sup> Rhumbler L., *Die Foraminiferen (Thalamophoren) der Plankton-Expedition*. Erg. d. Plankton-Expedition, Bd. 3, an. 1909.

quanto concerne in modo speciale il nostro Mediterraneo, il Lo Bianco <sup>(1)</sup> l'ha osservata in tutte le pesche planctoniche, partendo da una profondità corrispondente a 50 m. di cavo e giungendo sino a quella corrispondente a 1200 (600 m. circa di profondità): e la colloca quindi nel novero di quegli organismi ch'egli denomina « panteplanctonici ».

A più riprese ho studiato, dal punto di vista bionomico, la piccola fauna che si sviluppa in estate lungo la costa di Portofino (Liguria) e cerca rifugio nel feltro epifitico delle foglie di *Posidonia*, foglie che, grazie a condizioni fisiche particolari, galleggiano coi loro apici alla superficie dell'acqua durante la bassa marea <sup>(2)</sup>. Nel corso di queste ricerche mi sono sempre imbattuto in stadî giovanissimi, viventi e vivacemente pigmentati, di una *Globigerina* che il prof. A. Silvestri del R. Liceo di Spoleto, valente specialista per la sistematica dei foraminiferi, ebbe la cortesia di determinarmi come *Gl. bulloides* D'Orb. Queste globigerine sono diffuse in tutti i campi di *Posidonia* esplorati a Portofino, sebbene non molto abbondanti sino a pochi decimetri sotto al livello delle acque magre; scendendo più in basso, ne ho trovato qualche individuo, attaccato alle foglie, sino a 3-4 m. di fondo; nessuno a profondità superiore.

*È quindi ben certo che stadî giovanili di « Globigerina bulloides » vivono normalmente in ambiente bentonico e litorale per eccellenza.*

Con ciò non voglio escludere che le globigerine possano svilupparsi nel primo periodo della loro vita, anche in condizioni diverse da quelle osservate. E neppure sono in grado di stabilire se gli individui veduti appartengano ad una peculiare varietà di *Globigerina bulloides* che vive nel bentos anche allo stato adulto, oppure se, giunti ad un certo punto, assumano i caratteri e le abitudini ben noti della forma planctonica. Il non aver mai incontrato nelle mie ricerche individui di lunghezza superiore a 40  $\mu$ , mentre altri foraminiferi che accompagnano la *Gl. bulloides* raggiungono almeno il minimo di statura indicato dagli autori, mi farebbe credere la seconda ipotesi più probabile della prima.

Intanto il fatto fondamentale, sebbene non indagato in tutte le sue conseguenze, mi pareva per sè stesso tanto importante, da meritare un'apposita Nota.

<sup>(1)</sup> Lo Bianco S., *Le pesche abissali eseguite da F. A. Krupp col yacht Puritan nelle adiacenze di Capri ed in altre località del Mediterraneo*. Mitth. Zoolog. Station Neapel, Bd. 16, an. 1903.

<sup>(2)</sup> Un lavoro *in extenso* sopra questo argomento verrà pubblicato fra non molto, negli *Zoologische Jahrbücher*, Abth. f. Systematik und Biologie.

**Patologia vegetale. — Formazione e significato fisiologico dei cordoni endocellulari nelle viti affette da arricciamento.**  
Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

In una Nota precedente <sup>(1)</sup> ho brevemente esposto come nelle viti colpite da rachitismo progressivo, conosciuto col nome di *court-noué* o di *roncet*, sia costante la formazione di particolari cordoni solidi, endocellulari, della stessa natura della membrana delle cellule che essi attraversano <sup>(2)</sup>.

Questi cordoni sono completamente simili a quelli già scoperti nelle Conifere da Sanio e in altre piante legnose da Kny, Müller, Raatz. La rarità e l'incostanza con le quali si presentano queste strane appendici della membrana le hanno già fatte considerare come anomalie dovute probabilmente a una causa patogena. È la prima volta però che in una stessa pianta si può stabilire nettamente una stretta correlazione fra la formazione di cordoni endocellulari e un manifesto stato di malattia. Sino alla pubblicazione della mia Nota precedente non erano conosciute tali anomalie che nei tessuti secondari, non potendosi ritenerle omologhe a quei cordoni descritti da Leitgeb <sup>(3)</sup> nell'epidermide del perigonio di *Galtonia candicans*. Nella corteccia e nel legno i cordoni attraversano un numero più o meno grande di cellule di serie radiali corrispondenti, una prova che in generale i cordoni sono originati nelle iniziali del cambio, le quali li trasmettono alle cellule figlie tanto dal lato del legno che da quello della corteccia. Mai i cordoni, che sono in continuità in due o più cellule contigue della stessa serie, vengono formati indipendentemente gli uni dagli altri.

Raatz si è valso appunto di queste anomalie e del loro modo di trasmissione di cellula in cellula per studiare il comportarsi delle cellule cambiali nella loro attività di divisione.

Alcuni risultati delle mie ricerche, che si riferiscono a un tale argomento, saranno descritti e discussi nella Memoria definitiva.

*Processo di formazione dei cordoni nel cambio.* — Müller <sup>(4)</sup> ha espresso la convinzione che i cordoni endocellulari si formino da pieghe delle

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, vol. XX, serie 5<sup>a</sup>, secondo semestre, pag. 155.

<sup>(2)</sup> Questo carattere mi ha permesso di confermare l'opinione, già espressa da molti, identificando con tutta sicurezza il vecchio *arricciamento* delle nostre viti col *court-noué* delle viti americane; è per questa ragione che da ora in poi si potrà chiamare con nome italiano una malattia sin qui indicata con denominazioni esotiche, nella credenza che essa non fosse identica alla forma di rachitismo già nota presso di noi.

<sup>(3)</sup> Mitth. Bot. Inst. Graz, I, 1887.

<sup>(4)</sup> Ber. d. d. Bot. Ges., VIII, 1890.

pareti radiali delle cellule del cambio. Queste pieghe sarebbero in parte riassorbite e ne resterebbe solo la porzione estrema, che a guisa di un ponte unirebbe le due pareti tangenziali attraversando la cavità cellulare in direzione radiale.

Müller esclude che si tratti di una trasformazione in cellulosa di un preliminare cordone di plasma che si formerebbe nell'iniziale; come pure esclude che i cordoni si possano considerare come una parete trasversa fenestrata, in cui la perforazione sia straordinariamente esagerata. Raatz <sup>(1)</sup> ha dimostrato come la spiegazione data da Müller non sia accettabile ed ha cercato di sostituirla con un'altra, desunta da numerosissime ed accurate ricerche. Secondo Raatz i cordoni endocellulari sono equivalenti, geneticamente, alle saldature che, per collabescenza, avvengono fra le pareti tangenziali di una stessa cellula cambiale ed equivalgono anche ai tramezzi parziali. I cordoni, durante l'accrecimento della cellula, deriverebbero da un accumulo di cellulosa, la cui formazione nel plasma, *per un processo ancora sconosciuto*, sarebbe determinata dal contatto stesso delle pareti tangenziali.

Il materiale, che mi ha servito per studiare il modo di formazione dei cordoni nel cambio delle viti affette da arricciamento, venne raccolto in maggio e fissato con liquido di Kleinemberg modificato, e liquido di Fleming. Le sezioni radiali, tangenziali e trasverse, eseguite al microtomo, furono colorite col metodo di Heidenhain e safranina o fucsina, ora basica ora acida. Le sezioni longitudinali radiali sono le più dimostrative per mostrare il processo di formazione di cordoni.

Le cellule della zona mediana del cambio <sup>(2)</sup> presentano grossi nuclei con granuli di cromatina fortemente colorabili, e un nucleolo che fissa quasi costantemente la fucsina basica. In quelle cellule che sono vicine ad altre, le quali hanno già dato origine a uno o più cordoni, si osservano delle massule, della grandezza circa del nucleolo, alcune volte anche più grandi, vacuolate, colorantisi in grigio bluastro con l'ematosilina ferrica.

Alcune volte sono a contatto col nucleo, altre volte aderenti allo strato parietale del citoplasma o nel mezzo di questo (cfr. la figura qui unita).

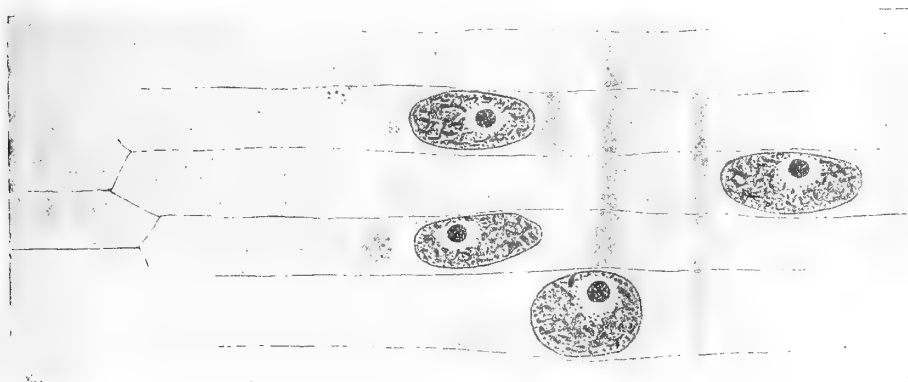
Le masse più grandi sembrano risultare dall'aggregarsi e dal fondersi insieme di più corpuscoli da prima isolati nel trofoplasma. Queste massule grigie, che chiamo *corpi d'escrezione*, non hanno niente a che fare con i corpuscoli nucleolari extranucleari descritti in alcuni casi, nè con plastidi, nè aggregati di condriosomi; esse rappresentano i primordî dei cordoni endocellulari. Questi ultimi, infatti, all'inizio sono costituiti esclusivamente dalla riunione di tali corpi d'escrezione in agglomerati più o meno compatti e

<sup>(1)</sup> Jahr. für wiss. Bot. XXIII, 1892.

<sup>(2)</sup> Nei primi periodi della sua attività il cambio nelle viti da me esaminate è un *etagecambium* nel senso di Schoute (Verk. k. Acad. Wet. Amsterdam, 1902).

irregolari che finiscono per saldarsi allo strato parietale del citoplasma. È solo dopo che è avvenuta la divisione cellulare che si osserva una saldatura del cordone rudimentale con le pareti tangenziali. Io non posso escludere però che una fusione dei corpi d'escrezione con queste ultime possa anche avvenire nella cellula allo stato di riposo quando l'agglomerato iniziale raggiunge in lunghezza il diametro trasverso della cellula o quando le pareti tangenziali, per un incurvamento, si avvicinano fra loro sino a toccare il corpo di escrezione.

In questi casi, senza dubbio, lo strato parietale del protoplasma deve partecipare al processo di saldatura, interrompendosi al punto di contatto e ricostituendosi intorno all'agglomerato d'unione interposto fra le due pareti, il quale, in seguito, resta rivestito di un sottile strato cellulosico che è in continuità con la lamella interna delle pareti tangenziali.



Generalmente però i cordoni si formano in vicinanza del nucleo dove la cellula presenta la maggiore distanza fra le pareti tangenziali e dove quindi non possono avvenire contatti fra queste ultime. Spesso si vedono briglie cinoplasmiche che collegano il nucleo al cordone in formazione, quando ancora è costituito da una sostanza vacuolata di forma irregolare.

Non ho mai osservato il differenziarsi di un cordone protoplasmatico e la sua graduale trasformazione in cordone cellulosico secondo un processo che è già stato osservato in altri casi di formazioni endocellulari della stessa natura della parete. Il primo abbozzo di un cordone si allunga, per stiramento, con l'accrescimento della cellula, e nella divisione viene tagliato dal nuovo setto, continuandosi così nella cellula figlia. È nel costituirsi della nuova membrana, nel succedersi delle divisioni, che il cordone iniziale viene a far parte delle pareti cellulari come una semplice appendice, giacchè l'agglomerato primitivo è ormai completamente isolato dal protoplasto per mezzo di un sottilissimo strato di cellulosa. Da questo momento la sostanza del cordone è paragonabile alla lamella mediana di una membrana; lo strato parietale

del citoplasma iniziando la secrezione di un rivestimento cellulosico pone quest'ultimo in continuità con la lamella interna delle pareti tangenziali, in tal modo la nuova appendice di queste subirà lo stesso loro differenziamento negli ulteriori stadi definitivi della cellula.

Nella formazione dei cordoni endocellulari si ha dunque dapprima un processo di secrezione in seno al trofoplasma, seguito da un incapsulamento del secreto per mezzo di un rivestimento secondario di cellulosa che è in continuità con la membrana cellulare.

Non si tratta dunque della formazione di un'appendice della membrana che si possa riguardare come un *geformtes Sekret* nel senso di Biedermann<sup>(1)</sup>, ma piuttosto di un processo paragonabile a quello che si verifica in alcuni casi di cellule invase da parassiti che vengono isolati dal protoplasto vivente, mediante un involucro di cellulosa<sup>(2)</sup>.

Il modo di trasmissione, del tutto passivo, dei cordoni da cellula a cellula è paragonabile a quello per cui gl'*ifoidi* dei tubercoli radicali delle Leguminose si diffondono nel parenchima a batteroidi. Il contenuto degli ifoidi appartiene al simbiote batterico, mentre l'involucro cellulosico è una secrezione della cellula ospite ed è in continuità con la parete ordinaria. Gl'*ifoidi* si propagano per mezzo della proliferazione stessa delle cellule, nelle quali sono contenuti, come semplici appendici delle pareti; allo stesso modo cioè dei cordoni endocellulari nella proliferazione del cambio.

Allo stato attuale delle mie ricerche considero i *corpi d'escrezione* come della sostanza pectica della natura delle gomme, molto affine a quelle sostanze che in massima parte costituiscono le pareti cellulari appena formate. Probabilmente si tratta di un prodotto di scissione di composti albuminoidi del trofoplasma sotto l'azione di uno stimolo patologico; un processo paragonabile alla gommosi di origine esclusivamente endoplasmica come Tschirch<sup>(3)</sup> ha osservato in alcune piante in seguito a ferite. Data la natura embrionale delle cellule nelle quali avviene questa secrezione, essa riveste dei caratteri tutt'affatto particolari dei quali il più saliente è la formazione dei cordoni endocellulari.

Questa mia spiegazione solo apparentemente può sembrare in aperto contrasto con quella data da Raatz. In realtà si tratta di una più esatta interpretazione di alcuni fatti e di un contributo di nuove osservazioni che vengono a sostituire un'ipotesi nella concezione del botanico tedesco. Secondo Raatz sono i contatti delle pareti tangenziali che determinano una saldatura di quest'ultime, immaginando che il contatto stesso provochi una elaborazione

(<sup>1</sup>) Verworn's Zeitschr. f. allg. Physiol., II, 1902.

(<sup>2</sup>) Per esempio l'incapsulamento dei grovigli di ife nelle cellule delle micorize di *Neottia nidus avis* (Magnus).

(<sup>3</sup>) Ber. d. d. Bot. Ges., 1888.



di cellulosa che, come una massa semifluida, viene poi stirata in cordone. Restava alquanto incomprendibile in qual modo un contatto fortuito fra pareti potesse determinare la formazione di cellulosa in seno al protoplasto, e per quale ragione ciò non dovesse avvenire tutte le volte che simili contatti si verificassero. Si è visto come, secondo le mie ricerche, la saldatura fra le pareti tangenziali non rappresenta altro che una conseguenza di una precedente secrezione nel citoplasma di una sostanza chimicamente affine a quella delle giovani membrane cellulari e che costituisce la prima manifestazione visibile del processo di formazione dei cordoni (1).

*Trasmissione dello stimolo di formazione dei cordoni.* — La natura dello stimolo che promuove nel cambio il processo di secrezione gommosa è per ora completamente sconosciuto, esso non deriva affatto da ferite, almeno nelle viti, giacchè in tutti i casi nei quali non si trattava di arricciamento non ho mai osservato la formazione di cordoni, malgrado la gravità delle ferite e della gommosi del legno che ne deriva. Deve venire pure esclusa l'identità con stimoli derivati da azioni parassitarie già conosciute.

Nel cambio e nell'epidermide di un germoglio in accrescimento lo stimolo di formazione dei cordoni procede in direzione acropeta rispetto al germoglio stesso. Mentre negl' internodi in accrescimento il trovare file di cellule longitudinali cordonate, decorrenti nel cambio per lunghi tratti, deve fare ammettere una diretta trasmissione dello stimolo, per mezzo della divisione, nelle cellule discendenti da una stessa cellula madre, in altri casi questa trasmissione diretta non avviene. Ciò si verifica sempre negl' innesti di marze sane sopra soggetti ammalati. In questi casi è sorprendente la rapidità relativa con cui alla gemma in sviluppo è indotto lo stimolo di formazione dei cordoni attraverso tessuti che sino a quel momento mai ne avevano formati. Gli elementi definitivi che derivano dal periblema non presentano alcuna reazione visibile a questo stimolo, e così pure le formazioni primarie del cilindro centrale (fasci procambiali, protoxilema, protofloema), che sono sempre senza cordoni. La direzione ascensionale dello stimolo cessa nella regione superiore del ceppo, dove avviene cioè la diramazione delle cosiddette *spalle*. Da questo punto si ha una trasmissione in senso basipeto, naturalmente non più per mezzo della divisione delle cellule, come può avvenire negli organi con accrescimento in lunghezza.

I germogli basali del ceppo e le radici più alte e più adulte sono gli ultimi organi della pianta che formino cordoni endocellulari, giacchè le radici a struttura primaria e quelle di uno e due anni non ne formano; o

(1) Per quanto le mie ricerche si riferiscano al cambio delle viti e quelle di Raatz al cambio delle Conifere, per la perfetta identità dei caratteri morfologici dei cordoni endocellulari nelle due categorie di piante, ritengo i risultati sopraesposti applicabili anche al cambio delle Conifere.

solo eccezionalmente quelle di tre, quando si tratti di uno stadio molto avanzato della malattia. Nei germogli basali lo stimolo decorre in direzione acropeta come in quelli superiori. I cordoni epidermici non si iniziano nel dermatogeno, ma nelle cellule che conservano un carattere embrionale durante l'accrescimento intercalare degl'internodi. La trasmissione dello stimolo in senso basipeto nel ceppo è molto più lenta che nel senso inverso; il fatto però che essa sussiste può far supporre che innestando una marza ammalata sopra un soggetto sano possa essere indotto in questo il processo degenerativo del cambio.

Facendo astrazione della resistenza che un soggetto perfettamente sano può opporre, è teoricamente ammissibile che lo stimolo di formazione dei cordoni passi nel soggetto. A una simile questione ne sono collegate molte altre che riguardano la natura stessa della malattia. Noi non sappiamo ancora se in una marza ammalata si compendia tutta intera la malattia, con le sue cause e i suoi effetti, oppure se non vi sieno rappresentati soltanto questi ultimi, rimanendo localizzate le prime o nell'ambiente o nella pianta completa.

Le mie ricerche intorno alla trasmissione dello stimolo di formazione dei cordoni dalla marza ammalata al soggetto sano sono ancora in corso e io ne riferirò in altra Nota.

Per ora mi limito ad ammettere che vi è nella pianta ammalata un centro d'irradiazione di questo processo anormale di secrezione nelle cellule delle zone cambiali, e che questo centro risiede nell'estremità superiore del ceppo. Con ciò intendo di stabilire soltanto quali sieno i tessuti che durante la vita dell'organismo presentano una specifica sensibilità a particolari azioni stimolanti, il luogo d'azione della causa patogena può naturalmente non coincidere col luogo di reazione allo stimolo.

*Precedenza dell'alterazione del cambio sugli altri sintomi interni ed esterni della malattia.* — Si potrebbe supporre che le ferite dei tagli di potatura costituissero l'origine dello stimolo di formazione dei cordoni in piante già colpite da arricciamiento, mentre nelle viti sane questo fatto non si verificherebbe. Le ricerche che ho fatte intorno a una simile questione mi hanno permesso di accertare: 1° che nelle viti allevate a spagliera e quindi con potatura lunga, senza gravi ferite nè gommosi del legno, presentano egualmente un'attiva formazione di cordoni non appena sieno affette da arricciamiento; 2° che nelle viti che incominciano ad ammalarsi dopo 8 anni e più di ottima vegetazione e che mostrano solo un principio d'indebolimento di vegetazione o soltanto un ritardo nello sviluppo delle gemme, già i cordoni sono al 2° anno di formazione, quindi essi hanno origine prima di qualsiasi altra alterazione che renda manifesto uno stato di malattia o di degenerazione del tessuto legnoso, giacchè la gommosi e la tillosi che si osservano nelle viti colpite da arricciamiento da qualche tempo non si notano

nelle piante che si trovano all'inizio della malattia. Anche il ritardo e la diminuzione dell'attività rizogena accertati nelle viti ammalate, si riferiscono o a talee o barbatelle provenienti da piante già colpite da arricciamento, nelle quali dunque si tratta di una conseguenza dell'alterazione del cambio, ereditata dalla pianta madre, o a viti che, ammalatesi in posto, sono state esaminate dopo due o tre anni da che la prima alterazione del cambio erasi iniziata, giacchè, sino ad ora, il primo sintomo apprezzabile della malattia era desunto dalla dentellatura più pronunziata delle foglie, dall'emissione di femminelle, o dall'accorciamento degl'internodi, caratteri che si manifestano sempre molto in ritardo in confronto alla comparsa dei cordoni endocellulari. In relazione a quanto ho trovato sta il fatto che di tutta la pianta affetta da arricciamento gli ultimi organi a degenerare sono appunto le radici, quando particolari condizioni del terreno non favoriscono processi di marciume parassitario. Con questo non si può escludere che la causa della malattia possa risiedere nel terreno ed agire indirettamente sul ceppo pel tramite delle radici; ulteriori ricerche intorno all'eziologia della malattia potranno stabilire sino a qual punto le condizioni del suolo possono favorire o promuovere quest'ultima (1).

Io mi limito ora a riassumere quanto risulta dalle mie osservazioni dirette sulle viti ammalate: *che, cioè, la prima alterazione visibile ha luogo nel cambio della sommità del ceppo e consiste in un anormale processo di secrezione che dà origine a cordoni endocellulari. Questa degenerazione si manifesta in modo lento e progressivo e solo per poco tempo può ritenersi localizzata. Essa, sino ad un certo limite, non è accompagnata, sul principio della malattia, da una diminuzione dell'attività del cambio o da una deviazione delle proprietà morfogene dei meristemi apicali. In questa degenerazione, che si conserva in tutto il corso della malattia e che è trasmissibile per innesto e che è costante in tutte le varietà di vitigni americani o nostrali più comunemente coltivate, a differenza delle oscillanti deformazioni esterne che sono in rapporto a proprietà anche individuali delle piante attaccate, io vedo il sintomo più saliente dell'arricciamento. Il rachitismo stesso non ne rappresenta che uno stadio secondario.*

(1) Cfr. Ravaz in Progr. agr. et vitic. 1909, e Pautanelli in questi Rendiconti, XIX, 1910, pag. 395.

**Embriologia.** — *Di alcune particolarità embriologiche in Poinsettia pulcherrima* R. Gr. Nota della sig.<sup>na</sup> G. DONATI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Gli studî recenti del Modilewky (1) e del Dessiatoff (2), hanno messo in rilievo strutture molto interessanti del sacco embrionale di alcune specie del genere *Euphorbia*. Il Modilewsky ha constatato in *Euphorbia procera* Bieb. la presenza di un archesporio risultante di parecchie cellule, ciascuna delle quali si divide in due cellule figlie, di cui la superiore contribuisce, mediante ripetute divisioni, alla formazione della callotta, e l'inferiore diventa cellula madre delle macrospore. Così che in definitiva si hanno parecchie cellule madri delle macrospore. In ciascuna cellula madre, il nucleo, dividendosi due volte successivamente, dà origine a quattro nuclei figli; contemporaneamente però non avviene divisione cellulare, in maniera che le quattro macrospore non sono divise fra loro da membrana, ma sono rappresentate semplicemente dai quattro nuclei immersi in una massa citoplasmatica comune.

Di queste cellule madri quadrinucleate, una prende il sopravvento sulle altre, le schiaccia e si sviluppa in un sacco embrionale *sui generis*, in quanto che la sua membrana è quella della cellula madre delle macrospore ed i suoi quattro nuclei primitivi corrispondono a quelli delle quattro macrospore. Questi, coll'ingrandirsi del sacco, si dispongono a croce, e ciascuno di essi subisce due divisioni successive, formandosi così un sacco embrionale con sedici nuclei disposti in quattro tetradi. Da ciascuna tetradè migra, verso il centro del sacco embrionale, un nucleo, sicchè si formano quattro triadi e nel mezzo una tetradè di quattro nuclei. La triadè micropilare assume il tipico aspetto di apparato oosferico, risultando essa di due sinergidi e dell'oosfera. Anche le altre triadi acquistano presso a poco un aspetto simile. Qualche cosa di analogo il Modilewsky ha osservato in *E. palustris* (3).

In numerose altre specie esaminate egli ha trovato uno sviluppo normale per il sacco embrionale. È però del parere che fra lo sviluppo nor-

(1) Modilewsky J., *Zur Embryobildung von Euphorbia procera*. Berichte der Deutsch. Bot. Gesellsch., Bd. XXVII, Heft 1, 1909; Id., *Weitere Beiträge zur Embryobildung einiger Euphorbiaceen*. Berichte der Deutsch. Bot. Gesellsch., Bd. XXVII, Heft 8°, 1910.

(2) Dessiatoff N., *Zur Entwicklung der Embryosackes von Euphorbia virgata* W. R. Berichte der Deutsch. Bot. Gesellsch., Bd. XXIX, Heft 2°, 1911.

(3) Modilewsky J., *Ueber die anomale Embryosackentwicklung bei E. palustris L. und anderen Euphorbiaceen*. Berichte der Deutsch. Bot. Gesellsch., Bd. XXIX, Heft 7°, 1911.

male della grande maggioranza della specie e quello anomalo di *E. procera* ed *E. palustris*, vi possano essere gradi di passaggio. Infatti in *E. lucida* egli ha trovato, in comune con *E. palustris* ed *E. procera*, la presenza di un archesporio pluricellulare non solo, ma, oltre a sacchi embrionali con otto cellule, degli altri, il numero e la posizione delle cui cellule deviava alquanto dal caso normale.

Il Dessiatoff <sup>(1)</sup>, in *E. virgata* W. R. ha osservato, a differenza di *E. procera* ed *E. palustris*, che le cellule madri si dividono regolarmente in quattro macrospore, delle quali una si sviluppa in sacco embrionale. Il nucleo primario di questo, mediante due successive divisioni, si divide in quattro nuclei che si dispongono a croce. Ciascuno di essi, mediante doppia divisione, ne forma quattro, e così anche in *E. virgata* W. R. si avrebbe un sacco embrionale con sedici nuclei, disposti in quattro tetradi, da ognuna delle quali migra verso il centro un nucleo. Il Modilewsky però ha messo in dubbio le ricerche del Dessiatoff per il fatto che *E. virgata*, al suo esame, è risultata normale. Se non che, molto probabilmente, gli autori, come lo stesso Modilewsky dice, si sono trovati di fronte a due specie diverse, avendo il Dessiatoff studiato l'*E. virgata* W. R., e il Modilewsky l'*E. virgata* W. K.

Per consiglio del prof. Pirotta, mi sono accinta allo studio embriologico di parecchie *Euforbiacee*, in parte spontanee e in parte coltivate nel R. Orto Botanico. In tutte le specie spontanee appartenenti al genere *Euphorbia* da me studiate, ho trovato uno sviluppo normale del sacco. Fra le specie coltivate ho esaminato *Poinsettia pulcherrima* R. Grah., genere molto affine ad *Euphorbia*, anzi da alcuni ritenuto come una semplice sezione del gen. *Euphorbia* medesimo. La *Poinsettia pulcherrima* presenta due sorta di infiorescenze: le une sono di dimensioni un po' più grandi delle altre. Dalla sommità delle prime, per rapido allungamento del peduncolo che porta il fiore carpellifero, esce all'esterno un ovario che va aumentando di grossezza in un tempo relativamente breve; nelle seconde, sull'asse mediano, nell'interno del ciato, esiste un corto peduncolo sormontato da un piccolo ovario, che si sviluppa molto lentamente. Il mio studio si riferisce appunto a questa seconda sorta di fiori carpelliferi. Al mio esame sommario è risultato che la costituzione del gametofito nel sacco embrionale a completo sviluppo, è normale nella grandissima maggioranza dei casi. Nella fig. 1 dell'annessa tavola ho riprodotto uno di tali sacchi embrionali normali: vi si osserva, nell'estremità micropilare, una delle sinergidi e l'oosfera; nell'estremità opposta tre antipodi abbastanza bene manifeste, benchè non sia troppo evidente la membrana attorno a ciascuna di esse. Verso il centro si notano i due nuclei polari ancora molto distanziati tra loro. Non ho mai osservato,

<sup>(1)</sup> Dessiatoff N., *Zur Entwicklung des Embryosackes von Euphorbia virgata* W. R. Berichte der Deutsch. Bot. Gesellsch., Bd. XXIX, Heft 2, 1911.

anche quando vengono perfettamente a contatto, la fusione di essi, rimanendo invece sempre distinti. Uno dei parecchi sacchi embrionali esaminati mi si è mostrato con una struttura che devia dal caso normale. Ho trovato, cioè, un sacco di dimensioni più grandi e con sedici cellule distribuite in maniera abbastanza irregolare. Le figg. 2-5 della tavola annessa rappresentano le sezioni successive ottenute in esso. Nella fig. 2 si osservano verso l'alto due cellule che, per i loro caratteri, manifestamente evidenti, possiamo interpretare come due sinergidi. In ciascuna di esse infatti notiamo un nucleo, e al di sotto un grande vacuolo. Al di sotto delle due sinergidi, e verso le pareti laterali del sacco embrionale, si scorgono due altri nuclei; in fondo al sacco poi si vedono altre cinque cellule distinte fra loro perchè ciascuna possiede un proprio nucleo, ma mal delimitate nella loro massa citoplasmatica. Nella parte superiore della fig. 3 si osserva un nucleo, circondato da una massa mal delimitata di citoplasma, nucleo che interpreto come oosfera; nel centro due altri nuclei strettamente avvicinati; poi un quarto nucleo ancora un po' più in basso, ed un quinto in fondo al sacco. Nelle figg. 4 e 5 si distinguono altri due nuclei. In complesso, dunque, sedici cellule. Quale sia l'origine di tale anomalia non posso ancora precisare, perchè devo ancora completare lo studio dello sviluppo. Ad ogni modo, mi è parso utile rendere note queste mie osservazioni, perchè esse dimostrano nuovamente come lo sviluppo del gametofito femminile delle *Euphorbiacee* sia soggetto a variare da una specie all'altra, e di più, nel caso mio, anche nella medesima specie, essendosi presentato alcune volte normale ed altra no.

Patologia vegetale. — *Batteriosi dell'Aster chinensis L.: Bacillus Asteracearum n. sp.* Nota del dott. G. L. PAVARINO, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

#### PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA legge la seguente commemorazione del Socio prof. ANTONIO PACINOTTI:

Con vero e profondo dolore comunico all'Accademia la triste notizia della morte avvenuta nella persona dell'illustre nostro Socio ANTONIO PACINOTTI. Quantunque da vari anni lo si sapesse affetto da una di quelle malattie che non perdonano, pure la sua morte improvvisa recò una dolorosa sorpresa; perchè tutti ignoravano che l'illustre infermo fosse così vicino alla sua fine. Ma la grande sua invenzione rimarrà sempre viva nella scienza, come quella che conteneva in sé il germe fecondo di tutti i più grandi progressi dell'Elettrotecnica.

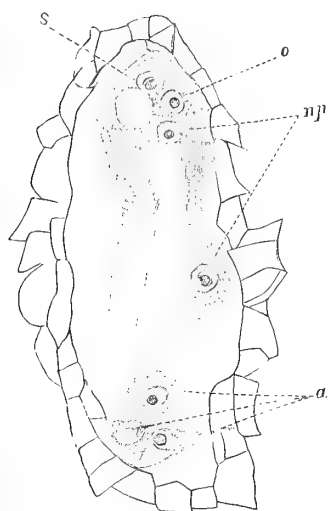


FIG. 1.

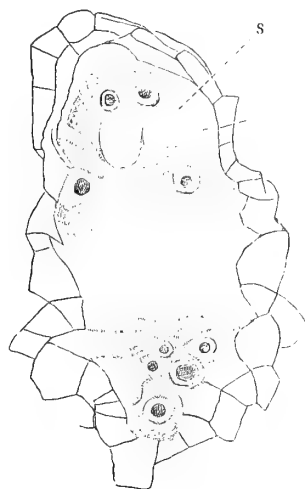


FIG. 2.

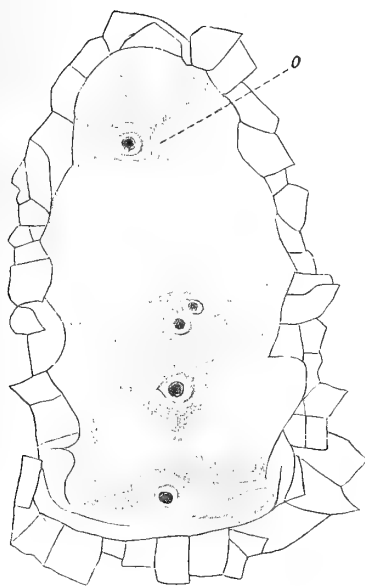


FIG. 3.

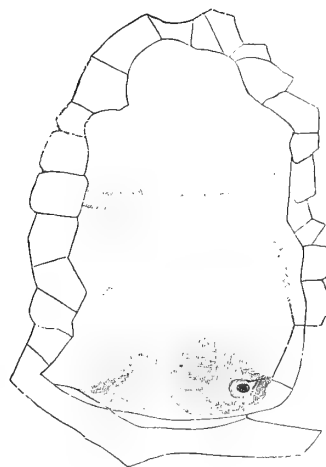


FIG. 4.

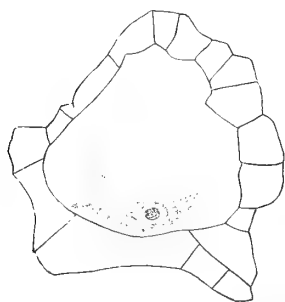


FIG. 5.





Antonio Pacinotti nacque a Pisa il 17 giugno 1841. Studiò in quella Università; fu allievo dell'illustre prof. Felici e prese la laurea. Nel 1861 venne nominato, all'Osservatorio astronomico di Firenze, assistente del professore Donati, divenuto celebre per la scoperta della cometa che apparve nel 1859, prese dimensioni straordinarie ed attirò su di sè l'attenzione del mondo. Da Firenze egli passò all'Istituto tecnico di Bologna e fu poi nominato nel 1873 professore di fisica all'Università di Cagliari, dove rimase fino al 1882, anno in cui passò definitivamente a Pisa.

Nel 1864 egli pubblicò nel *Nuovo Cimento* la descrizione di una nuova macchina elettromagnetica, destinata ad essere sostituita, nei corsi di fisica, alla macchina Clarke allora esistente e ad altre consimili. La macchina ideata dal giovane scienziato aveva la forma di un anello, e portava una veramente ingegnosa disposizione di fili, per cui forniva una corrente continua.

Tale descrizione non richiamò, per il momento, l'attenzione dei fisici. L'invenzione di un apparecchio per dimostrazioni di scuola si presentava con un valore molto subordinato. Non deve quindi sorprendere se l'invenzione del Pacinotti rimase nel dimenticatoio, di fronte ai grandi problemi che allora agitavano la scienza.

La grande, meravigliosa scoperta della corrente elettrica, fatta da Alessandro Volta, aveva destato la più profonda impressione. In tutti i laboratori si ripetevano le sue esperienze, s'indagavano le proprietà sorprendenti della corrente stessa, e se ne scoprivano delle nuove. Sarebbe impossibile, senza eccedere a dismisura i limiti tracciati a questa commemorazione, di voler fare la storia delle scoperte che, in fatto di elettricità, illustrarono il secolo precedente.

Ma da tutto questo enorme cumulo di fatti estraggo un gruppo, che presenta qui un interesse speciale, come quello che serve a fissare il posto all'anello di Pacinotti, anello che non era soltanto un apparecchio di scuola, come il suo autore al principio supposeva, ma racchiudeva in sè il concetto delle più importanti scoperte che vennero poi.

Nel 1876 io mi trovavo a Londra, come Delegato del Governo Italiano all'Esposizione internazionale di strumenti scientifici — International Loan Collection — curata dalla Direzione del South Kensington Museum. Fra le molte cose ivi esposte figurava la *candela* dell'ufficiale russo Jablochhoff, che sorprese tutti. Noi tutti, Delegati dei diversi Governi stranieri, esclamammo: « Ma questa è una riproduzione dell'uovo di Colombo! ». Quando si pensi che abili costruttori, fra i quali Soleil, si erano sforzati di costruire dei regolatori, per mantenere automaticamente i due carboni dell'arco voltaico l'uno sopra l'altro e possibilmente alla stessa distanza, l'idea di Jablochhoff per la grande sua semplicità giustificava il generale entusiasmo. Si disse, che il problema dell'applicazione della lampada ad arco era oramai risoluto, e s'incominciarono gli studî per tale applicazione in grande.

La candela di Iablochkoff diede dunque una enorme spinta a questi studi; se non che la spinta fu tanta, che essa stessa vi lasciò la vita.

Si vide presto che la candela, tanto semplice in apparenza, presentava all'atto pratico difficoltà insormontabili. Ma ciò che interessa noi in questo momento, è che era alimentata da una nuova macchina magneto-elettrica, la quale portava il nome di *Gramme*.

Esaminata meglio, la macchina di Gramme apparisce come la fedele riproduzione dell'anello di Pacinotti, nelle sue parti più sostanziali e perfino nei suoi difetti. Sorse allora, e con ragione, una discussione vivace sui diritti del Pacinotti. La priorità dell'invenzione dell'anello non potrebbe in alcun modo essergli contestata.

Come si disse, nel 1864, Antonio Pacinotti pubblicava, nel *Nuovo Cimento*, la descrizione di una nuova macchina magneto-elettrica, destinata a dimostrazioni di scuola. Tale descrizione è un piccolo capolavoro di ordine e di chiarezza. Leggendola, si ha l'impressione di uno scritto fatto da un giovane d'ingegno, educato a buona e severa scuola. L'autore descrive con grande chiarezza il suo anello, ne determina con esattezza il rendimento e si persuade che esso è molto superiore ai modelli allora esistenti. Sarebbe difficile immaginare una esposizione più chiara, più esatta e più feconda. Il Pacinotti s'accorge che il suo anello presenta il carattere della reversibilità; cioè a dire che, facendolo girare col braccio o con altro motore qualunque, esso vi fornisce una corrente continua; all'incontro esso gira, se gli si applica una corrente. L'anello può quindi essere, a volontà, o la sede di una forza elettromotrice, prodotta da una forza meccanica, oppure la sede di una forza meccanica ottenuta col mezzo di una corrente.

Un apparecchio simile non esisteva, ed il Pacinotti ne è l'incontestabile ed incontestato autore. Ma la macchina del Gramme è venuta dieci o dodici anni più tardi, nel 1876. Essa mostra una strana rassomiglianza con quella del Pacinotti. Doveva quindi sorgere, ed è sorta difatti, la domanda se questa del Gramme non dovesse considerarsi come una copia più o meno abile dell'anello pacinottiano. Nel 1865, dovendo il Pacinotti recarsi in Inghilterra, si fermò a Parigi e si recò nell'officina di Froment gestita dal successore Dumoulin. Froment aveva immaginato un motorino elettrico, che si trova in tutti i Gabinetti di fisica. Il desiderio del Pacinotti era semplicemente di farsi costruire il suo anello, avendo egli trovato delle difficoltà di averlo bene costruito in Italia. Il Dumoulin, personalmente, non se ne interessò, ma chiamò un suo operaio intelligente, al quale Pacinotti spiegò il suo apparecchio. Si crede che l'operaio fosse il Gramme. Certo è che il Gramme è stato per vari anni operaio nell'officina di Froment; ma non si è potuto mai sapere, se esso lo fosse nel 1865, e se fosse stato realmente colui che aveva conferito col Pacinotti. I Francesi si sono ben guardati dal fornire queste piccole informazioni!

L'affare col Pacinotti andò in fumo e nel 1876 si presentò alla International Loan Collection di Londra il Gramme col suo apparecchio patentato al proprio nome. Il Pacinotti reclamò all'Accademia delle scienze di Parigi, la quale ammise il suo reclamo nei Rendiconti, ma senza prender parte alla controversia; il che è conforme all'indole di tutte le Accademie, le quali, quando siano ben dirette, offrono la loro ospitalità ai reclami seri, ma non amano pronunziarsi.

I diritti scientifici del Pacinotti furono sostenuti a Parigi nel 1882 dal compianto Gilberto Govi, e più tardi da Silvanus Thompson in Inghilterra e specialmente da Werner Siemens di Berlino, l'autore incontestato della prima macchina dinamo-elettrica ad auto-eccitazione. Il merito vero dell'anello di Pacinotti consiste in ciò, che contiene in sé la soluzione di tutti i problemi elettro-meccanici; cosicchè la sua applicazione è divenuta possibile anche nella tecnica delle correnti alternanti e polifasiche, malgrado sia stato concepito per creare ed utilizzare correnti continue. Tutto ciò non era, nè poteva essere, nella mente del Pacinotti, ma resta pur sempre un fatto importante, che l'anello servì di guida a tutti gli ulteriori progressi, anche i meno prevedibili.

È stata questa la sorte di Pacinotti, come più tardi quella di Galileo Ferraris col suo *Campo rotante*. Essi hanno lavorato per l'umanità, senza trarre profitto dagli immortali loro lavori. Ed è perciò che essi hanno diritto alla maggiore nostra gratitudine ed ammirazione. E la nostra riconoscenza non è loro mancata.

Quanto al Pacinotti, egli fu eletto Corrispondente della R. Accademia dei Lincei fin dal 1883 e Socio nazionale nel 1898; nel 1888 egli divenne uno della Società dei XL e cavaliere dell'Ordine civile di Savoia. Nel 1905 fu nominato Senatore del Regno e nell'anno decorso il Re gli conferiva, *motu proprio*, il Gran Cordone dell'Ordine dei SS. Maurizio e Lazzaro. Sono queste le più alte espressioni di stima e di riconoscenza nazionale, tanto scientifica che politica e sociale.

---

Il Corrispondente GAUDENZIO FANTOLI legge la seguente Commemorazione del Socio straniero MAURIZIO LÉVY.

Da oltre un anno venni onorato dell'incarico di ricordare Maurizio Lévy in questa Accademia dei Lincei che lo ebbe Socio straniero dal 1888. Contingenze diverse e circostanze non dipendenti dalla mia volontà mi hanno però conteso di attendere prima al gradito e mesto dovere che mi fu commesso.

Chiedo di ciò benevolente venia, assolvendo come posso il compito mio colla trepidazione ben naturale in chi deve dire in questa sede, pur nei limiti convenienti ad una commemorazione, di una figura veramente luminosa e poliedrica di scienziato e di ingegnere.

A tale compito riescono poi anche affatto inadeguate le tenui facoltà di cui dispongo, animate solo dalla riverenza per l'ingegno e dal desiderio fervoroso d'intenderlo e di amarlo.

Di Maurizio Lévy — membro dell'Istituto di Francia, già vice-presidente, indi presidente della Accademia delle Scienze, professore al Collegio di Francia, alla Scuola Politecnica, alla Scuola Centrale, ispettore generale superiore nel Corpo degli ingegneri dei ponti e strade, insignito di alte dignità sociali e scientifiche — dissero in patria gli eminenti colleghi suoi, Emilio Picard, Levasseur, Hadamard: altre notizie diedero gli onorevoli sigg. prof. Noel, ing. de Préaudeau, ing. A. Dumas (1).

Tali omaggi di pensiero, che accompagnarono i funebri dell'estinto o li seguirono poco di poi, sono cenni commemorativi i quali si attengono in ispeciale ad una rapida delineazione dell'opera del Lévy nella scienza pura; non si ha per vero fin qui, a quanto io sappia, un lavoro che rilevi sufficientemente anche l'altra parte dell'opera stessa: la contribuzione così vasta e geniale nel dominio delle scienze applicate.

Il desiderato degno lavoro bibliografico gli verrà certo dal paese suo ch'egli ha onorato con diffusa nominanza, perchè senza dubbio Maurizio Lévy è stato in questi anni l'ingegnere francese più noto e celebre oltre i confini della sua patria per un complesso di studi o di applicazioni utili nei problemi dell'elasticità, della statica, della resistenza dei materiali, dell'equilibrio delle terre, dell'elettricità e della trasmissione dell'energia, dell'idraulica, della navigazione, delle grandi costruzioni idrauliche e civili ecc.; noto altresì per le profonde speculazioni teoriche nella geometria pura e nell'analisi, nella cinematica, nelle teorie matematiche dell'ottica, dell'elasticità, del calore, nella meccanica analitica e nella meccanica celeste.

Ingegnere di razza, spirito inventivo che considerava la meccanica come il termometro di tutte le scienze e, col pensiero di Leonardo, il moto come causa d'ogni vita, egli discende da quella famiglia della École Polytechnique e delle storiche Scuole di Applicazione cui appartengono i grandi nomi di Navier, Cauchy, Poncelet, Poisson, Lamé, de Saint-Venant, Bêlanger, Bresse ecc., i quali, innovando o rinnovando, ebbero ed hanno la riconoscenza del mondo.

Ed ancora per la prodigiosa versatilità accoppiata alla penetrazione, il Lévy è invero lo scienziato di molte arti: la genialità mediterranea della sua mente fa ricorrere il pensiero anche a quegli uomini del nostro Rinascimento che il francese pur conosceva ed amava così da ritenerli i primi

(1) Queste, con altre notizie biografiche, note ecc., mi vennero favorite dalla nobile cortesia della onorevole famiglia Lévy, cui rinnovo l'espressione della mia gratitudine rispettosa.

degni per lo spirito libero, l'ingegno ed il coraggio, di assistere ai conati primordiali della scienza applicata.

Egli non teme dunque il ritardo di quella compiuta analisi bibliografica che gli verrà dal tempo; e come i forti davvero, uscirà più forte da quel periodo critico che segue la morte di ogni valent'uomo, l'*enterrement spirituel* di Flaubert.

Nato a Ribeauvillé (Alsazia) nel 1838, ingegnere allievo nel 1858, ripetitore alla Scuola Politecnica nel 1861, dottore in scienze nel 1867 con due tesi che lo rivelano già maestro, supplente di Bertrand nel 1874 al Collegio di Francia nella cattedra di fisica generale e matematica, dell'Accademia delle Scienze nel 1883, titolare nel 1885 di meccanica analitica e di meccanica celeste, Maurizio Lévy lascia una produzione scientifica e tecnica iniziata nel 1861 ed ininterrotta per cinquant'anni, esposta principalmente nei *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, nel *Récueil des savants étrangers*, nel *Journal des mathématiques pures et appliquées*, negli *Annales des ponts et chaussées*, in estratti ed opere diverse di cui parecchie di vasto disegno come la *Statica grafica*, la *Teoria delle maree*, lo studio sulla *Trazione meccanica dei natanti*, il *Corso di cinematica e meccanica*.

Il breve esame che segue è dedotto direttamente dall'anzidetta materia bibliografica principale.

All'argomento della *Geometria* e dell'*Analisi* appartengono: i lavori intorno alle coordinate curvilinee ortogonali di cui lo stesso Chasles rilevava la parte interamente originale, segnalati con alta lode da Cayley e Weingarten (1867-1870) <sup>(1)</sup>; — i lavori intorno alle superficie suscettibili di far parte di un sistema ortogonale, alle superficie e loro focali, e intorno alle linee geodesiche (1872-1877) <sup>(2)</sup>; — le ricerche attinenti alle forme quadratiche di più differenziali ed alle equazioni a derivate parziali di second'ordine a due variabili indipendenti (1872-1877) <sup>(3)</sup>.

Alla *Cinematica pura* si riferiscono sei Note sulla cinematica negli spazi inserite nei *Comptes Rendus* tra gli anni 1878 e 1880, nelle quali Lévy riprende in germe alcune idee di Bertrand, di Beltrami e dello Schläfli che ricongiungono direttamente i primi fondamenti della Geometria alla Cinematica ed alla Dinamica, e perviene fra l'altro alle proprietà delle superficie spirali rimaste classiche — indica l'Hadamard — nell'opera di Gastone Darboux sulla Teoria delle superficie.

(1) Tesi per il dottorato in scienze, 1867; *Journal de l'École Polytechnique*, 1870.

(2) *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences* (1872 e 1873). Cinque comunicazioni del novembre e dicembre 1877.

(3) *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences* (1872 e 1877).

I problemi della *Fisica Matematica* nel suo più vasto dominio furono esplorati dal Nostro con interesse costante, soprattutto quelli attinenti alla *teoria matematica dell'elasticità*.

La prima Memoria sulle equazioni generali dei movimenti interni dei solidi oltre i limiti dell'elasticità, ha l'onore della inserzione nel *Récueil des savants étrangers* (1). Una Nota sullo stesso argomento richiama ancora l'attenzione del de Saint-Venant (2).

Seguono: — una Memoria che dirige la teoria matematica dell'elasticità alla ricerca delle tensioni nelle travi articolate e sui sistemi di massima resistenza, storica ricerca del 1873 dov'è applicato il principio delle velocità virtuali, riportata poi anche nella prima edizione della *Statica grafica*; — un'altra sulle equazioni generali dell'elasticità in coordinate curvilinee (1875); — un'altra sulla teoria delle lamine elastiche piane, lavoro propriamente capitale e di lunga lena dove è rilevato l'accordo delle teorie di Poisson e di Kirchhoff, con applicazioni allo studio completo dell'equilibrio e del movimento della lamina libera, appoggiata, od incastrata (3).

Una questione pratica propostagli direttamente dai costruttori e fino allora risolta empiricamente, adduce il Lévy alle ricerche sulle deformazioni di una verga retta o curva, sollecitata, oltre che dalle coppie estreme, da pressioni normali alla fibra mediana (4).

Altre Note importanti sulle proprietà generali dei corpi solidi elastici e sull'equilibrio elastico delle lamine trovansi nei *Comptes Rendus* del 1888 e del 1899.

Alle *teorie matematiche dell'ottica*, che il Lévy aveva già tratte dallo studio di Cauchy e trasfuse con applicazioni originali in un suo lavoro d'idrodinamica del 1867, appartiene una ricerca sulle equazioni generali della doppia rifrazione compatibili colla superficie dell'onda di Fresnel; Memoria di lunga lena inserita nel *Journal des Mathématiques*, 1888.

La *teoria analitica e meccanica del calore* ebbe pure dal Nostro una serie di Note ragguardevoli (5).

L'insegnamento di *Meccanica analitica e Meccanica celeste* al Collegio di Francia mosse il Lévy, nota Giacomo Hadamard che gli successe nell'alta cattedra, all'acquisto della mentalità astronomica (6).

(1) Memoria presentata all'Accademia delle Scienze il 20 giugno 1870. Vedasi pure il *Journal des Math.*, 1871.

(2) *Comptes Rendus*, 1871.

(3) *Journal des Math. pur. et appl.*, 1877; dove occupa poco meno di un centinaio di pagine.

(4) *Mémoire sur un nouveau cas intégrable du problème de l'élastique etc.*, in *Journal des Math.* 1884.

(5) *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences*, annate 1876 e 1877.

(6) *Revue générale des sciences*, 28 febbraio 1911. *Nécrologie de M. Lévy*.

In quest'ordine di pensieri sono notevoli le Comunicazioni sulla teoria della figura della terra, sulle applicazioni delle leggi elettrodinamiche al moto dei pianeti <sup>(1)</sup>, e sopra tutto l'opera sulla Teoria delle maree <sup>(2)</sup>, di valore storico ed intrinseco, specie nei capitoli sulle maree negli stretti e nei fiumi, sull'onda solitaria ecc., lucida esposizione sistematica che degnamente precede il lavoro più recente, d'uguale argomento, di Enrico Poincaré.

Anche in questi lavori di scienza pura si palesano le innate attitudini pratiche del Lévy, poichè ora è la realtà che lo stimola a ricerche teoriche, ora è la ricerca teorica che gli fa tosto discernere l'applicazione tecnica ed industriale.

L'opera di *Scienza applicata* svolta da Maurizio Lévy, risulta pertanto intimamente connessa alla precedente, ed è altrettanto varia e geniale.

L'*Idraulica* ebbe contributi di alto valore storico e pratico; anche qui, giovanissimo, Lévy si afferma maestro compiuto.

È del 1866 il lavoro sulla teoria d'una corrente liquida applicata ai tubi di condotta, distinto colla medaglia d'oro degli Annali di ponti e strade <sup>(3)</sup>. È del pari del 1866 il saggio teorico applicativo sul moto dei liquidi, presentato come tesi per il dottorato in scienze <sup>(4)</sup>, ed è di qualche anno posteriore la Memoria sull'idrodinamica dei liquidi omogenei, particolarmente sul loro deflusso rettilineo e permanente, onorata colla inserzione nella Raccolta dei Savants étrangers (1869).

In questi lavori Lévy ha inteso a cercare l'espressione più generale dell'attrito interno, facendo intervenire nella espressione del relativo coefficiente anche la velocità assoluta, secondo un pensiero attinto al Bazin ed a questi suggerito dalle classiche esperienze, riuscendo poi a risultati accordantisi perfettamente da una parte cogli esperimenti di Bazin sui canali scoperti, dall'altra con quelli di Darcy sui tubi di condotta.

Appunto la formola d'origine teorica dell'A. sui tubi ha ancor oggi il suo pregio storico ed una larga notorietà applicativa tra gli ingegneri <sup>(5)</sup>.

Lévy, che in uno dei citati lavori chiama la via sperimentale la sola progressiva, non annetteva esagerata significazione al fatto della concordanza dei risultati colle deduzioni di ingegnosi tentativi di interpretazione analitica *a posteriori* intorno alle correnti naturali. Al suo spirito chiaro non è sfuggito certo il punto filosofico della questione sul valore contingente delle

<sup>(1)</sup> Comptes Rendus, 1888 e 1890.

<sup>(2)</sup> Gauthier-Villars, 1898. La prima parte è la sola edita.

<sup>(3)</sup> Pubbl. nel 1867 negli Annales des ponts et chaussées.

<sup>(4)</sup> Thèses présentées à la Faculté des sciences de Paris... Gauthier-Villars, 1867.

<sup>(5)</sup> E non solo tra questi. Vedasi un notevole lavoro del Menneret, professore a Grénooble, che richiamò l'attenzione del Boussinesq (Thèses de la Faculté des Sciences de Paris, 1911, e Journal de Physique, sett.-ott. 1911).

ipotesi introdotte; e forse ha pensato anche dopo lavori d'altissimo pregio ad altri dovuti, che l'*énigme désespérante* del de Saint-Venant attende ulteriori fasci di luce.

Non tutti sono infatti d'accordo nel ritenere in massima sicuro il possesso della chiave genuina della verità circa la contestura intima delle acque scorrenti in fiumi e condotti: parecchi possono dubitare che si è tutt'ora nel periodo degli svariati pur altamente encomiabili artifizi di grimaldello, per tentare la porta stessa del vero.

I problemi meccanici attinenti alla *navigazione interna* furono oggetto di lunghe meditazioni del Nostro. Il suo noto sistema di trazione dei natanti per fune telodinamica, che ha applicazioni nella Francia e nel Belgio, venne concepito e fissato in pochi mesi del 1887: indi, cimentato con studii e perfezionamenti continui, fu esposto in una pubblicazione ufficiale edita nel 1894, poderoso volume prezioso nel riguardo storico e pratico, contenente capitoli che sono compiute monografie di meccanica analitica applicata ai problemi della resistenza e della trazione (1).

Il secondo volume doveva riguardare la trazione elettrica delle navi, cui pure Lévy dedicò molte ricerche, come si rileva da alcuni punti del primo volume e da accenni diversi dei *Comptes Rendus* (2), negli Atti dei Congressi internazionali di navigazione interna ecc.: per disavventura, tale opera è rimasta inedita e forse incompiuta.

Se il problema tecnico della trazione meccanica od elettrica è risoluto, la soluzione economica — la sola ragionevolmente adottabile — richiede però speciali condizioni del traffico: onde il Lévy stesso, in questi ultimi anni, riconosceva argutamente che la scienza doveva spesso abbassare lo stendardo davanti al modesto ronzone di rimorchio.

Di alto ed immediato pregio sono le ricerche dell'eminente francese nell'argomento delle *dighe pei grandi serbatoi*. Stimolate da un disastroso evento — la rottura della diga di Bouzey — sono esposte in Note divenute classiche, le quali concludono alla proposta di nuovi metodi di calcolo e di nuove cautele per tali opere (3): cautele e metodi, avvalorati pure da alcune importanti ricerche sperimentali più recenti, prescritti subito ufficialmente nella Francia e di crescente penetrazione applicativa anche altrove.

(1) Ministère des travaux publics. Imprimerie Nationale. 1894.

(2) *Comptes Rendus*, 1888 e seg.

(3) *Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc.*:

5 agosto 1895. *Quelques considérations sur la construction des grands barrages.*

2 marzo 1898. *Sur la légitimité de la règle dite du trapèze.* ecc.

4 luglio 1898. *Sur l'équilibre élastique d'un barrage en maçonnerie.* ecc.

*Annales des ponts et ch.* 1897: *Notes sur le diverses manières d'appliquer la règle du trapèze...*



Una nuova sua condizione di calcolo, intesa a volere sul paramento a monte delle dighe non solo l'esclusione di ogni sforzo di tensione ma altresì una compressione non minore della pressione idrostatica locale, pare a noi già in germe, come preoccupazione non precisata, in una Memoria del nostro eminente Alberto Castigliano <sup>(1)</sup>; i meriti del quale, in ordine al principio del minimo lavoro, il Lévy fu tra i primi a far riconoscere all'estero.

Al dominio della *resistenza dei materiali e delle costruzioni edili*, appartengono: una prima Memoria del 1861, colla quale il giovanissimo ingegnere si afferma in un lavoro sulle travi continue, e dove l'ingegnosa applicazione del principio della sovrapposizione degli effetti delle forze elastiche è tosto rilevata con alta lode e messa ad ulteriore profitto dal Bresse. L'A. è tornato poi altre volte sul tema della resistenza delle travi <sup>(2)</sup>.

Il volume sulla *Statica grafica* e sue applicazioni (1875), che ebbe influenza decisiva in Francia, è un capolavoro didattico di larghissima notorietà.

Negli anni 1886-88 l'opera venne rifatta in quattro volumi, folti di ricerche originali e di ricerche altrui, riassunte e vivificate da un'esposizione tersa. La nuova edizione, o meglio la rielaborazione critica ed aggiornata dell'opera, è rimasta interrotta per la morte dell'A., dopo il primo volume (1907).

La Nota VII di questo volume indica quale e quanto prezioso lavoro abbia dedicato il Nostro alle norme di calcolo e di sicurezza delle *costruzioni in cemento armato*. Il lucido elaborato della Commissione governativa, della quale egli fu presidente e relatore (1906), venne tosto trasfuso nelle prescrizioni ufficiali edili dello Stato francese.

La preoccupazione della precisione storica e dell'esatta attribuzione dei meriti di priorità è evidente in questa ed in altre opere espositive di Maurizio Lévy: indice sicuro di quella probità scientifica che nel commercio del pensiero è giustamente ritenuta ancor più necessaria della valentia.

Sull'*equilibrio delle terre* in riguardo alla *stabilità dei muri di sostegno* estese il Lévy fin dal 1867 una Memoria classica, che l'Accademia delle Scienze volle poi inserta nella raccolta dei *Savants étrangers* <sup>(3)</sup>: recentemente ancora, Emilio Picard indicava il valore storico e germinale di quel lavoro giovanile <sup>(4)</sup>.

Le richieste del Consiglio superiore dei ponti e strade, cui Lévy apparteneva, e quelle frequenti che i Ministri rivolgevano al suo alto sapere,

<sup>(1)</sup> Politecnico, 1884. La parte inferiore più importante delle dighe di grande altezza a serbatoio pieno è sollecitata nel profilo Castigliano a sforzi di compressione notevolissimi e crescenti sul paramento a monte, d'ordine consimile a quelli sul paramento a valle.

<sup>(2)</sup> Comptes Rendus de l'Acad. de Sc., 1875, 1886, 1895.

<sup>(3)</sup> La Memoria, ampliata, ebbe una seconda redazione nel Journal des Math. 1873.

<sup>(4)</sup> Discorso 3 dicembre 1910 alle onoranze funebri di M. Lévy.

diedero occasione a molti altri importanti studii personali dell'A. nel tema delle *costruzioni edili*, consacrati in parte nei volumi della *Statica*; mi limito alla citazione degli studii sul ponte Alessandro III e sulla passerella Alma-Jena.

I suggestivi problemi dell'*elettricità* dovevano presto attrarre la meditazione del Nostro.

La sua nota collaborazione fattiva col Mascart cominciò nel 1881, quando i due si trovarono insieme delegati al primo Congresso internazionale di elettricità: l'unione diventò più intima nella Commissione di studio del sistema di misure elettriche.

È poi del Lévy il memorabile rapporto della Commissione presieduta da Giuseppe Bertrand sulle esperienze di Marcel Deprez per il trasporto elettrico di forza da Creil a Parigi <sup>(1)</sup>.

Lunghi studii, si è detto, furono dedicati alla trazione elettrica dei natanti.

L'ansioso interesse per tutte le questioni dell'elettricità non abbandonò mai il Lévy, ed è proprio degli ultimi suoi anni un discorso elevato di pensiero e di sintesi pronunciato come presidente del primo Congresso internazionale delle applicazioni elettriche tenuto a Marsiglia nel 1908.

Questo, che ho rapidamente ed incompiutamente delineato, è dunque un forte lavoro esteso nei campi più disparati, dove una mente agile e potente seppe incidere impronte personali di maestro e di signore. Ciò è ancora più notevole ai di nostri, mentre il settore intellettuale di dominio individuale pare tenda a restringersi intorno ad una particolare forse troppo esclusiva direzione.

Maurizio Lévy entra quindi a far degna parte della eletta famiglia di scienziati tecnici che già ricordai, eletta anche per quell'*esprit de finesse* di cui parla Pascal lor nobile antenato, e si aggiunge al grande patrimonio scientifico della Francia, dovè è sempre palese e fruttifera la tradizione e dove per lunga teoria di menti affini ben si vede *come il maestro fa il discente*.

Altro carattere etnico di spiccata evidenza nel Lévy è la limpidezza cristallina del metodo e della forma. L'elaborazione artistica della materia scientifica, secondo l'espressione di Eugenio Beltrami, ricordata da Vito Volterra, è perfetta anche nel Nostro. Egli va nel modo più compendioso, per la via rettilinea, verso il reale, ed i suoi lavori didattici sulla statica, sulla cinematica e meccanica, sulla teoria delle maree, o quelle lezioni e sintesi pubblicate in estratto che potemmo conoscere, ci fanno intendere appieno il valore dell'attributo « *le lumineux* », che ebbe dai suoi allievi del Collegio di Francia.

(1) Annales des ponts et chaussées. 1886.

Maurizio Lévy amò pure con simpatia costante l'Italia nostra; l'ingegno scientifico italiano ebbe in lui un assertore ed un estimatore riverente. Le sue opere lo attestano, ed abbiamo al riguardo grati ricordi anche dall'unica contingenza che la ventura ci ha offerto di conoscere il Lévy quando, nel 1905, l'insigne uomo — bella e maschia figura in verde vecchiezza — compì un viaggio nella Penisola per il decimo Congresso internazionale di navigazione interna.

Il ricordo di quei giorni vibrava ancora in una lettera che conserviamo cara, coll' accenno nostalgico e cortese al Paese italico *sì charmant et charmeur*.

Spirito sempre giovane, il Lévy, in una allocuzione pronunciata nel 1900 come presidente della Accademia delle Scienze, paragonava il mondo dei suoi primi anni a quello della sua sera, e dichiarava di gioire come d'una doppia esistenza terrestre, parendogli, per molti riguardi, le due epoche separate non da decenni, bensì da secoli o decine di secoli, quasi che la polvere luminosa del pensiero umano disseminata nel passato sia venuta a raccogliersi e fissarsi a guisa di nebulosa sotto ai nostri occhi per concederci le prime luci delle grandi applicazioni scientifiche, annunziatrici di più fulgidi alberi.

Più allo scorcio di sua vita, nel 1908, presiedendo un'altra eletta raccolta di scienziati e di tecnici, ed esplorando con bella sintesi le vie veloci e magiche che i fenomeni elettrici fanno intravedere, il nobile Vecchio si chiedeva dove, quando verrà il messia, il Newton integratore di una nuova meccanica molto più complessa dell'attuale.

Anni o secoli? si domandava coll'ansia di un indefinito vaticinio ed incitava intanto al lavoro scientifico fervoroso come preparazione necessaria del nuovo mondo lontano.

Qui, in Roma, dove Goethe ha visto un mondo in verità; presso Monte Mario, dove il morto poeta della nuova coscienza d'Italia vide colla visione dell'anima le schiere radiose dei futuri trasmettersi la mistica face nel volo verso l'infinito, e sentì levarsi a nuovi numi gl'inni di un avvenire vivido di fulgori: qui, dico, sembrano più significative e più profonde le ansiose domande e le arcane visioni che tormentano e deliziano gli spiriti magni della scienza e dell'arte.

A preparare le vie della superiore cognizione umana invocata col fervido vaticinio, Maurizio Lévy — artiere di una nobilissima legione — diede il lavoro scientifico di cinquant'anni della sua vita mortale.

Il Presidente BLASERNA dà il triste annuncio della morte del Corrispondente prof. CESARE ARZELÀ, mancato ai vivi il 15 marzo 1912; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Matematica, sino dal 15 luglio 1904.

Il Presidente BLASERNA comunica una lettera colla quale la Società Reale di Londra ringrazia l'Accademia dei Lincei per la parte da essa presa alle onoranze funebri tributate a Lord LISTER.

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH, presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci TARAMELLI e NACCARI, e dai Corrispondenti FANTÒLI, LUSTIG, PASCAL e SILVESTRI; fa inoltre particolare menzione dei due volumi contenenti la Relazione del dott. DE FILIPPI, con annessi panorami e carte, sulla spedizione di S. A. R. il DUCA DEGLI ABRUZZI nel Karakoran.

Il Presidente BLASERNA presenta una raccolta degli scritti del Socio straniero prof. LIEBEN, il quale ne fa omaggio all'Accademia, e ne discorre.

E. M.

---

## PERSONALE ACCADEMICO

<i>Blaserna</i> (Presidente). Commemorazione del Socio nazionale prof. <i>Antonio Pacinotti</i> . . . . .	Pag. 514
<i>Fantoli</i> . Commemorazione del Socio straniero <i>Maurizio Lévy</i> . . . . .	» 517
<i>Blaserna</i> (Presidente). Annuncio della morte del Corrispondente prof. <i>Cesare Arzela</i> . . . . .	» 526
<i>Id.</i> Comunica una lettera di ringraziamento della Società Reale di Londra . . . . .	»

## PRESENTAZIONE DI LIBRI

<i>Millosevich</i> (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono segnalando quelle dei Soci <i>Taramelli, Naccari, Fantoli, Lustig, Pascal, Silvestri</i> , e del dott. <i>De Filippi</i> . . . . .	»
<i>Blaserna</i> (Presidente). Fa omaggio di una raccolta degli scritti del Socio straniero prof. <i>Lieben</i> e ne parla . . . . .	»

---

I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 14 aprile 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

<i>Peano.</i> Sulla definizione di probabilità . . . . .	Pag. 429
<i>Ricci.</i> Della trasformazione delle forme differenziali quadratiche (*) . . . . .	" 431
<i>Ricco.</i> Osservazioni astrofisiche della Nova (18.1912) <i>Geminorum</i> 2, eseguite nel R. Osservatorio di Catania (*) . . . . .	" "
<i>Abraham.</i> Sulla conservazione dell'energia e della materia nel campo gravitazionale (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> ) . . . . .	" 432
<i>Orlando.</i> Sopra una questione tecnica che si connette cogli integrali di Lebesgue (pres. dal Corresp. <i>Di Legge</i> ) . . . . .	" 438
<i>Silla.</i> Sulla propagazione del calore (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> ) . . . . .	" 441
<i>Tonelli.</i> Sugli integrali curvilinei del Calcolo delle Variazioni (pres. dal Socio <i>Pincherle</i> ) . . . . .	" 448
<i>Torelli.</i> Sulle superficie algebriche contenenti due fasci ellittici di curve (pres. dal Corresp. <i>Severi</i> ) . . . . .	" 453
<i>Eisenhart.</i> Sopra le deformazioni continue delle superficie reali applicabili sul paraboloide a parametro puramente immaginario (pres. dal Socio <i>Bianchi</i> ) . . . . .	" 458
<i>Rossi.</i> Sulla costante di trasformazione del Radio (pres. dal Corresp. <i>Cantone</i> ) . . . . .	" 462
<i>Amadori.</i> Sulla capacità degli alogenuri sodici di dare soluzioni solide ad alta temperatura (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) . . . . .	" 467
<i>Compagno.</i> Separazione e determinazione quantitativa dell'antimonio nei metalli bianchi da cuscinetti (pres. dal Corresp. <i>Peratoner</i> ) . . . . .	" 473
<i>Quartaroli.</i> Sulle soluzioni citrofosfatice (pres. dal Socio <i>Paterno</i> ) . . . . .	" 478
<i>Sandonnini.</i> Analisi termica del sistema cloruro d'argento-solfuro d'argento (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) . . . . .	" 479
<i>Calcagni.</i> Solfati anidri (pres. dal Socio <i>Paterno</i> ) . . . . .	" 483
<i>Colacicchi.</i> Sintesi del Fillopirrolo (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) . . . . .	" 489
<i>Sandonnini e Aureggi.</i> Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti (pres. <i>Id.</i> ) . . . . .	" 493
<i>Ravenna e Barbieri.</i> Sulla presenza dell'acido cianidrico libero nelle piante (pres. <i>Id.</i> ) (*) . . . . .	" 499
<i>Parravano e De Cesaris.</i> Il sistema $Sb_2S_3-SnS$ (pres. dal Socio <i>Paterno</i> ) (*) . . . . .	" "
<i>Platania.</i> Misure della temperatura della lava fluente dell'Etna (pres. dal Socio <i>Ricco</i> ) . . . . .	" "
<i>Issel.</i> Dove si sviluppano le Globigerine? (pres. dal Socio <i>Grassi</i> ) . . . . .	" 503
<i>Petri.</i> Formazione e significato fisiologico dei cordoni endocellulari nelle viti affette da aricciamento (pres. dal Socio <i>Cuboni</i> ) . . . . .	" 505
<i>Donati.</i> Di alcune particolarità embrilogiche in <i>Poinsettia pulcherrima</i> R. Gr. (pres. dal Socio <i>Pirotta</i> ) . . . . .	" 512
<i>Pavarino.</i> Batteriosi dell' <i>Aster chinensis</i> L.: <i>Bacillus Asteracearum</i> n. sp. (pres. dal Socio <i>Briosi</i> ) (*) . . . . .	" 514

Segue in tersa pagina.

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

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

**Abbonamento postale.**

Publicazione bimensile.

Roma 21 aprile 1912.

N. 8.

**ATTI**  
DELLA  
**REALE ACCADEMIA DEI LINCEI**

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

**RENDICONTI**

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 21 aprile 1912.*

**Volume XXI.° — Fascicolo 8.°**

I.° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

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 6 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 21 aprile 1912.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Della trasformazione delle forme differenziali quadratiche.* Nota del corrisp. G. RICCI.

La determinazione degli invarianti differenziali assoluti proprii delle quadriche differenziali è problema di fondamentale importanza per lo studio delle loro trasformazioni e per quello delle proprietà intrinseche delle varietà. Esso fu completamente risoluto da Casorati <sup>(1)</sup> per quanto riguarda le forme binarie e nel caso generale fu ricondotto per merito di Christoffel <sup>(2)</sup> al problema puramente algebrico della determinazione degli invarianti comuni alla quadrica data, alla forma quadrilineare covariante di Riemann da essa dedotta, ed a quelle che se ne traggono con successive derivazioni covarianti.

Nella presente Nota applico il metodo da me esposto in un recente studio <sup>(3)</sup> alla determinazione degli invarianti comuni alla quadrica fondamentale ed alla forma quadrilineare di Riemann ad essa relativa; ed ottengo così un sistema completo di invarianti differenziali di 2° ordine. Lo stesso metodo potrebbe estendersi senza modificazioni essenziali alla risoluzione dello stesso problema per quanto riguarda gli invarianti differenziali di un ordine qualunque.

<sup>(1)</sup> *Ricerca fondamentale per lo studio di una certa classe di proprietà delle superficie curve.* Annali di Matematica pura ed applicata pubblicati da B. Tortolini, tomi III e IV.

<sup>(2)</sup> *Ueber die Transformation der homogenen Differentialausdrücke zweiten Grades.* Borchardt's Journal 70<sup>er</sup> Band.

<sup>(3)</sup> *Di un metodo per la determinazione di un sistema completo di invarianti per un dato sistema di forme,* Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo Tomo XXXVIII.

1. Sia una varietà  $V_n$  rappresentata intrinsecamente dalla quadrica differenziale

$$\varphi = \sum_{rs} a_{rs} dx_r dx_s$$

e sia

$$F = \sum_{rstu} a_{rstu} dx_r dx_s dx_t dx_u$$

la forma quadrilineare di Riemann ad essa spettante.

Le relazioni lineari, che legano fra di loro i coefficienti di  $F$  si riassumono <sup>(1)</sup> nelle

$$(1) \quad a_{rt,su} = -a_{tr,su} = -a_{rt,us}$$

$$(2) \quad a_{rt,su} + a_{ru,ts} + a_{rs,ut} = 0;$$

per esse il numero dei coefficienti stessi linearmente indipendenti scende a

$$N = \frac{n^2(n^2 - 1)}{12}.$$

Dalle (1) e (2) seguono poi le

$$(3) \quad a_{rt,su} = a_{su,rt}.$$

Si denotino con  $a^{(rs)}$  i coefficienti della forma reciproca di  $\varphi$ , si ponga

$$(4) \quad \alpha_{rs} = \sum_{pq} a^{(pq)} a_{pr,qs}$$

e si consideri la forma

$$f = \sum_{rs} \alpha_{rs} dx_r dx_s$$

covariante a  $\varphi$  e ad  $F$ .

Si suppongano tutte distinte le radici  $\varrho_1, \varrho_2, \dots, \varrho_n$  della equazione caratteristica

$$\|\alpha_{rs} - \varrho a_{rs}\| = 0.$$

Ciascuno degli  $n$  sistemi di equazioni

$$\left. \begin{aligned} \sum_s (\alpha_{rs} - \varrho_i a_{rs}) \lambda^{(s)} &= 0 \\ \sum_{rs} a_{rs} \lambda^{(r)} \lambda^{(s)} &= 1 \end{aligned} \right\} (i = 1, 2, \dots, n)$$

ammette in tale ipotesi una soluzione determinata a meno del segno, per la quale, designando con  $A_i^{(r)}$  ( $r = 1, 2, \dots, n$ ) delle opportune funzioni intere di grado  $n - 1$  nella  $\varrho_i$  e posto

$$(5) \quad \mu_i^2 = \sum_{rs} a_{rs} A_i^{(r)} A_i^{(s)},$$

<sup>(1)</sup> Cfr. Ricci, *Sulla determinazione di varietà dotate di proprietà intrinseche date a priori*. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 2° semestre 1910.

possiamo assumere

$$(6) \quad \lambda^{(r)} = \lambda_i^{(r)} = \frac{A_i^{(r)}}{\mu_i}.$$

Per  $i = 1, 2, \dots, n$  le  $\lambda_i^{(r)}$  ( $r = 1, 2, \dots, n$ ) costituiscono i sistemi coordinati controvarianti delle congruenze appartenenti alla ennupla principale (in questo caso unica e determinata) della  $V_n$ . Le radici  $q_1, q_2, \dots, q_n$  della equazione caratteristica sono poi gli invarianti principali della  $V_n$  stessa <sup>(1)</sup>.

Si osservi ora che il numero degli invarianti assoluti indipendenti comuni alle forme  $\varphi$  ed  $F$  è

$$N + \frac{n(n+1)}{2} - n^2 = N - \frac{n(n-1)}{2};$$

e che esso risulta eguale ad  $n$  per  $n = 3$ , maggiore di  $n$  per  $n > 3$ . Perciò per  $n = 3$  gli invarianti principali costituiscono un sistema completo di invarianti differenziali di 2° ordine per la forma  $\varphi$ . Nel caso di  $n > 3$  il problema di determinare un tale sistema è invece ancora da risolvere.

Poniamo

$$(7) \quad \gamma_{ih,jk} = \sum_{rstu} a_{rt,su} \lambda_i^{(r)} \lambda_j^{(s)} \lambda_h^{(t)} \lambda_k^{(u)}$$

$$(8) \quad \gamma_{hk} = \sum_i \gamma_{ih,ik}$$

$$\lambda_{i/r} = \sum_s a_{rs} \lambda_i^{(s)}.$$

Dalle (1) e (2) seguono le

$$(9) \quad \gamma_{ih,jk} = -\gamma_{hi,jk} = -\gamma_{ih,kj}$$

$$(10) \quad \gamma_{ih,jk} + \gamma_{ik,hj} + \gamma_{ij,hk} = 0$$

e quindi le

$$\gamma_{ih,jk} = \gamma_{jk,ih},$$

da cui le

$$\gamma_{hk} = \gamma_{kh}.$$

Le (7), il cui numero è eguale ad  $N$ , sono risolubili rispetto alle  $a_{rt,su}$  equivalendo esse alle

$$(7') \quad a_{rt,su} = \sum_{ih,jk} \gamma_{ih,jk} \lambda_{i/r} \lambda_{j/s} \lambda_{h/t} \lambda_{k/u},$$

e però le  $\gamma_{ih,jk}$  da esse definite considerate come funzioni delle  $a_{rt,su}$  sono fra loro indipendenti.

Se si osserva di più che dalle (4) e (7') seguono le

$$\alpha_{rs} = \sum_{hk} \gamma_{hk} \lambda_{h/r} \lambda_{k/s}$$

<sup>(1)</sup> Cfr. Ricci, *Direzioni ed invarianti principali di una varietà qualunque*. Atti del R. Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti, tomo LXIII, pag. 1233.

e si ricorda che la sostituzione lineare

$$\begin{vmatrix} \lambda_{1/1} & \lambda_{1/2} & \dots & \lambda_{1/n} \\ \lambda_{2/1} & \lambda_{2/2} & \dots & \lambda_{2/n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{n/1} & \lambda_{n/2} & \dots & \lambda_{n/n} \end{vmatrix}$$

riduce ad espressione canonica la forma  $f$  si stabiliscono le relazioni

$$(11) \quad \sum_i \gamma_{ih,ih} = \varrho_h$$

$$(12) \quad \sum_i \gamma_{ih,ik} = 0 \quad (k \neq h);$$

di cui queste ultime, in numero di  $\frac{n(n-1)}{2}$ , legano fra di loro le  $\gamma_{ih,jk}$ . E poichè dalle (7), stante la natura controvariante delle  $\lambda_i^{(r)}$ , risulta che esse sono invarianti assoluti, si conclude che esse ci forniscono un sistema completo di invarianti assoluti comuni alle forme  $\varphi$  ed F.

2. Gli elementi di questo sistema non sono però fra loro indipendenti, poichè tra essi hanno luogo le relazioni (9), (10) e (12). Di più essi sono irrazionali nei coefficienti delle forme  $\varphi$  ed F, in quanto le loro espressioni contengono le  $\lambda_i^{(r)}$ , e queste per le (6) si esprimono per la radice  $\varrho_i$  della equazione caratteristica.

Si tratta ora di costruire colle  $\gamma_{ih,jk}$  un sistema completo di invarianti razionali tutti fra loro indipendenti, e però in numero di  $N = \frac{n(n-1)}{2}$ ; il cui carattere invariantivo, appunto per la loro natura razionale, sarà indipendente dalla ipotesi restrittiva fatta sopra circa la natura della equazione caratteristica. I risultati, a cui giungeremo, varranno quindi per tutte le forme differenziali quadratiche definite.

Costruiremo perciò colle  $\gamma_{ih,jk}$  delle funzioni razionali simmetriche delle radici della equazione caratteristica, e a questo intento gioverà osservare:

1°) che per le (5) e (6) sono razionali nelle  $\varrho_1, \varrho_2, \dots, \varrho_n$  i quadrati delle  $\gamma_{ih,jk}$  ed, in generale, tutti i loro prodotti nei quali ogni indice appaia un numero pari di volte;

2°) che sono simmetriche rispetto alle  $\varrho_1, \varrho_2, \dots, \varrho_n$  tutte le funzioni delle  $\gamma_{ih,jk}$  simmetriche rispetto agli indici 1, 2, ... n.

Premesso ciò, designamo con  $(ihjk)$  una combinazione a quattro a quattro, anche con ripetizione, di questi indici e formiamo le funzioni elementari simmetriche dei tre invarianti  $\gamma_{ih,jk}, \gamma_{ik,hj}, \gamma_{ij,kh}$ . Osserviamo che per le (10) quella di 1° grado risulterà identicamente nulla, e designamo quelle di 2° e 3° grado rispettivamente con  $\alpha_{ihjk}$  e  $\beta_{ihjk}$ ; poniamo cioè

$$(13) \quad \alpha_{ihjk} = \gamma_{ih,jk} \gamma_{ik,hj} + \gamma_{ih,jk} \gamma_{ij,kh} + \gamma_{ik,hj} \gamma_{ij,kh}$$

$$(14) \quad \beta_{ihjk} = \gamma_{ih,jk} \gamma_{ik,hj} \gamma_{ij,kh}.$$

Per quanto fu sopra osservato le  $\alpha_{ihjk}$  e la  $\beta_{ihjk}^2$  sono razionali nelle radici della equazione caratteristica; ed è poi facile riconoscere, avendo presenti le (9), che esse sono simmetriche rispetto agli indici  $i, h, j, k$ . Di più per le

$$(15) \quad \gamma_{ii,jk} = \gamma_{ih,jj} = 0,$$

che seguono dalle (19), sono identicamente nulle le  $\alpha_{ihjk}$ , che non abbiano almeno tre indici distinti, e le  $\beta_{ihjk}^2$ , nelle quali anche due soli indici coincidano. Essendo poi

$$\alpha_{ihik} = -\gamma_{ih,ik}^2$$

si riconosce che, designando in seguito con  $(ihjk)$  una combinazione semplice qualunque della classe quarta degli indici  $1, 2, \dots, n$ , al sistema di invarianti irrazionali  $\gamma_{ih,jk}$ , legati fra di loro dalle relazioni (9) (10) e (12), si può sostituire quello che risulta

- A) delle  $\gamma_{ih,ih}$  in numero di  $n(n-1):2$
- B) delle  $\gamma_{ih,ik}^2$  in numero di  $n(n-1)(n-2):2$
- C) delle  $\alpha_{ihjk}$  in numero di  $n(n-1)(n-2)(n-3):24$
- D) delle  $\beta_{ihjk}^2$  in numero di  $n(n-1)(n-2)(n-3):24$ .

Avremo così in tutto  $N$  invarianti razionali nelle radici della equazione caratteristica legati fra di loro dalle sole relazioni (12), le quali concernono soltanto gli invarianti del gruppo B e sono in numero di  $n(n-1):2$ , e sarà opportuno sostituire ad essi un sistema di  $n(n-1)(n-3):2$  tutti invarianti fra loro indipendenti. Ciò si ottiene nel modo che segue.

Si osservi che alle  $\gamma_{ih,ik}^2$  si possono sostituire le  $\gamma_{ih,ih}$  combinate secondo i criterî già esposti, in modo da avere delle espressioni razionali nelle radici della equazione caratteristica. Si fissi ora una qualunque combinazione  $(hk)$ , semplice e di seconda classe, degli indici  $1, 2, 3, \dots, n$  e delle  $\gamma_{ih,ik}$ , il cui numero per le (15) si riduce ad  $n-2$ , si costruiscano le funzioni simmetriche elementari. Per le (12) saranno identicamente nulle quelle di primo grado; per le rimanenti cioè per  $m=2, 3, \dots, n-2$  indichiamo con  $B_{hk}^{(m)}$  quelle di grado  $m$ , cioè poniamo

$$B_{hk}^{(2)} = \sum_{(ij)} \gamma_{ih,ik} \gamma_{jh,jk}$$

$$B_{hk}^{(3)} = \sum_{(ijg)} \gamma_{ih,ik} \gamma_{jh,jk} \gamma_{gh,gk}$$

. . . . .

intendendo le sommatorie estese a tutte le combinazioni semplici e rispettivamente delle classi  $2^a, 3^a, \dots$  degli indici  $1, 2, \dots, n$ . Con  $B_m$  desi-

gnamo poi l'insieme delle  $B_{hk}^{(m)}$  o quello dei loro quadrati, secondo che  $m$  è pari o dispari. Ciascuno dei gruppi  $B_m$  conterrà  $n(n-1):2$  invarianti razionali nelle radici della equazione caratteristica, ed avremo così in tutto  $n(n-1)(n-3):2$  invarianti tutti fra loro indipendenti, che potranno prendere il posto di quelli del gruppo B.

Riassumendo, gli invarianti appartenenti ai gruppi A, C, D,  $B_2, B_3, \dots, B_{n-2}$ , costituiranno, per la quadrica differenziale  $\varphi$ , un sistema completo e non esuberante di invarianti differenziali di 2° ordine, razionali nelle radici della equazione caratteristica. E se con essi costruiremo comunque altrettante funzioni intere, tutte fra loro indipendenti e di più simmetriche rispetto agli indici 1, 2, ...,  $n$ , avremo costruito un sistema completo di invarianti differenziali di 2° ordine per la quadrica differenziale  $\varphi$ , che potrà essere qualunque, purchè definita.

Nella effettiva costruzione di tali funzioni sarà tuttavia opportuno procedere separatamente per ciascuno dei sistemi parziali (tutti invarianti rispetto al gruppo simmetrico di grado  $n$ ), nei quali il sistema completo degli invarianti irrazionali, precedentemente costruito, è risultato decomposto.

3. Per  $n=2$  abbiamo da considerare il solo gruppo A, che risulta del solo elemento  $\gamma_{12,12}$ , che è razionale nei coefficienti di  $\varphi$  e nelle loro derivate e coincide coll'invariante di Gauss.

Per  $n=3$  abbiamo ancora il solo gruppo A, costituito però in questo caso di tre elementi, che si possono fare corrispondere uno per uno ai tre indici 1, 2, 3, e che coincidono cogli invarianti principali della varietà, la cui metrica è definita da  $\varphi$ . Il sistema completo degli invarianti razionali è dunque costituito dalle loro funzioni simmetriche elementari.

Per  $n > 3$  si può ottenere un sistema completo di invarianti razionali costruendo separatamente per ogni gruppo parziale di invarianti irrazionali le funzioni elementari simmetriche dei suoi elementi; ma tale metodo non sarà in generale il più opportuno. Per esempio, poichè gli invarianti  $\gamma_{i_n, i_n}$  del gruppo A corrispondono uno per uno alle combinazioni semplici di 2ª classe di  $n$  oggetti, perchè delle espressioni intere nelle  $\gamma_{i_n, i_n}$  siano invarianti rispetto al gruppo simmetrico  $G_n$  di grado  $n$ , è necessario e basta che esse lo siano, non rispetto all'intero gruppo simmetrico di grado  $n(n-1):2$ , ma rispetto ad un sottogruppo di questo isomorfo a  $G_n$ . E la stessa cosa vale anche per gli elementi di ciascuno dei gruppi  $B_2, B_3, \dots, B_{n-2}$ .

Quanto ai gruppi C e D, per  $n=4$ , essi risultano ciascuno di un solo invariante, che è razionale. Per  $n \geq 5$  perchè delle espressioni intere negli elementi del gruppo C (o D) sieno invarianti rispetto a  $G_n$ , non occorre che esse lo siano rispetto all'intero gruppo simmetrico di grado  $n(n-1)(n-2)(n-3):24$ . È invece necessario e basta che lo siano rispetto ad un sottogruppo in questo contenuto, che è isomorfo a  $G_n$ , e che, soltanto per  $n=5$ , coincide col gruppo totale.

**Astrofisica.** — *Osservazioni astrofisiche della Nova (18.1912) Geminorum 2, eseguite nel R. Osservatorio di Catania.* Nota preliminare del Socio A. Riccò.

Le dette osservazioni sono cominciate al 20 marzo e sono continuate finora.

*Osservatori e strumenti.* — Io ed il dott. V. Fontana abbiamo fatto osservazioni visuali coll'equatoriale Cooke e col refrattore Merz, e spettroscopiche coll'oculare spettroscopico, sistema Abbe, costruito da Zeiss, munito di scala delle lunghezze d'onda.

Il prof. A. Bemporad ha fatte osservazioni fotometriche col fotometro a cuneo, registratore, sistema Müller-Toepfer.

Il dott. Fontana ha fatto fotografie dirette coll'equatoriale fotografico e spettrografiche colla *prismatic camera*, da noi messa assieme con un obiettivo Petzval di Zeiss ed un prisma di Schaer di 11 cm. di diametro; per queste fotografie si sono adoperate lastre pancromatiche Wratten.

Riferisco brevemente i primi risultati.

*Colore della Nova.* — È stato generalmente giallo-aranciato, volgente maggiormente al rosso nelle ultime sere, specialmente al 27 marzo, in corrispondenza ad un minimo, come si verificò nei minimi di *Nova Persei 1901, 2* <sup>(1)</sup>.

*Intensità luminosa.* — È andata generalmente decrescendo: la grandezza al 20 marzo era 5<sup>m</sup>,5; al 25 vi fu un rialzo, grandezza 4<sup>m</sup>,9; al 27 un minimo 6<sup>m</sup>,4; attualmente (10 aprile) la grandezza è intorno la 6<sup>a</sup>.

*Spettro.* — Nel periodo delle nostre osservazioni è stato quello caratteristico delle *Novae*, subito dopo il grande massimo di luce all'apparizione; pertanto è costituito da uno spettro continuo dal rosso al violetto, più luminoso nella metà verso il rosso, in relazione al colore dell'astro; poi dalle righe dell'idrogeno, larghe, lucide al lato meno refrangibile, oscure all'altro lato; inoltre da righe lucide dell'Elio, del Calcio, del Magnesio ecc., ed anche dalla riga lucida  $\lambda = 501 \mu\mu$ , caratteristica delle nebulose, ed attribuita da alcuni ad un elemento nuovo, detto perciò *nebulio*, secondo altri appartenente all'azoto.

*Osservazioni spettroscopiche visuali.* — Coll'osservazione all'oculare spettroscopico si sono viste e riconosciute le seguenti righe di Fraunhofer: C, F, G, *b*; inoltre si sono notate fra C ed F, oltre che la *b*, tracce di

(1) Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. X, 1° sem. 1901, pag. 393.

zone lucide intercalate da righe oscure e fra queste lucide, tra  $F$  e  $b$ , si è poi identificata colla fotografia la predetta riga delle nebulose. Al di là di  $G$  nel violetto si sono pure viste tracce di righe, che poi sono state pure identificate colla fotografia.

*Osservazioni spettrografiche.* — Negli spettri fotografici, fini, ma lunghi soltanto circa 9 mm. da  $C = H_{\alpha}$  fino ad  $H_{\delta}$ , non si può fare uno studio molto particolareggiato ed esatto. Il dott. Fontana ha eseguito col macromicrometro le misure dei migliori spettri ottenuti, e quindi ha ricavato graficamente le lunghezze d'onda e l'identificazione delle righe; la quale è riuscita più sicura per il caso fortunato che le misure del macromicrometro, rappresentate graficamente con 25 mm. per 1 mm., sono risultate esattamente nella stessa scala della fotografia dello spettro del *Flash*, ottenuta dalla spedizione italiana per l'eclisse solare del 1905 <sup>(1)</sup>, della quale il prof. Mendola fece un ingrandimento fotografico a 8 volte; in questo si riscontrano tutte le righe lucide misurate con sufficiente sicurezza nello spettro della *Nova*, e delle quali si dà qui l'elenco:

- $C = H_{\alpha}$  . . . . . Idrogeno.  
 $b$  . . . . . Magnesio.  
 $\lambda = 501$  . . . . . Nebulio?: riga principale delle nebulose.  
 $\lambda = 496$  . . . . . Nebulio?: riga secondaria delle nebulose.  
 $F = H_{\beta}$  . . . . . Idrogeno.  
 $\lambda = 465$  a  $\lambda = 459$ : zona che sembra composta di diverse righe, divenuta più evidente nelle ultime fotografie; fotografata già da noi anche nella *Nova Persei*.  
 $\lambda = 447$  . . . . . Elio.  
 $G = H_{\gamma}$  . . . . . Idrogeno.  
 $\lambda = 423$  . . . . . Calcio; fotografata da noi anche nella *Nova Persei*.  
 $h = H_{\delta}$  . . . . . Idrogeno: pare formata di tre nelle ultime fotografie.  
 $\lambda = 403$  . . . . . Elio; fotografata da noi anche nella *Nova Persei*.  
 $H$  . . . . . Calcio.  
 $K$  . . . . . Calcio.  
 $H_{\zeta}$  . . . . . Idrogeno.  
 $H_{\eta}$  . . . . . Idrogeno.  
 $H_{\theta}$  . . . . . Idrogeno.

*Variazioni dello spettro.* — Se ne sono notate nel corso delle nostre osservazioni, ma di ciò si tratterà un'altra volta.

<sup>(1)</sup> Rendiconti R. Accad. dei Lincei, vol. XV, 2° sem, 1906, pag. 343.



**Mineralogia.** — *Sulla identità della sinchisite con la parisite.* Nota del dott. E. QUERCIGH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Il sistema  $Sb_2S_3$ - $SnS$*  (1). Nota di N. PARRAVANO e P. DE CESARIS, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Sono stati preparati numerosi solfoantimoniti (2), e parecchi ne esistono anche in natura (3).

Alcuni solfoantimoniti di Cu, Ag e Pb sono stati preparati da Sommerlad (4) scaldando il trisolfuro di antimonio con i cloruri dei rispettivi metalli, o fondendo assieme i due solfuri; ma, al solito, le uniche caratteristiche di cui questo autore si è servito per stabilire la natura di individui chimici definiti dei suoi prodotti sono l'analisi chimica e il peso specifico. Per definire perciò la composizione dei solfosali che possono originarsi dalle miscele fuse delle rispettive coppie di solfuri abbiamo voluto studiarne i diagrammi di fusione.

Riferiamo in questa Nota le esperienze sulla coppia  $Sb_2S_3$ - $SnS$ . Abbiamo in corso ricerche sopra altre coppie sulle quali riferiremo prossimamente (5).

I solfuri adoperati provenivano dalla casa Kahlbaum, ed erano stati ottenuti per precipitazione.

Il solfuro di antimonio conteneva 71,29% di Sb — per  $Sb_2S_3$  si calcola 71,40 — e fondeva a 545°. Pélabon assegna ad  $Sb_2S_3$  il punto di fusione 555° (6); Guinchant e Chrétien lo trovano invece a 540° (7).

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

(2) Pouget, Ann. Chim. Phys [7], 18, 508 (1899).

(3) Groth, Chemische Krystallographie. Zweiter Teil, 760 (1908).

(4) Zeitschr. Anorg. Ch. 15, 173 (1897); ibid. 18, 420 (1898).

(5) Assieme alle ricerche che qui esponiamo avevamo portato a termine anche lo studio del sistema  $Sb_2S_3$ - $Ag_2S$ . Però sul primo fascicolo di aprile del Chem. Centralbl. (pag. 1088) sono comparsi i riassunti di due lavori di Jaeger e Jaeger e van Kloester sui solfoantimoniti di Ag e Pb pubblicati nei Rendiconti dell'Accademia delle scienze di Amsterdam. Non crediamo più opportuno perciò di far noto anche il nostro diagramma del sistema  $Sb_2S_3$ - $Ag_2S$ , tanto più che i nostri risultati concordano con quelli dell'autore olandese, e questi alla lor volta sono una conferma di quelli che aveva già ottenuti Pélabon, nel senso che dalle masse fuse si formano due composti stabili:  $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$ ,  $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$ .

(6) C. R. 136, 1450 (1903).

(7) C. R. 138, 1269 (1904).

Il solfuro di stagno conteneva 71,99 % di Sn, mentre per SnS si calcola 78,77. Per eliminare l'eccesso di solfo lo abbiamo fuso e mantenuto 10-15' a una temperatura di 900-950° in corrente di azoto. Si è così avuto un solfuro con 77,75 % di Sn e che fondeva a 850°. Biltz <sup>(1)</sup> che ha studiato il sistema Sn-S trova — d'accordo con Pélabon <sup>(2)</sup> — 880° come punto di fusione di SnS. Questo valore di 880° vale però per una composizione del solfuro esattamente corrispondente alla formola SnS; esso si abbassa notevolmente per la presenza di un eccesso anche piccolo di metallo o di zolfo: cioè SnS rappresenta un massimo sulla curva di fusione del sistema stagno-zolfo, analogamente ad altri solfuri, come Cu<sub>2</sub>S <sup>(3)</sup>, e a differenza di altri, come PbS, Ag<sub>2</sub>S ed FeS <sup>(4)</sup>, per i quali ultimi le esperienze non solo hanno dimostrato l'assenza di un massimo, ma non hanno dato neppure alcun appoggio sicuro a ritenere che nelle vicinanze di essi le relative curve di fusione presentino un gomito o un massimo coperto. Il nostro solfuro conteneva circa l'1 % di S in più rispetto a SnS, e a questo perciò è dovuto il punto di fusione più basso di 880°.

I solfuri, in genere, perdono facilmente zolfo quando vengono fusi, e perciò non è sempre possibile ottenere senz'altro leghe corrispondenti esattamente alle formole dei composti, e mantenerle tali dopo fusione. Per questo noi dovevamo, più che altro, aver cura di sperimentare in modo che il rapporto fra lo zolfo e i due metalli Sb ed Sn si mantenesse nelle nostre misure quello che corrisponde alla composizione dei termini finali della serie di miscugli che abbiamo studiati. Infatti, nel caso di miscele di solfuri, più che con sistemi binari veri si ha a che fare con sezioni del diagramma nello spazio dei sistemi ternari due metalli e zolfo, passanti esse sezioni per punti dei sistemi binari limiti metallo-zolfo corrispondenti alle concentrazioni delle leghe che restano dopo fusione; e perciò solo se lo zolfo è presente esattamente nel rapporto che corrisponde ai termini limiti è giustificata la rappresentazione dei risultati nel piano, perchè altrimenti c'è bisogno della rappresentazione nello spazio.

Le esperienze sono state fatte col dispositivo più volte descritto. Tranne in tre esperienze, che più sotto indicheremo, sono stati adoperati sempre 30 gr. di miscuglio. La fusione e il raffreddamento venivano fatti compiere in atmosfera di azoto.

La composizione delle masse fuse è stata stabilita per via analitica, tanto più che la fragilità del materiale ci ha permesso di tritare finemente i campioni, e di avere così dei saggi che rappresentavano bene la composi-

<sup>(1)</sup> Zeitschr. Anorg. Ch. 59, 284 (1908); ibid. 64, 229 (1909).

<sup>(2)</sup> C. R. 142, 1147 (1906).

<sup>(3)</sup> Friedrich, Metall., 5, 23, 50 (1908).

<sup>(4)</sup> Id. ibid.

zione media dei miscugli studiati, anche se nei diversi punti di essi la composizione fosse stata diversa per liquazione.

La separazione di antimonio da stagno è stata fatta col metodo di Henz (1): l'antimonio fu dosato come  $Sb_2S_3$  e lo stagno fu calcolato per differenza. Le composizioni così stabilite analiticamente differiscono solo di poco, al massimo  $1-1\frac{1}{2}\%$ , da quelle che si calcolano dalle quantità di  $Sb_2S_3$  e di SnS fuse assieme.

I risultati delle esperienze sono riprodotti nella tabella.

N° d'ordine	Composizione in % in peso		Temperature del 1° gomito	Temperature di arresto		Tempi di arresto	
	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sn S		I	II	I	II
1	100,00	0	545°	—	—	—	—
2	95,00	5,00	528	—	460°	—	120''
3	89,20	10,80	500	—	466	—	150
4	85,00	15,00	485	—	460	—	225
5	81,80	18,20	—	—	470	—	300
6	75,00	25,00	485	—	460	90''	105
7	71,40	28,60	490	480°	460	—	—
8	70,43	29,57	500	480	460	105	75
9	69,15	30,85	518	485	465	—	—
10	65,24	34,76	545	485	465	—	—
11	62,69	37,31	568	481	458	75	60
12	60,10	39,90	590	480	460	60	60
13	56,60	43,40	612	480	450	60	30
14	48,60	51,40	650	474	460	75	45
15	45,20	54,80	674	470	455	60	45
16	39,56	60,44	694	480	462	45	45
17	33,15	66,85	725	474	458	60	30
18	27,20	72,80	760	466	—	45	—
19	19,62	80,38	790	470	—	30	—
20	16,66	83,34	800	470	—	—	—
21	10,64	89,36	830	—	—	—	—
22	—	100,00	850	—	—	—	—

Dei miscugli 2, 4, 6 si è determinata la curva di raffreddamento per controllo del diagramma quale risultava da tutto il resto delle esperienze, e siccome le temperature critiche trovate per essi si adattavano bene al decorso della curva di fusione calcolandone la composizione dalle quantità di solfuri fuse assieme, non ne abbiamo fatta l'analisi. Del resto, come si

(1) Zeitschr. Anorg. Ch. 37, 56 (1903).

è detto, in tutte le altre esperienze la composizione trovata analiticamente e riportata nella tabella non differiva mai più dell' 1-1½ % da quella calcolata.

I miscugli contenenti da 0 a 20-22 % di SnS iniziano la solidificazione con sopraraffreddamento, ed hanno una temperatura iniziale e una finale di solidificazione. I miscugli con più del 25 % di SnS iniziano invece la solidificazione senza sopraraffreddamento, e presentano due arresti nella caduta della temperatura, uno a circa 480° e uno a circa 460°; l'arresto a 480° si trova fino a una concentrazione di circa il 15 % di Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, mentre l'altro a 460° sparisce già a circa il 30 % di Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

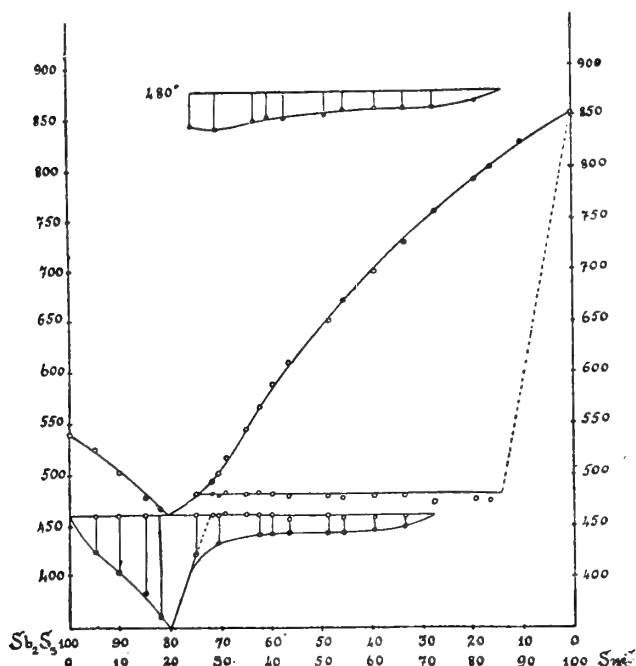
Ora i solfuri, anche se puri, solidificano in genere in un lungo intervallo di temperatura, cosa che può dipendere dal non essere essi, a differenza dei metalli, buoni conduttori del calore, in maniera che durante la solidificazione arriva al termometro meno calore di quello che questo cede all'esterno. È stato anche fatto osservare che possono influire nello stesso senso i centri di cristallizzazione, se pochi, la velocità di cristallizzazione, se piccola, e in ultimo anche i pori che si formano nelle masse fuse dei solfuri, i quali pori possono impedire un intimo contatto col termoelemento. Tutto questo potrebbe perciò indurre a ritenere che i due arresti a 480° e a 460° non siano dovuti in sostanza che ad una stessa reazione, cioè alla separazione di un eutettico Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + SnS, come ha fatto Friedrich per il sistema FeS-ZnS<sup>(1)</sup>. Noi però riteniamo che così non sia nel nostro caso, e che i due arresti corrispondano invece a due reazioni diverse che si compiono nella massa solidificantesi, e questo per due ragioni: perchè essi sono sempre nettamente distinti, e perchè il tratto di curva corrispondente alla solidificazione dell'eutettico è continuo in tutti i miscugli da 0 a 25 % di SnS, e non sarebbe ragionevole ammettere che, mentre da 0 a 25 % di SnS la solidificazione dell'eutettico si compie in modo continuo, dal 25 in su essa abbia luogo in due stadii.

Con i dati della tabella si è costruito il diagramma riprodotto nella figura.

Per quel che si è detto sopra, il tratto orizzontale a 480° corrisponde alla reazione di formazione di un composto fra cristalli di SnS separatisi per primi, e il liquido che a quella temperatura è a contatto con essi. La composizione del composto non è però facile a stabilirsi, perchè il nuovo solido che si forma avvolge i cristalli di SnS e li sottrae alla reazione col liquido, il quale, invece di reagire a 480° fin che dovrebbe, continua a solidificare mentre la temperatura si abbassa a 460° dove cristallizza l'eutettico. Questo si deduce dai tempi di arresto a 480° e 460°: a 480° il tempo di arresto è massimo fra il 25 e il 35 % di SnS, mentre, come è

<sup>(1)</sup> Metall. 5, 114 (1908).

indicato nella figura, l'arresto eutettico sparisce solo verso il 70 %. Fra il 25 e il 35 % di SnS non c'è però modo di stabilire con precisione quale è la concentrazione a cui corrisponde il tempo massimo di arresto a 480°, non potendosi ricorrere all'artificio di mantenere a lungo i miscugli verso i 480° per dar tempo alla reazione di compiersi, perchè le esperienze con sostanze come i solfuri debbono essere fatte con una certa rapidità per la perdita di zolfo che essi subiscono se esposti a lungo a temperature alte.



Noi abbiamo voluto anche fare tre esperienze con miscugli di 50 gr. l'uno — e perciò i tempi di arresto non ne sono riportati nella tabella — e rispettivamente con 28.60, 30.85, 34.76 % di SnS, nella speranza di avere effetti termici più notevoli che ci permettessero di trarre conclusioni con maggiore sicurezza; ma la durata dell'arresto a 480° fu quasi la stessa per tutte e tre le composizioni.

Pur non permettendoci così i risultati delle esperienze di stabilire esattamente la formola del composto, noi crediamo però molto probabile per esso la formola  $Sb_2S_3 \cdot SnS = Sn(SbS_2)_2$  la quale richiede 30,97 % di SnS. Questo metasolfoantimonito di stagno verrebbe così a porsi a lato ai vari altri metasolfoantimoniti che si trovano in natura, e ai quali abbiamo accennato in principio.

Dalla parte di  $Sb_2S_3$  cristalli misti non esistono, o esistono solo in concentrazione molto piccola in  $SnS$ , perchè il miscuglio 2 col 95 % di  $Sb_2S_3$  presenta ancora un arresto notevole della temperatura a  $460^\circ$ . Dalla parte dell'  $SnS$  invece si separano cristalli misti che contengono fino a circa il 15 % di  $Sb_2S_3$ .

Abbiamo esaminato anche al microscopio la struttura dei masselli fusi senza però poterne ricavare elementi più conclusivi dei dati termini per la formola del composto.

**Chimica vegetale.** — *Sulla presenza dell'acido cianidrico libero nelle piante* (<sup>1</sup>). Nota II di C. RAVENNA e V. BABINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella ricerca precedentemente eseguite sopra questo argomento da uno di noi col dott. Mario Tonegutti (<sup>2</sup>), ci eravamo proposti di stabilire come variasse, nelle diverse epoche dell'anno, la quantità di acido cianidrico libero supposto presente nelle foglie di lauroceraso. A questo scopo furono presi in esame e raffrontati fra di loro i metodi proposti per una tale determinazione diretti tutti all'intento di impedire per mezzo dell'alcool, dell'acqua o di una soluzione salina bollente ogni azione enzimatica sul glucoside cianogenetico. Le foglie in esperimento venivano rapidamente immerse nel liquido bollente, oppure quest'ultimo si versava sulle foglie e si procedeva immediatamente dopo alla distillazione col vapore e successiva titolazione del distillato con nitrato d'argento. I risultati incostanti che si ottenevano, ci dimostrarono però la scarsa attendibilità dei metodi suddetti; appariva infatti che l'intento di distruggere istantaneamente l'enzima non era raggiunto, poichè una quantità variabile del glucoside si scomponeva durante il trattamento, anche operando colle maggiori cautele. Per questo motivo ideammo un nuovo metodo di ricerca secondo il quale le foglie, in quantità non inferiore ai 25-30 grammi, venivano immerse per un minuto, una alla volta, in una capsula contenente soluzione diluitissima di potassa caustica bollente, in modo che all'atto dell'immersione, l'ebollizione non si dovesse arrestare. Il liquido alcalino si acidificava, dopo raffreddamento, con acido tartarico e si procedeva quindi alla distillazione in corrente di vapore. Nei distillati così ottenuti, la prova del bleu di Prussia fu sempre negativa, il che dimostrò che nelle foglie di lauroceraso, contrariamente a quanto si supponeva, l'acido cianidrico è contenuto soltanto allo stato di glucoside o tutt'al più che, libero, vi si trova in quantità così piccole da non poter essere svelate dalla reazione sensibilissima del bleu di Prussia.

Il risultato ottenuto ci indusse a provare il nuovo metodo sopra qualche altra pianta. Nella presente Nota descriviamo le esperienze eseguite. Le

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

(<sup>2</sup>) C. Ravenna e M. Tonegutti, questi Rendiconti, XIX, 2, 19 (1910).

piante prese in esame furono, oltre al lauroceraso che venne nuovamente sperimentato, il pesco, il sorgo, il lino, il nespolo.

*Esperienze sul lauroceraso.* — Abbiamo ripetuto, col nostro metodo, sopra questa pianta, le esperienze già descritte nella precedente Nota eseguendo però la reazione anche colle cartine micro-sodate in confronto con quella del bleu di Prussia. In realtà, mentre quest'ultima reazione fu sempre negativa, le cartine micro-sodate accennarono nella maggior parte dei casi, ad un arrossamento più o meno marcato. Questo fatto può essere indizio della presenza, nelle foglie, di lievi tracce di acido cianidrico libero, oppure della scomposizione di piccole quantità di glucoside che potrebbe avvenire nel punto dove il picciolo viene reciso, all'atto dell'immersione della foglia nella soluzione alcalina. Questa supposizione è risultata la più probabile poichè se si ha cura di recidere le foglie dentro alla soluzione bollente, le cartine non si alterano in modo sensibile. Queste esperienze furono eseguite colle foglie più giovani. Sperimentando invece le foglie vecchie, maggiormente coriacee, il nostro metodo si dimostrò non ancora perfetto perchè le foglie non assumendo istantaneamente la temperatura del bagno, una parte del glucoside si decompone.

*Esperienze sul pesco.* — Queste prove vennero eseguite sulle foglie comparando il nostro metodo con uno dei vecchi sistemi di determinazione. Si preparavano, a tal fine, due gruppi di foglie il più possibilmente simili tra di loro; il primo si introduceva in un pallone che veniva messo in comunicazione, per mezzo di un tappo a tre fori, con un generatore di vapore, un refrigerante, ed un imbuto a rubinetto. Per l'imbuto si versava sulle foglie dell'acqua bollente in quantità da ricoprirle e si procedeva immediatamente alla distillazione in corrente di vapore raccogliendo il distillato su latte di magnesia. Sulla metà del liquido raccolto si eseguiva la titolazione col nitrato d'argento decinormale e l'altra metà serviva per le prove qualitative. Le foglie del secondo gruppo venivano immerse, seguendo il nostro metodo, una per volta nella soluzione alcalina bollente ed il liquido ottenuto, acidificato con acido tartarico, si distillava anch'esso in corrente di vapore su latte di magnesia. Sul liquido raccolto si eseguivano poi le stesse prove accennate per quello proveniente dalle foglie del primo gruppo.

I risultati ottenuti furono i seguenti :

Numero d'ordine	Gruppo	P e s o	Ag NO <sub>3</sub> $\frac{N}{10}$	HCN corrispondente
1	1°	gr. 30	c. c. 2,4	0,0216 per cento.
	2°	" 26	" 0,5	0,0052 "
2	1°	" 28	" 2,0	0,0193 "
	2°	" 28	" 0,55	0,0053 "

I distillati provenienti dalle foglie dei primi gruppi diedero, in entrambe le prove, ben marcate le reazioni del bleu di Prussia e colle cartine picro-sodate; quelli delle foglie dei secondi non accennarono alla minima reazione col sale ferroso-ferrico, mentre le cartine picro-sodate si colorarono, assai lievemente però, in rosso.

*Esperienze sul sorgo.* — Nel *Sorghum vulgare* era stata osservata, alcuni anni fa, da uno di noi (1) la presenza di piccole quantità di acido cianidrico libero. La ricerca venne ora ripetuta col nuovo metodo operando in modo perfettamente analogo a quanto fu testè descritto per le foglie di pesco.

Esponiamo quindi senz'altro i risultati ottenuti:

Numero d'ordine	Gruppo	P e s o	Ag NO <sub>3</sub> $\frac{N}{10}$	HCN corrispondente
1	1°	gr. 29	c. c. 1,1	0,0102 per cento
	2°	" 29	" 0,3	0,0028 "
2	1°	" 55	" 3,2	0,0157 "
	2°	" 55	" 0,7	0,0034 "
3	1°	" 80	" 6,1	0,0206 "
	2°	" 80	" 1,0	0,0034 "

Da tutti i distillati dei primi gruppi si ottennero sempre, molto evidenti, le reazioni del bleu di Prussia e colle cartine picro-sodate; da quelli dei secondi, le reazioni furono in un caso (numero d'ordine 1), entrambe negative e negli altri due fu positiva, ma debolissima, soltanto la reazione colle cartine picro-sodate.

Una simile esperienza fu eseguita anche sui semi germinanti. A tal fine, 10 grammi rispettivamente di semi vennero posti a germinare in sabbia silicea e si operò in seguito sulle piantine, come precedentemente.

Si ottennero i seguenti risultati:

Gruppo	P e s o	Ag NO <sub>3</sub> $\frac{N}{10}$	HCN corrispondente
1°	gr. 54	c. c. 4	0,0200 per cento
2°	" 55	" 0,5	0,0024 "

(1) C. Ravenna e A. Peli, Gazzetta chimica italiana, XXXVII, 2, 586 (1907).



Come sempre, si ebbero nettamente dal primo gruppo le due reazioni qualitative; dal secondo, appena visibile, soltanto quella colla cartina picro-sodata.

*Esperienze sul lino.* — Le prove si eseguirono sopra giovani piante intere tolte dal terreno circa un mese dopo la semina e si operò come nelle esperienze sopra descritte.

I risultati ottenuti sono esposti nel quadro che segue:

Numero d'ordine	Gruppo	P e s o	Ag NO <sub>3</sub> $\frac{N}{10}$	HCN corrispondente
1	1°	gr. 22	c. c. 0,5	0,0061 per cento
	2°	" 22	" 0,1	0,0012 "
2	1°	" 48	" 1,0	0,0056 "
	2°	" 48	" 0,2	0,0011 "
3	1°	" 60	" 1,4	0,0063 "
	2°	" 60	" 0,2	0,0009 "

Le reazioni qualitative dei primi gruppi svelarono quantità più o meno notevoli di acido prussico; quelle dei secondi furono negative.

Vennero sperimentate, come per il sorgo, anche le piantine germinanti di lino ottenute rispettivamente da 5 grammi di semi.

Si ebbe il seguente risultato nel quale le percentuali in acido cianidrico sono riferite al peso dei semi.

Gruppo	Ag NO <sub>3</sub> $\frac{N}{10}$	HCN corrispondente
1°	c. c. 0,8	0,0432 per cento
2°	" 0,2	0,0108 "

Nel distillato dal primo gruppo si ebbe positiva soltanto la reazione colla cartina picro-sodata; in quello del secondo, entrambe le reazioni furono negative.

*Esperienze sul nespolo.* — Si eseguì, con questa pianta, soltanto una prova sui semi germinanti. La semina si effettuò il 28 aprile e le piantine, prelevate il 25 luglio, misuravano, nella parte aerea, da 3 a 7 centimetri di lunghezza.

L'esperienza, condotta nel solito modo, diede il seguente risultato:

Gruppo	P e s o	AgNO <sub>3</sub> $\frac{N}{10}$	HCN corrispondente
1°	gr. 10	c. c. 0,4	0,0108 per cento
2°	" 10,5	" 0,1	0,0026 "

Le reazioni qualitative furono positive nel primo gruppo; negative nel secondo.

CONCLUSIONE. — Dalle esperienze riassunte in questa Nota risulta che nelle piante studiate non si trovano quantità di acido cianidrico libero apprezzabili, nelle condizioni in cui operammo, colla reazione dell'azzurro di Berlino e ciò in opposizione a quanto, almeno per alcune di esse, si riteneva. In varie prove, la reazione delle cartine micro-sodate ne rivelò, al contrario, piccole quantità. Non è agevole però poter affermare ora se tale constatazione sia da attribuirsi a difetto del metodo di ricerca o alla reale presenza di acido cianidrico libero. Certamente una parziale, per quanto limitata scissione del glucoside durante le manipolazioni, non può apparire improbabile, data la singolare rapidità colla quale gli enzimi idrolizzanti possono agire sul principio cianogenetico. Cercheremo di meglio chiarire la questione in una ulteriore ricerca.

Patologia vegetale. — *Batteriosi dell'Aster chinensis L.: Bacillus Asteracearum n. sp.* (1) Nota del dott. G. L. PAVARINO, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Gli Astri, coltivati come piante da fiore nell'Orto Botanico di Pavia, furono attaccati l'anno scorso da una malattia che li ha fatti rapidamente seccare.

L'infezione si manifestò dapprima sulla pagina inferiore delle foglie con macchie sparse puntiformi che, ingrandendosi, si fecero tondeggianti o più o meno allungate, depresse e di colore ocreo, finchè divennero confluenti facendo raggrinzare e seccare tutto il lembo fogliare.

La malattia procede dalla base della pianta verso l'apice, fino a raggiungere i capolini che abbruniscono e disseccano come tutti gli altri organi vegetativi.

(1) Questo lavoro fu eseguito nell'Istituto Botanico di Pavia, e verrà pubblicato in esteso, illustrandolo con figure, negli Atti dell'Istituto medesimo.

Dopo essermi assicurato che nelle macchie dei tessuti non vi era micelio, ed avendo invece riscontrato nelle parti ammalate numerosi microrganismi mobili, ho fatto delle seminagioni nei diversi mezzi nutritivi con pezzetti di foglie cosparse di macchie, lavando il materiale dapprima con acqua e sapone, indi con una soluzione al millesimo di sublimato corrosivo, poscia con acqua distillata sterile e con alcool, ed in fine con etere.

Con questi procedimenti sono riuscito ad isolare un microrganismo che presenta i seguenti caratteri morfologici e culturali.

*Aspetto microscopico e colorabilità.* — Il microrganismo si presenta in forma di robusto bastoncino, della lunghezza di 5-6  $\mu$  e dello spessore di 0,5-0,6, qualche volta leggermente curvato e con tendenza a riunirsi in filamenti, senza formare aggruppamenti speciali.

Si colora bene a freddo col violetto di genziana ed anche col Gram, quando la decolorazione non sia troppo prolungata.

*Comportamento rispetto all'ossigeno ed ai terreni nutritivi.* — Cresce aerobicamente ed anche dove viene a mancare l'ossigeno, per cui è aerobio facoltativo.

Si sviluppa bene nei diversi terreni nutritivi, tanto a temperatura stufa quanto a quella ambiente.

*Colture in agar glicerinato.* — Nella coltura a striscio si forma una patina poco rilevata e poco rilucente che, allo stato fresco, è di color giallo limone e che con l'età va diventando sempre più intensa.

In agar semplice, lo sviluppo è assai meno rigoglioso.

In piastra si formano colonie regolari, a margini interi, con colorazione giallo-paglia alla periferia, che va intensificandosi verso il centro.

Per *infissione* si ha un fittone che si sviluppa specialmente alla superficie e va degradando lungo il canale d'innesto, con formazione di piccole colonie bianchiccie.

*Colture in gelatina.* — Per *infissione* si ha uno sviluppo lento, ma abbondante, con *coppa di fusione* a forma di cono tronco in basso; lungo il canale si osserva un fittone con spirali decrescenti di color biancastro.

In *piastra* si formano delle colonie irregolari a contorno frastagliato e leggermente giallognolo. Con l'età assumono l'aspetto di mucchietti di polvere di vetro.

*Coltura in brodo.* — Si ha uno sviluppo poco abbondante che allo inizio intorbida lievemente il liquido ed in seguito forma un sedimento fiocoso di color giallastro.

*Coltura in patata.* — Formazione di patina abbondante, a temperatura stufa, che assume colorazione tendente al roseo ed un aspetto zigrinato nella parte secca della patina stessa.

*Esperienze sulla patogenesi.* — Per dimostrare l'azione patogena del microrganismo, ho seminato gli *Astri* in alcuni vasi ed ho infettato le giovani piantine con brodo di coltura pura. Dopo pochi giorni comparvero sulle foglie le macchie caratteristiche, perfettamente somiglianti a quelle formatesi per infezione naturale, e la malattia si è sviluppata in seguito con rapido decorso fino a completo disseccamento delle piante.

Ho avuto quindi la certezza che il microrganismo isolato è specifico della malattia descritta e che lo si deve ritenere come una specie nuova che io denomino *Bacillus Asteracearum* n. sp.

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-XXI. (1892-1912). 1° Sem. Fasc. 8.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XX (1892-1911). Fasc. 12°.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VIII. Fasc. 24°.  
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.<sup>o</sup> — Roma Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI — Milano, Pisa e Napoli.

I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 21 aprile 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

<i>Ricci</i> . Della trasformazione delle forme differenziali quadratiche . . . . .	Pag. 527
<i>Riccò</i> . Osservazioni astrofisiche della Nova (18.1912) Geminorum 2, eseguite nel R. Osservatorio di Catania . . . . .	" 533
<i>Quercigh</i> . Sulla identità della sinchisite con la parisite (pres. dal Socio <i>Struever</i> ) (*) . . . . .	" 535
<i>Parravano e De Cesaris</i> . Il sistema $Sb_2S_3-SnS$ (pres. dal Socio <i>Paterno</i> ) . . . . .	" "
<i>Ravenna e Babini</i> . Sulla presenza dell'acido cianidrico libero nelle piante (pres. dal Socio <i>Ciammician</i> ) . . . . .	" 540
<i>Pavarino</i> . Batteriosi dell' <i>Aster chinensis</i> L.: <i>Bacillus Asteraccarum</i> n. sp. (pres. dal Socio <i>Briosi</i> ) . . . . .	" 544

---

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli

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

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile.

Roma 5 maggio 1912. N. 9.

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 5 maggio 1912.*

Volume XXI.º — Fascicolo 9.º

I.º SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

## 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 6 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 mezza a carico degli autori.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

*Seduta del 5 maggio 1912.*

P. BLASERNA Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

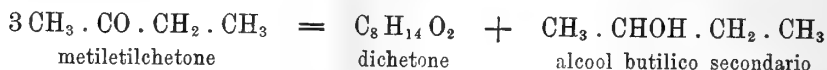
*Contegno del metiletilchetone.*

Nella nostra XVIII Nota <sup>(1)</sup> abbiamo accennato che il metiletilchetone ha un comportamento diverso dall'acetone con gli alcoli metilico ed etilico. Come venne allora dimostrato, l'acetone si addiziona ai due alcoli per formare rispettivamente i glicoli isobutilenico e trimetiletilenico; contemporaneamente esso viene ridotto ad alcool isopropilico generando le aldeide formica ed acetica, che, a loro volta, si condensano coi relativi alcoli producendo i glicoli etilenico e dimetiletilenico. Impiegando, in luogo dell'acetone, il suo immediato omologo, l'etiletilchetone, era da aspettarsi un analogo quadro di reazioni: ma invece tutte le indagini per scoprire la presenza di glicoli riuscirono sinora infruttuose. Per questa ragione abbiamo ripreso la ricerca, che ci condusse ad un risultato inaspettato e veramente notevole. I nostri studi in proposito non sono ancora esaurienti e dovranno essere completati, ma crediamo d'essere in grado di pronunciarci intorno alla natura del prodotto principale della reazione.

Il metiletilchetone si condensa con se stesso alla luce, indipendentemente dagli alcoli presenti, dando origine ad un dichetone e riducendosi

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, 5<sup>a</sup> serie, vol. (20) I, pag. 721 (1911).

per altra parte ad alcool butilico secondario. La reazione potrebbe essere rappresentata nel seguente modo:



e corrisponderebbe al tipo delle reciproche ossidazioni e riduzioni che la luce tanto frequentemente provoca e favorisce. Nel caso attuale la reazione presenta un particolare interesse, essendo il prodotto di condensazione assai probabilmente il *paradichetone* che per azione dell'ammoniaca dà il *tetrametilpirrolo*.

Noi abbiamo osservato che altri chetoni superiori sembrano avere un simile contegno e che anche l'acetone, in via secondaria e limitatamente, si condensa con se stesso: la parte volatile con vapore acqueo del prodotto ottenuto l'anno scorso dall'acetone ed alcool etilico, riscaldata con acetato ammonico in soluzione acetica (reazione di Knorr), dà una lieve reazione col fuscello d'abete intriso d'acido cloridrico, ed una intensa colorazione col reattivo di Ehrlich: dal che si potrebbe desumere la presenza dell'acetonilacetone.

La formazione di paradichetoni alla luce fa nascere le più liete speranze anche in chi non è proclive ad attribuire alla propria esperienza un significato che oltrepassi i limiti della diretta osservazione.

*Metiletilchetone in alcool metilico.* — Alla luce venne esposta una soluzione di 500 gr. del chetone in un litro d'alcool metilico durante i mesi dal 31 marzo al 1° gennaio. Dal prodotto, debolmente colorato in giallo, si ebbe, nell'aprire i matracci, una lieve effervescenza: esso venne sottoposto ad una distillazione a bagno-maria per eliminare la parte rimasta inalterata, ed il residuo a sua volta distillato con vapore acqueo.

Il residuo della distillazione, che contiene in sospensione un olio denso e rossatro, venne posto da parte.

Il distillato (circa 700 cc.), saturato con carbonato potassico, si divide in due strati: la parte oleosa, seccata con lo stesso sale, venne distillata a pressione ordinaria per separare la porzione più volatile che passa fino a 100°, in cui è contenuto l'*alcool butilico secondario*, che bolle a 99°. Per dimostrarne la presenza, si agitò tutta la frazione (14 gr.) con una soluzione di bisolfito sodico al 33% (così si elimina il metiletilchetone) e poi con etere; il prodotto, che passava fra 90° e 100°, fu trasformato con iodio e fosforo nel corrispondente ioduro, che distillò integralmente a 118-120°. L'ioduro butilico secondario bolle, secondo Lieben, a 119-120°<sup>(1)</sup>. La porzione meno volatile, che a pressione ordinaria passerebbe sopra i 100°, venne frazionata a pressione ridotta. La parte principale, che a 15 mm. passa fra i 79° e i 95°, contiene il suaccennato dichetone, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; esso si forma del pari dal me-

(\*) Vedi Beilstein, I vol., pag. 193.

tilettilchetone per azione della luce in soluzione di alcool etilico, e noi ci siamo giovati, per il suo studio ulteriore, di questa seconda esperienza, che è stata eseguita con maggiori quantità di materiale.

*Metilettilchetone in alcool etilico.* — La soluzione di 1200 cc. del chetone (p. eb. 79°) in 2400 cc. d'alcool etilico (99,8%) rimase esposta al sole dal 14 giugno al 1° gennaio 1912. Le prime operazioni furono analoghe a quelle ora accennate, e non è mestieri di ripeterne la descrizione.

Il nostro lavoro si è limitato finora all'esame della parte del prodotto volatile col vapore acquoso. Questa, dopo averla liberata dalla porzione che passa fino a 100° e che contiene l'alcool butilico secondario, venne sottoposta ad un frazionamento a pressione ridotta. Anche in questa esperienza la maggiore quantità di liquido passò entro un intervallo di temperatura che va dai 78° ai 95° a 14 mm.; ma prima di procedere all'ulteriore studio del composto contenuto in questa frazione, abbiamo cercato di separare le sostanze di natura glicolica che, per analogia col contegno dell'acetone, avrebbero potuto esser presenti. A questo scopo abbiamo pensato di sciogliere il prodotto nell'acqua e di farne una esauriente estrazione con etere, ammettendo che il glicol sarebbe rimasto precipuamente nella soluzione acquosa: ma questa non trattenne quasi nulla (1 gr.), e pressochè tutto il prodotto passò nell'etere. La parte principale di questo (78-95°; 24 gr.) venne ora sottoposta ad un'accurata rettificazione, per cui essa passò segnatamente fra 81° e 85°. Per l'analisi venne separata la frazione bollente a 82° a 11 mm. Questa condusse, come si è detto, alla formola



Analisi:

	Trovato		Calcolato per $C_8H_{14}O_2$
C	67,24	67,40	67,60
H	9,87	9,81	9,84

È un liquido solubile nell'acqua, d'un odore speciale che ricorda lontanamente quello dell'acetonilacetone, ma che è molto più marcato di questo ultimo. All'aria acquista reazione acida. Sulla cute produce una colorazione rossa, che compare peraltro appena dopo uno o due giorni, analogamente a quanto fa l'allossana. Noi crediamo che questa frazione non sia formata da un unico composto, ma che in essa sia contenuto un dichetone della formola suindicata, lo prova la *diossima*,  $C_8H_{14}(NOH)_2$ , che si forma facilmente, facendo agire sul prodotto (7 gr.) in soluzione idroalcolica (20 cc. di acqua e 25 di alcool), il cloridrato di idrossilammina (9 gr.) in presenza di carbonato sodico (22 gr.) a ricadere a bagno-maria per 15 ore. Dopo avere eliminato l'alcool, si riprende con acqua che lascia indietro l'ossima (2,8 gr.);

questa, purificata dall'alcool, si presenta in prismi splendenti che fondono a 202°. Nel vuoto sull'acido solforico, sfioriscono, perdendo una molecola di acqua.

Analisi:

	Trovato		Calcolato per $C_8H_{16}O_2N_2 + H_2O$
$H_2O$	9,55	9,55	9,47
			Calcolato per $C_8H_{16}O_2N_2$
C	55,91		55,81
H	9,54		9,27
N	16,33		16,28

La diossima è insolubile nell'acqua, poco nell'etere, e può essere cristallizzata dagli alcoli metilico ed etilico in cui si scioglie facilmente a caldo.

La soluzione alcalina da cui si separò la diossima, venne acidificata ed estratta con etere. Si ottiene un olio denso, che lentamente cristallizza; la sua quantità è peraltro anch'essa sempre esigua rispetto a quella del prodotto impiegato, ciò che può fare ritenere che in esso sia presente una sostanza che non si combina con l'idrossilammina.

Per stabilire la natura del dichetone contenuto nella frazione principale del prodotto esaminato, abbiamo pensato di ricorrere subito alla reazione Knorr, perchè, secondo la nostra supposizione, era da prevedersi che la condensazione del metiletichetone avrebbe condotto ad un paradichetone. Scaldando una piccola quantità dell'olio in parola in soluzione acetica con acetato ammonico, il liquido si colora subito in bruno; diluendo con acqua e neutralizzando con potassa, si separano delle squamette perlacee, di odore fecale, che arrossano debolmente il fuscello d'abete intriso di acido cloridrico e danno la reazione di Ehrlich. La formazione di un pirrolo era, così, dimostrata. Per ottenerlo in maggior quantità, ci siamo valse della reazione di Paal, scaldando cioè l'olio contenente il dichetone con ammoniacca alcoolica in tubo chiuso a bagno-maria a 100° per un'ora. Dal liquido colorato in giallo si separano, per aggiunta di acqua, le pagliette perlacee sopraindicate. Siccome la sostanza è oltremodo alterabile all'aria, abbiamo operato su piccola quantità e l'abbiamo analizzata senza purificarla ulteriormente. La suddetta soluzione ammoniacale venne precipitata incompletamente con acqua, e le squamette perlacee separatesi, raccolte su filtro, lavate con acqua, spremute fra carta e seccate nel vuoto. Il pirrolo così ottenuto, è quasi privo di colore: fonde a 114°, non dà la reazione coll'abete ed acido cloridrico ed assai lievemente quella di Ehrlich. L'analisi condusse alla formola preveduta:



Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{13}N$
C	77,66	78,05
H	10,80	10,57
N	11,39	11,38

Il rendimento è di circa il 50%. Dal liquido alcoolico da cui venne ottenuto per precipitazione incompleta il pirrolo ora descritto, si separa, per ulteriore aggiunta di acqua, un prodotto colorato in bruno che dà assai marcata la reazione di Ehrlich.

Il pirrolo, fusibile a 114°, è solubile in tutti gli ordinari solventi; si altera assai rapidamente all'aria, assumendo un colore prima giallo, poi bruno ed infine resinificandosi. È volatile col vapore acqueo, ma si scompone in parte durante la distillazione; il liquido giallo che resta indietro, dà la reazione di Ehrlich.

Trattando il pirrolo solido con una soluzione eterea satura di acido picrico, il liquido si colora in bruno e, se il prodotto impiegato era sufficientemente puro, si separano tosto prismetti gialli, che, raccolti su filtro, lavati con etere e seccati, fondono a 130°. Il *picrato*  $C_8H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , così ottenuto, è molto più stabile e può essere conservato per qualche tempo.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{16}O_7N_4$
N	15,77	15,91

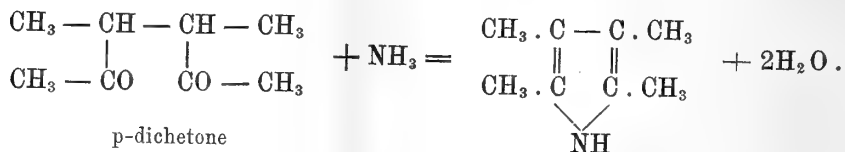
Esso è insolubile nell'etere petrolico; dal benzolo può ottenersi in grossi cristalli splendenti, bene sviluppati, colorati in giallo-bruno.

Dal picrato, per trattamento colla quantità necessaria di soda in sospensione eterea, si riottiene libero il pirrolo in squamette perlacee quasi senza colore, che non danno la reazione di Ehrlich; bollendo il pirrolo con acqua, la reazione può essere ottenuta.

Abbiamo preparato anche il composto con la trinitroresorcina (acido stifnico), che si presenta in aghetti rossastri e fonde a 159°.

Da quanto abbiamo esposto risulta che per azione dell'ammoniaca alcoolica sul dichetone formatosi alla luce dal metilettilchetone, si ottiene un pirrolo, che, quando è sufficientemente puro, non dà né la reazione coll'abete intriso di acido cloridrico, né quella di Ehrlich coll'aldeide *p*-dimetilammionobenzoica. Secondo le belle ricerche di Willstätter sul fillopirrolo, questo sarebbe un carattere dei pirroli completamente sostituiti al carbonio. Il

nostro prodotto deve essere quindi il *tetrametilpirrolo*; ed il dichetone da cui proviene, dovrebbe avere la seguente costituzione:



Resta naturalmente da stabilire se questo dichetone sia il solo prodotto contenuto nella frazione da noi esaminata; ciò che non apparisce probabile e che le ulteriori ricerche dimostreranno.

Il nostro amico prof. Giuseppe Plancher ci comunica gentilmente di avere preparato il tetrametilpirrolo dal trimetilacetilpirrolo per riscaldamento con metilato sodico; il suo prodotto fonde a 111° ed ha proprietà corrispondenti a quelle ora descritte.

Il paradichetone da noi ottenuto, reagisce più o meno facilmente con le ammine; noi ne abbiamo studiato il contegno con la fenilidrazina e la *p*-fenilendiammina, e riteniamo che i derivati ottenuti siano pirrolici.

La *fenilidrazina*, in soluzione acetica col dichetone dà un prodotto oleoso, che dopo qualche tempo si solidifica. Purificato dall'alcool metilico, si presenta in aghetti privi di colore, dal punto di fusione 130°. Esso ha la composizione corrispondente alla formola:

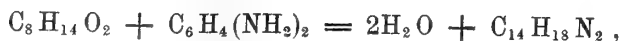


Analisi:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2$
C	78,46	78,50
H	8,32	8,41
N	13,23	13,08

Il composto è solubile negli ordinari solventi, fuorchè nell'acqua; è abbastanza stabile.

La *p*-fenilendiammina, bollita in soluzione alcoolica col dichetone per qualche minuto, reagisce su quest'ultimo, ed il liquido si colora in giallastro. Diluendo con acqua, si separa un olio che tosto si solidifica. Purificato rapidamente dall'alcool, si ottiene in prismetti quasi privi di colore, che fondono a 174-175°. La sua composizione corrisponde alla seguente formola:



ed è però un isomero del precedente composto.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{18}N_2$
C	78,62	78,50
H	8,43	8,41
N	13,01	13,08

Esso è abbastanza stabile e può essere facilmente cristallizzato dall'alcool bollente, da cui si separa per raffreddamento; le soluzioni alcoliche, dopo qualche tempo, arrossano.

Come si è detto più sopra, noi non abbiamo esaminato che la parte del prodotto greggio della reazione la quale è volatile col vapore acqueo. Il residuo, liberato per filtrazione da un olio resinoso, saturato con carbonato potassico, diede un liquido oleoso, che, alla pressione di 15 mm., passò fra 80° e 150°. Anch'esso, può essere estratto quasi completamente, mercè l'etere, dalla sua soluzione acquosa. Lo studio ulteriore di questo prodotto rimane riserbato a nuove esperienze; siccome solamente la parte più volatile di esso dà la reazione di Knorr, sembrerebbe che contenesse composti che non sono dichetoni come quello descritto in questa Nota.

Ricorderemo infine con gratitudine l'aiuto indefesso ed efficace che ci fu prestato dal dott. Fedro Pirani.

Chimica fisica. — *Per la storia della spettrochimica.* Nota del Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Matematica.** — *Sugli integrali curvilinei del Calcolo delle Variazioni.* Nota II di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

1. Ci proponiamo di dimostrare qui una proposizione già annunciata nella Nota I, e che ci sembra notevole. Ne faremo poi alcune applicazioni.

2. Consideriamo, insieme alla  $C$ , un'altra curva  $C_1$ , interna essa pure al campo  $A$  <sup>(1)</sup> e continua e rettificabile. Indicando con

$$\int_C F(x, y, x', y') ds \quad , \quad \int_{C_1} F(x, y, x', y') ds$$

gli integrali della funzione  $F$  estesi alle due curve, vogliamo dimostrare che

*Se la curva  $C_1$  tende alla  $C$  <sup>(2)</sup> in modo che la sua lunghezza tenda alla lunghezza di quest'ultima, è*

$$\lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F(x, y, x', y') ds = \int_C F(x, y, x', y') ds.$$

Riprendendo la funzione  $\bar{F}(x, y, x', y')$  del n. 4 della Nota I, possiamo applicarle il teorema del n. 27 della Memoria (T) <sup>(3)</sup> e scrivere

$$\int_C \bar{F}(x, y, x', y') ds \leq \text{Min} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} \bar{F}(x, y, x', y') ds.$$

Ed essendo

$$\bar{F}(x, y, x', y') = F(x, y, x', y') + m \sqrt{x'^2 + y'^2},$$

abbiamo

$$\begin{aligned} \int_C F(x, y, x', y') ds + m \int_C \sqrt{x'^2 + y'^2} ds &\leq \\ &\leq \text{Mim} \lim_{C_1 \equiv C} \left\{ \int_{C_1} F(x, y, x', y') ds + m \int_{C_1} \sqrt{x'^2 + y'^2} ds \right\}. \end{aligned}$$

<sup>(1)</sup> Conserveremo qui tutte le notazioni della Nota I.

<sup>(2)</sup> Per tutto ciò che si riferisce alla convergenza di una curva verso un'altra, vedi M. Fréchet, *Sur quelques points du calcul fonctionnel*. Rend. Circ. Matem. di Palermo, tomo XXII (1906). Ricordiamo che condizione necessaria e sufficiente affinché  $C_1$  tenda a  $C$  è che esista una rappresentazione simultanea delle curve  $C$  e  $C_1$

$$\begin{aligned} x &= x(t) \quad , \quad y = y(t) \\ x &= x_1(t) \quad , \quad y = y_1(t) \end{aligned} \qquad (t^{(0)} = t \leq t^{(1)})$$

in modo che le  $x_1(t)$ ,  $y_1(t)$  tendano uniformemente e rispettivamente alle  $x(t)$ ,  $y(t)$ .

<sup>(3)</sup> Veramente il teorema, al luogo citato, è dato solo per una successione di curve: la dimostrazione però può ripetersi tal quale anche nel caso generale.



Ma è

$$\int_C \sqrt{x'^2 + y'^2} ds = \text{lunghezza di } C$$

$$\int_{C_1} \sqrt{x'^2 + y'^2} ds = \text{lunghezza di } C_1,$$

e, per ipotesi, la lunghezza di  $C_1$  tende a quella di  $C$ . È dunque

$$\lim_{C_1 \equiv C} \int_C \sqrt{x'^2 + y'^2} ds = \lim_{C_1 \equiv C} \text{lunghezza } C_1 = \text{lunghezza } C$$

e perciò

$$\begin{aligned} & \int_C F(x, y, x', y') ds + m \int_C \sqrt{x'^2 + y'^2} ds \leq \\ & \leq \text{Min} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F(x, y, x', y') ds + m \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} \sqrt{x'^2 + y'^2} ds, \\ (1) \quad & \int_C F ds \leq \text{Min} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F ds. \end{aligned}$$

Sia, ora,  $M$  un numero positivo *maggiore* del più grande dei valori assoluti dei massimi delle due funzioni  $F$  e  $F_1$ , per tutti i punti  $(x, y)$  di  $A$  e per tutti quelli  $(x', y')$  della circonferenza  $x'^2 + y'^2 = 1$ ; e consideriamo la funzione

$$\bar{F}(x, y, x', y') \equiv F(x, y, x', y') - M \sqrt{x'^2 + y'^2},$$

per la quale si ha

$$\bar{F}_1 \equiv F_1 - M \frac{1}{(x'^2 + y'^2)^{3/2}}.$$

Questa nuova funzione  $\bar{F}$  soddisfa a tutte le condizioni poste per le  $F$ , e inoltre, alle due

$$\bar{F} < 0, \quad \bar{F}_1 < 0$$

in tutti i punti  $(x, y)$  di  $A$  e  $(x', y')$  di  $x'^2 + y'^2 = 1$ . Lo stesso teorema del n. 27 della Memoria (T) dà perciò

$$\begin{aligned} & \int_C \bar{F} ds \geq \text{Mass} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} \bar{F} ds \\ & \int_C F ds - M \int_C \sqrt{x'^2 + y'^2} ds \geq \text{Mass} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F ds - M \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} \sqrt{x'^2 + y'^2} ds \\ & \int_C F ds \geq \text{Mass} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F ds. \end{aligned}$$

Da questa disuguaglianza e dalla (1), concludiamo che esiste il limite dell'integrale  $\int_{C_1} F ds$ , quando  $C_1$  tende a  $C$ , nel modo detto, e che è

$$(2) \quad \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F ds = \int_C F ds.$$

Il nostro teorema è dunque perfettamente dimostrato.

3. Si potrebbe essere indotti a credere che il tendere a zero della differenza delle lunghezze delle curve  $C_1$  e  $C$ , al tendere di  $C_1$  a  $C$ , sia condizione, oltre che sufficiente, anche necessaria perchè si verifichi la uguaglianza (2) (tranne naturalmente il caso della  $F \equiv 0$ ). È facile però convincersi del contrario. Si prenda

$$F(x, y, x', y') \equiv \frac{x'^2}{\sqrt{x'^2 + y'^2}}$$

e come curva  $C$  il segmento rettilineo che unisce i punti del piano  $(x, y)$  di coordinate  $(0, 0)$ ,  $(1, 0)$ . Si costruisca la  $C_1$  congiungendo questi due punti con una spezzata di  $2n$  lati, tutti di lunghezza  $\frac{1}{2n}$ , alternativamente perpendicolari e paralleli a  $C$ , e così disposti che quelli perpendicolari abbiano sempre un estremo in  $C$ . È allora

$$\int_C \frac{x'^2}{\sqrt{x'^2 + y'^2}} ds = \int_C ds = 1$$

$$\int_{C_1} \frac{x'^2}{\sqrt{x'^2 + y'^2}} ds = \int_{C_1} x'^2 ds = 1.$$

In questo caso, la (2) è dunque verificata, mentre è: lunghezza di  $C_1 = 2 = 2 \cdot$  lungh.  $C$ .

4. Dal teorema del n. 2 deduciamo questo corollario:

*Se una linea  $C$  si deforma con continuità, in modo da conservare sempre la stessa lunghezza, l'integrale della funzione  $F$ , esteso alla  $C$ , varia pure con continuità.*

5. Un'altra proposizione vogliamo ora dedurre da quella del n. 2. È necessario però premettere il seguente lemma:

*Se le funzioni  $s_n(x)$ , tutte non decrescenti, convergano, per  $n = \infty$ , in ogni punto di  $(a, b)$  verso una funzione continua  $s(x)$ , la convergenza è uniforme.*

Preso un numero positivo  $\varepsilon$ , sia  $\delta$  tale che dalla disuguaglianza  $|x_1 - x_2| < \delta$  ( $x_1$  e  $x_2$  punti di  $(a, b)$ ) si deduca sempre

$$|s(x_1) - s(x_2)| < \varepsilon.$$

Si divida  $(a, b)$  in un numero  $r$  di parti tutte  $< \delta$ . È possibile, per la convergenza delle  $s_n(x)$ , determinare un numero  $\bar{n}$  tale che, per ogni  $n > \bar{n}$ , sia

$$|s(x) - s_n(x)| < \varepsilon$$

in tutti gli  $r + 1$  estremi di queste parti. È allora, indicando con  $x_1$  e  $x_2$  gli estremi di una parte qualunque, e con  $x$  un punto arbitrario compreso tra essi,

$$\begin{aligned} |s(x_1) - s(x)| < \varepsilon \quad , \quad |s(x_2) - s(x)| < \varepsilon \\ s(x_1) - \varepsilon < s_n(x_1) \leq s_n(x) \leq s_n(x_2) < s(x_2) + \varepsilon \\ s(x) - 2\varepsilon < s_n(x) < s(x) + 2\varepsilon \\ |s(x) - s_n(x)| < 2\varepsilon \end{aligned}$$

e ciò per tutti gli  $n > \bar{n}$  e tutti i punti di  $(a, b)$ . Il lemma è così dimostrato.

6. Possiamo, dopo ciò, dimostrare il teorema di convergenza che segue.

Sia  $f(x, y, p)$  una funzione delle tre variabili  $x, y, p$ , tale che

$$x'f\left(x, y, \frac{y'}{x'}\right) \equiv F(x, y, x', y')$$

soddisfi alle condizioni poste per la  $F$  ai numeri precedenti; siano poi  $y(x)$ ,  $\bar{y}(x)$  due funzioni date nell'intervallo  $(a, b)$  ed ivi *assolutamente continue*. Allora

Se la  $y(x)$  tende uniformemente in  $(a, b)$  alla  $\bar{y}(x)$  e  $\int_a^b \sqrt{1 + y'(x)^2} dx$  tende a  $\int_a^b \sqrt{1 + \bar{y}'(x)^2} dx$ , il primo dei due integrali

$$\int_a^x f(x, y(x), y'(x)) dx \quad , \quad \int_a^x f(x, \bar{y}(x), \bar{y}'(x)) dx$$

tende uniformemente, in tutto  $(a, b)$ , al secondo.

Per l'assoluta continuità delle funzioni  $y(x)$ ,  $\bar{y}(x)$ : 1°, esistono in tutti i punti di  $(a, b)$ , ad eccezione al più di un insieme di misura nulla, le derivate  $y'(x)$ ,  $\bar{y}'(x)$  <sup>(1)</sup>; 2°, esistono gli integrali

$$\int_a^x \sqrt{1 + y'(x)^2} dx \quad , \quad \int_a^x \sqrt{1 + \bar{y}'(x)^2} dx$$

e rappresentano, rispettivamente, le lunghezze delle curve  $y = y(x)$ ,  $y = \bar{y}(x)$ , nell'intervallo  $(a, x)$  <sup>(2)</sup>; 3°, esistono gli integrali che stiamo per scrivere

<sup>(1)</sup> Vedi H. Lebesgue, *Leçons sur l'intégration* ecc., pag. 128.

<sup>(2)</sup> Vedi L. Tonelli, *Sulla rettificazione delle curve*. Atti della R. Acc. delle Scienze di Torino, 1907-08.

e valgono le uguaglianze

$$(3) \quad \begin{cases} \int_a^\infty f(x, y, y') dx = \int_{s(a)}^{s(\infty)} F(x(s), y(s), x'(s), y'(s)) ds \\ \int_a^\infty f(x, \bar{y}, \bar{y}') dx = \int_{\bar{s}(a)}^{\bar{s}(\infty)} F(\bar{x}(s), \bar{y}(s), \bar{x}'(s), \bar{y}'(s)) ds \quad (1). \end{cases}$$

Inoltre, perchè per ipotesi è

$$\lim_{y=\bar{y}} \int_a^b \sqrt{1 + y'(x)^2} dx = \int_a^b \sqrt{1 + \{\bar{y}'(x)\}^2} dx,$$

è anche, per ogni  $x$  di  $(a, b)$

$$\lim_{y=\bar{y}} \int_a^\infty \sqrt{1 + \{y'(x)\}^2} dx = \int_a^\infty \sqrt{1 + \{\bar{y}'(x)\}^2} dx.$$

Ciò risulta subito osservando che è

$$\begin{aligned} \text{Min} \lim_{y=\bar{y}} \int_a^\infty \sqrt{1 + \{y'(x)\}^2} dx &\geq \int_a^\infty \sqrt{1 + \{\bar{y}'(x)\}^2} dx \\ \text{Min} \lim_{y=\bar{y}} \int_x^b \sqrt{1 + \{y'(x)\}^2} dx &\geq \int_x^b \sqrt{1 + \{\bar{y}'(x)\}^2} dx. \end{aligned}$$

Applicando il lemma dimostrato al n. precedente, si ha anche che la convergenza dell'integrale  $\int_a^\infty \sqrt{1 + \{y'(x)\}^2} dx$  è uniforme in tutto  $(a, b)$ .

Per il teorema del n. 2 si ha poi

$$\lim_{y=\bar{y}} \int_{s(a)}^{s(\infty)} F(x, y, x', y') ds = \int_{\bar{s}(a)}^{\bar{s}(\infty)} F(\bar{x}, \bar{y}, \bar{x}', \bar{y}') ds.$$

Anche qui la convergenza è uniforme. Invero, le  $s(x)$ , poichè convergono uniformemente verso la  $\bar{s}(x)$ , costituiscono una varietà di funzioni ugualmente continue in  $(a, b)$ : sono tali cioè che, preso un  $\varepsilon$  arbitrario, si può sempre, in corrispondenza, determinare in  $\delta$  per il quale, dalla disuguaglianza  $|x_1 - x_2| < \delta$ , con  $x_1, x_2$  punti di  $(a, b)$ , scende l'altra

$$|s(x_1) - s(x_2)| < \varepsilon,$$

qualunque sia la  $s(x)$  della varietà. Osserviamo, ora, che nei punti  $(x, y)$  nei quali si considera la  $F$  e in quelli  $(x', y')$  della circonferenza  $x'^2 + y'^2 = 1$ , la  $F$  stessa è continua e quindi in modulo resta inferiore ad un numero fisso  $M$ ; e ricordiamo che i punti dell'intervallo  $(s(a), s(b))$  in cui non è  $\overline{x'(s)^2} + \overline{y'(s)^2} = 1$  costituiscono un insieme di misura nulla, insieme che,

(1) Cfr. L. Tonelli, *Sugli integrali curvilinei*. Rend. Acc. Lincei, febbraio 1911.

come si sa, è perfettamente trascurabile agli effetti dell'integrazione. Possiamo scrivere, perciò,

$$\left| \int_{s(a)}^{s(x_1)} F(x, y, x', y') ds - \int_{s(a)}^{s(x_2)} F(x, y, x', y') ds \right| = \\ = \left| \int_{s(x_2)}^{s(x_1)} F(x, y, x', y') ds \right| < |s(x_1) - s(x_2)| M < \epsilon M.$$

Gli integrali

$$\int_{s(a)}^{s(x)} F(x, y, x', y') ds$$

risultano così ugualmente continui in  $(a, b)$ . Ciò basta per essere sicuri della loro convergenza uniforme.

Tenendo conto delle uguaglianze (3), il teorema propostoci risulta interamente dimostrato.

7. Facciamo un'altra applicazione del teorema del n. 2.

Si debba risolvere il seguente problema — detto degli *isoperimetri* — : fra tutte le curve  $C$  (<sup>1</sup>), giacenti in un dato campo ed aventi tutte la stessa lunghezza, trovare quella che rende minimo (o massimo) l'integrale

$$\int_C F(x, y, x', y') ds.$$

Si determini il limite inferiore (o superiore)  $I$  dei valori che l'integrale assume per tutte le possibili curve  $C$ , e si scelga una successione  $C_1, C_2, \dots$  di tali curve in modo che sia

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{C_n} F ds = I.$$

Le curve  $C_n$ , avendo tutte la stessa lunghezza, ammettono, per un noto teorema, una curva limite  $\bar{C}$ . Se allora è possibile dimostrare (<sup>2</sup>) che la lunghezza della  $\bar{C}$  (che non può essere maggiore) è precisamente uguale a quella delle  $C_n$ , il teorema del n. 2 mostra che è

$$\int_C F ds = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{C_n} F ds = I,$$

vale a dire, stabilisce l'esistenza del minimo (o massimo) di cui qui è questione.

Il metodo ora usato si applica anche alla risoluzione del problema generale di minimo (massimo): trovare, fra tutte le curve di un dato campo, quella che rende minimo (massimo) l'integrale della  $F$ . Solo qui si deve aggiungere in più la dimostrazione dell'esistenza di una curva limite per le  $C_1, C_2, \dots$ , determinate come dianzi.

(<sup>1</sup>) Si potrebbe considerare anche solo una classe speciale di tali curve.

(<sup>2</sup>) In taluni casi la dimostrazione è immediata.

Fisica. — *Ricerche spettrali sull'arco fra carboni a piccole pressioni.* Nota del dott. M. LA ROSA, presentata dal Corrispondente D. MACALUSO.

Fisica terrestre. — *Il terremoto del 24 gennaio 1912 nelle Isole Jonie e sua velocità di propagazione.* Nota di G. AGAMENONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Chimica. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura.* Nota di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Contributo alla conoscenza dell'analogia tra il rame e l'argento* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'analogia prevista dal sistema periodico tra i composti del rame e quelli dell'argento venne accertata finora soltanto tra alcuni sali dell'argento monovalente e i corrispondenti sali rameosi. La comparazione non poteva estendersi ai sali rameici mancando qualunque composto ben definito dell'argento bivalente. L'esistenza stessa della forma bivalente per l'argento è sempre stata ritenuta dai più molto problematica. Mendeleeff considerava l'ossido argentario  $\text{Ag}_2\text{O}$  come un vero perossido analogo al perossido di sodio (2) e recentemente uno strenuo difensore del sistema periodico B. Brauner ha creduto di poter interpretare l'ossido argentario come un ossido salino (3),  $4\text{Ag}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}_3$ .

In alcune ricerche precedenti io ho dimostrato che l'ossido argentario non appartiene al tipo dell'acqua ossigenata (4); che i sali di argento sciolti

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

(2) Principes de chimie: tome II, 458.

(3) Berichte d. Chem. Gesel. XL (1907), 3371.

(4) Rend. Accad. Lincei XV (1906), 503.

in presenza di un eccesso di bicarbonato potassico e di pirofosfato alcalino vengono ossidati dai persolfati a composti, nei quali il rapporto fra argento e ossigeno attivo corrisponde a quello richiesto per composti dell'argento bivalente <sup>(1)</sup>; e infine ho avuto la ventura di isolare allo stato solido il primo sale dell'argento bivalente, il persolfato argenterico e piridina <sup>(2)</sup> che ha la formula:  $\text{AgS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{Py}$ .

Questo singolare composto si ottiene facilmente aggiungendo a freddo a una soluzione di persolfato potassico (8 mol.) una soluzione di nitrato di argento (1 mol.) in piridina (6 mol.). Il liquido si colora dapprima in giallo poi in aranciato, e infine s'intorbida per la formazione di una polvere giallo-aranciata che al microscopio risulta costituita da cristallini trasparenti prismatici per lo più riuniti in aggregati felciformi.

L'analisi, e in special modo il dosamento dell'ossigeno attivo di questo composto, e inoltre tutto il suo comportamento chimico, stanno a provare che in esso l'argento è contenuto nella forma bivalente.

In occasione di altre ricerche sui persolfati dei metalli bivalenti <sup>(3)</sup>, venne da me in seguito descritto il composto  $\text{CuS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{Py}$  di costituzione simile a quella del persolfato argenterico e che si ottiene in modo analogo.

Mi parve interessante, quale contributo alla conoscenza dell'analogia tra il rame e l'argento, ricercare se anche nella forma bivalente detti elementi fossero isomorfogeni, cioè se fra i composti su ricordati esistesse, oltre alla analogia di costituzione, somiglianza cristallografica.

Il composto di rame, che è turchino-violetto, si presenta in cristallini prismatici a base rombica: il composto argenterico si ha qualche volta in aghi e più spesso in aggregati cristallini. Purtroppo le misure delle costanti cristallografiche, tanto per l'uno che per l'altro composto, non sono possibili per l'estrema piccolezza dei loro cristalli.

Per decidere se in due composti erano isomorfi, restava quindi, unica via, il metodo di Retgers <sup>(4)</sup>, cioè bisognava tentare la preparazione di cristalli di miscela approfittando della circostanza favorevole che i due composti sono diversamente colorati.

Ma anche l'applicazione del metodo di Retgers al nostro caso presentava difficoltà non lievi. Non era possibile preparare cristalli di miscela facendo evaporare soluzioni miste dei due composti per la ragione ch'essi sono praticamente insolubili in acqua.

Bisognava quindi prepararli contemporaneamente in seno allo stesso liquido. Ma qui s'incontrava la difficoltà che i composti si formano con velocità diversa.

<sup>(1)</sup> Rend. Accad. Lincei XVI (1907), 72.

<sup>(2)</sup> Atti del Reale Istituto Veneto (1911), LXX, parte II, 899.

<sup>(3)</sup> Zeitsch. f. anorg. Ch. LXXI (1911), 347.

<sup>(4)</sup> Zeitschr. phys. Chem. VIII, 6.

Mentre il composto di rame si separa quasi subito appena si aggiunge ad una soluzione concentrata di persolfato un sale di rame e piridina, quello di argento si separa soltanto dopo che è avvenuta l'ossidazione dell'argento alla forma bivalente. Questa ossidazione avviene a freddo e in pochi minuti, ma è prevedibile l'inconveniente che il sale argenteo o una parte di esso si separi dalla soluzione soltanto dopo che tutto il sale di rame sia già cristallizzato.

Dapprima ho tentato di ovviare a questo inconveniente aggiungendo solfato di rame e piridina alla soluzione di persolfato potassico (previamente addizionata di nitrato di argento e piridina) soltanto quando detta soluzione aveva raggiunto il massimo della colorazione aranciata cioè quando era imminente la cristallizzazione del composto argenteo. Numerosi tentativi eseguiti a concentrazioni diverse mi mostrarono però in seguito ch'è possibile ottenere buoni risultati, cioè prodotti omogenei, anche introducendo contemporaneamente il sale di rame e quello di argento nella soluzione di persolfato, purchè si operi con soluzioni diluite. Impiegando una soluzione di persolfato potassico all'uno per cento, il persolfato di rame-piridina non si separa subito: si ha una soluzione soprasatura molto stabile e si può approfittare di questo ritardo per fare avvenire in seno al liquido stesso l'ossidazione dell'argento. Così da soluzioni diluite, e variando il rapporto tra argento e rame, ho potuto ottenere una serie di soluzioni solide cristalline, diversamente colorate (dall'aranciato, al giallo-grigio, al giallo-verdastro, al verde-oliva, al verde-azzurro) ognuna delle quali esaminata al microscopio risulta omogenea per forma e colore.

L'esistenza di questi cristalli di miscela sta a dimostrare l'isomorfismo tra i due composti in questione.

I cristalli misti molto ricchi in rame sono verdi azzurri, ben formati, e ricordano nell'aspetto il composto puro di rame; mentre quelli molto ricchi in argento sono aranciati e si presentano in aggregati a somiglianza del composto argenteo.

Tutti i cristalli misti sono abbastanza stabili allo stato di secchezza: lasciati invece a contatto dell'acqua madre subiscono, come il composto argenteo, una completa riduzione e si ridisciolgono.

Com'era facile prevedere, l'analisi dei cristalli misti confermò ch'essi sono da considerare come miscele del composto rameico col composto argenteo.

Dall'analisi di un campione giallo-verdastro ancora un po' umido si ebbero i seguenti risultati:

gr. 2,1304 di sostanza fornirono gr. 0,2664 di cloruro di argento e gr. 0,0952 di ossido rameico;

gr. 0,3282 di sostanza fornirono gr. 0,2226 di solfato di bario;



gr. 1,0014 di sostanza, previa riduzione con solfato ferroso, diedero per distillazione con soda caustica gr. 0,4423 di piridina che venne titolata acidimetricamente.

Da questi risultati si calcola per il rapporto atonico  $\frac{Ag}{Cu}$  il valore di  $\frac{1}{0,6438}$ , e per il metallo misto Ag (Cu) contenuto nei cristalli il peso atomico medio 90,27. Da ciò consegue che il rapporto  $\frac{Ag(Cu)}{SO_4} = \frac{1}{2,02}$  e quello  $\frac{Ag(Cu)}{Py} = \frac{1}{3,92}$

Come si vede questi rapporti corrispondono alla formula:



Chimica. — *Composti di sali alcalini e alcalino-terrosi con basi organiche* (1). Nota di F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mentre sono stati preparati moltissimi idrati e parecchi ammoniacati di sali alcalini e alcalino-terrosi, si conoscono pochi composti di questi sali con sostanze organiche a carattere basico. Nella letteratura sono descritti alcuni composti di sali alcalini con l'urea (2) e con la tiourea (3), e recentemente Pfeiffer (4) ha descritto due composti formati dalla piridina coi sali di potassio e di sodio dell'acido complesso cromipiridinsolfocianico. Sono molto noti per il loro impiego terapeutico il composto che il benzoato di sodio forma colla caffeina — che secondo le ricerche recenti di Pellini (5) esisterebbe soltanto in soluzione, mentre allo stato solido sarebbe una miscela dei componenti — e il composto di acetato di sodio ed esametilentetrammina, noto in terapia sotto il nome di cistopurina.

In continuazione delle ricerche eseguite in questo Laboratorio sui composti di sali idrati con l'esametilentetrammina (6) e con la caffeina (7), ho fatto reagire con queste basi diversi sali alcalini e alcalino-terrosi.

(1) Dessaignes J., 1857 pag. 545; Werther, J. pr., 35, 5.

(2) Rosenheim e Loewenstamm, Z. f. anorg. Chem., 34, 73.

(3) Ber. deutsch. chem. Ges., 39, (1906), 2124.

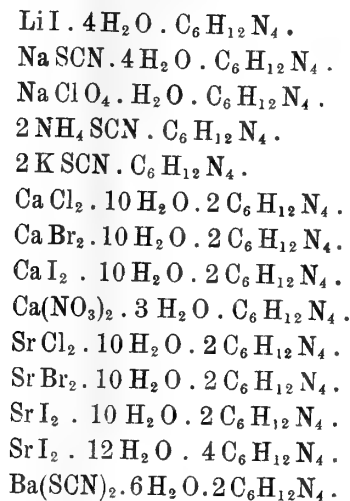
(4) Questi Rendiconti, 1910, I, 239, 333.

(5) Barbieri e Calzolari, Rend. Accad. Lincei, 1910, II, 584; 1911, I, 119, 164; Barbieri e Lanzoni, ibid. 1911, I, 161.

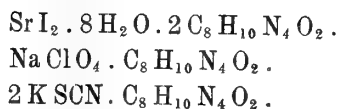
(6) Calzolari, Atti del R. Istituto veneto di Scienze e Lettere, LXX, II, 937.

(7) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica dell'Università di Ferrara, diretto dal prof. G. A. Barbieri.

Con l'esametilentetrammina ho ottenuto i seguenti composti:



e con la caffeina:



Tutti questi composti sono ben cristallizzati, ed è facile assicurarsi, anche col semplice esame microscopico, che si tratta di sostanze omogenee e non di miscele. Essi sono quasi tutti stabili all'aria, anche quelli ottenuti da sali igroscopici come il cloruro di calcio o da sali facilmente alterabili come l'ioduro di calcio e quello di litio. Si dimostrano lievemente igroscopici soltanto quei composti che contengono due molecole di sale alcalino per una di base.

Quanto al grado d'idratazione di questi composti, notiamo che i sali di potassio e di ammonio sono anidri, mentre i composti di sodio e di litio sono idrati; che i sali alogenati di calcio e di stronzio assumono due molecole di esametilentetrammina e 10 molecole d'acqua come i sali alogenati di magnesio, manganese, cobalto e nichel nei composti descritti in una Nota precedente <sup>(1)</sup>, e che il composto  $\text{Sr I}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  corrisponde perfettamente ai composti degli ioduri di magnesio, manganese, cobalto e nichel con la caffeina <sup>(2)</sup>.

Quanto alla tecnica della preparazione, notiamo che, in generale, per avere i composti in cristalli ben formati, giova impiegare un eccesso del sale alcalino o alcalino-terroso rispetto alla base.

<sup>(1)</sup> Rend. Accad. Lincei, 1910, II, 584.

<sup>(2)</sup> Atti R. Istituto veneto, loco citato.

PARTE SPERIMENTALE.

*Ioduro di litio — esametilentetrammina*

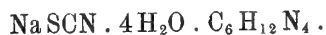


Cristallizza dalle soluzioni molto concentrate di ioduro di litio ed esametilentetrammina per lenta evaporazione nel vuoto.

Dà facilmente soluzioni soprasature. La separazione è facilitata dalla presenza di un eccesso di ioduro di litio. Cristalli incolori trasparenti, non igroscopici; non ingialliscono all'aria.

	Calcolato	Trovato
Li	2.02	2.08
I	36.67	36.39
N	16.19	16.09

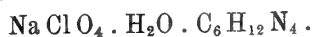
*Solfocianuro di sodio — esametilentetrammina*



Dalla miscela delle soluzioni concentrate dei componenti si separa lentamente in cristalli ben formati, non deliquescenti.

	Calcolato	Trovato
Na	7.84	8.12
SCN	19.81	19.43-19.54
N	19.11	18.70

*Perclorato di sodio — esametilentetrammina*



Si prepara come il precedente. È bene impiegare un eccesso di perclorato di sodio. Lunghi prismi ialini, non igroscopici.

	Calcolato	Trovato
Na	8.20	8.50-8.08
ClO <sub>4</sub>	35.44	35.28
N	19.97	19.42

*Solfocianuro di ammonio — esametilentetrammina*



Si ottiene mescolando soluzioni concentrate di solfocianuro d'ammonio (4 mol.) e di esametilentetrammina (1 mol.) e lasciando evaporare lentamente

su acido solforico. Grossi prismi a base rombica lievemente igroscopici. L'ammoniaca venne dosata distillando con magnesia la soluzione del composto.

	Calcolato	Trovato
NH <sub>3</sub>	11.65	12.05
SCN	39.73	39.48-39.56
N (ammon. totale)	28.75	28.40-28.52

*Solfocianuro di potassio — esametilentetrammina*  
 $2 \text{KSCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ .

Si prepara come il precedente. Cristalli perfettamente simili a quelli del composto d'ammonio, e pure igroscopici.

	Calcolato	Trovato
K	23.38	23.30
SCN	34.72	34.54
N	16.75	16.62

*Cloruro di calcio — esametilentetrammina*  
 $\text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ .

Si ottiene mescolando soluzioni concentrate di cloruro di calcio (4 mol.) e di esametilentetrammina (2 mol.) e lasciando evaporare lentamente su acido solforico. Cristallini regolari incolori, ialini, non deliquescenti, solubilissimi in acqua.

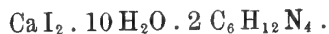
	Calcolato	Trovato
Ca	7.01	7.08
Cl	12.41	12.04-12.21
N	19.61	19.78

*Bromuro di calcio — esametilentetrammina*  
 $\text{CaBr}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ .

Si prepara come il precedente. Cristalli incolori, trasparenti, inalterabili all'aria.

	Calcolato	Trovato
Br	24.20	24.01
N	16.97	16.83

*Ioduro di calcio — esametilentetrammina*



Si ottiene mescolando soluzioni concentratissime di nitrato di calcio (2 mol.), ioduro di sodio (4 mol.) e di esametilentetrammina (2 mol.). Cristallini prismatici, incolori, trasparenti, stabili all'aria, non deliquescenti.

	Calcolato	Trovato
Ca	5.31	5.22
I	33.65	33.35-33.42
N	14.85	15.26-15.03

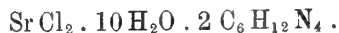
*Nitrato di calcio — esametilentetrammina*



Si prepara sciogliendo a caldo in pochissima acqua nitrato di calcio (1 mol.) ed esametilentetrammina (1 mol.). Per raffreddamento e col riposo si separano prismi ialini non deliquescenti, solubilissimi in acqua.

	Calcolato	Trovato
Ca	11.18	11.12
NO <sub>3</sub>	34.60	34.18
N (ammon.)	15.64	15.57

*Cloruro di stronzio — esametilentetrammina*



Si prepara come il corrispondente composto di calcio. Cristalli trasparenti, non igroscopici.

	Calcolato	Trovato
Sr	14.15	14.01
Cl	11.46	11.28
N	18.10	17.93

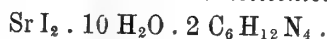
*Bromuro di stronzio — esametilentetrammina*



Si prepara come il corrispondente composto di calcio. Grossi cristalli tabulari, ialini.

	Calcolato	Trovato
Br	22.58	22.05-22.19
N	15.83	15.99

*Ioduro di stronzio — esametilentetrammina*



Si ottiene mescolando soluzioni di ioduro di stronzio (2 mol.) e di esametilentetrammina (1 mol.) e lasciando evaporare lentamente su acido solforico. Cristalli tabulari, incolori, inalterabili all'aria.

	Calcolato	Trovato
Sr	10.92	11.01
I	31.65	31.98
N	13.97	13.06-13.40



Si ottiene dalle soluzioni di ioduro di stronzio (1 mol.) ed esametilentetrammina (2 mol.), oppure ricristallizzando il composto precedente. Cristalli regolari, ialini, stabilissimi all'aria, non igroscopici.

	Calcolato	Trovato
Sr	7.83	7.83
I	22.70	22.50-22.66
N	20.05	20.52-20.31

*Solfocianuro di bario — esametilentetrammina*



Si prepara dalle soluzioni concentrate di solfocianuro di bario (1 mol.) ed esametilentetrammina (1 mol.), in cristalli incolori, trasparenti.

	Calcolato	Trovato
Ba	21.40	22.7-21.34
SCN	18.10	17.94-18.08
N	17.46	17.54

*Ioduro di stronzio — caffeina*



Si separa dalle soluzioni di ioduro di stronzio (2 mol.) e caffeina (1 mol.), per lenta evaporazione su acido solforico, sotto forma di cristallini prismatici, trasparenti, che all'aria ingialliscono lievemente.

	Calcolato	Trovato
Sr	10.03	9.92
I	29.06	28.60-28.78
N	12.83	12.36-12.53

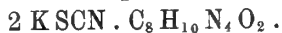
*Perclorato di sodio — caffeina*



Cristallizza dalle soluzioni molto concentrate di perclorato di sodio (4 mol.) e caffeina (1 mol.) per lenta evaporazione su acido solforico. Aghetti incolori, stabili all'aria. Vengono decomposti dall'acqua, con separazione di caffeina cristallizzata.

	Calcolato	Trovato
Na	7.26	7.32
ClO <sub>4</sub>	31.42	31.64
N	17.70	17.31

*Solfocianuro di potassio — caffeina*



Si prepara come il precedente. Cristalli prismatici aghiformi trasparenti, lievemente deliquescenti; con acqua si alterano, mettendo in libertà caffeina.

	Calcolato	Trovato
K	20.13	19.97
SCN	29.90	29.18
N	14.43	14.06

Matematica. — *Sulla commutabilità del segno lim col segno integrale, nei campi finiti.* Nota dell'ing. GIOVANNI GIORGI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sopra gli alcoli tanacetilici isomeri* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. V. PAOLINI e di BIANCA DIVIZIA, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

In una Nota del medesimo titolo, pubblicata l'anno scorso su questi Rendiconti <sup>(2)</sup>, uno di noi ha dimostrato che l'alcool tujlico, o tanacetilico,  $C_{10}H_{18}O$ , fin allora descritto nella letteratura, e che diversi autori avevano ricavato per vie diverse, con caratteri non sempre del tutto concordanti <sup>(3)</sup>, deve ritenersi come una miscela di due (o più di due) alcoli tujlici isomeri, nella quale predomina in ogni caso un alcool destrogiro, di  $[\alpha]_D = +114^{\circ},67'$ . Applicando infatti alla presunta miscela, cioè all'alcool tanacetilico, fin allora descritto, di  $[\alpha]_D = +69^{\circ},49'$ , l'eterificazione con anidride ftalica, e saponificando lo ftalato acido, che si ricava puro per cristallizzazione frazionata del prodotto grezzo, Paolini ottenne l'alcool suddetto, di  $[\alpha]_D = +114^{\circ},67'$ . Questo, per trattamento con anidride ftalica, a differenza dall'alcool tujlico o tanacetilico originario, non forniva una miscela di eteri, bensì direttamente lo ftalato acido puro con  $[\alpha]_D (+8^{\circ},33')$  e p. f. ( $120^{\circ}$ ) invariabili, e costituiva perciò, fra i diversi alcoli tujlici isomeri che sono previsti dalla teoria, l'unico termine isolato come individuo chimico.

Volendo portare un ulteriore contributo alla conoscenza di questi alcoli, i quali, per una parte almeno, devono considerarsi come sostanze naturali (infatti, in diversi olii eterei è stato scoperto alcool tanacetilico), abbiamo mirato innanzi tutto ad isolare l'isomero ottico meno fortemente destrogiro, o forse levogiro (o, eventualmente, gli isomeri), che accompagna il predetto alcool tujlico nell'*alcool tanacetilico di riduzione* <sup>(4)</sup>; e perciò la nostra ricerca è stata rivolta in principio alle acque madri di cristallizzazione dello ftalato grezzo suddetto, nelle quali acque madri, a misura che quest'ultimo si va spogliando dell'etere ftalico fusibile a  $120^{\circ}$  (corrispondente all'alcool  $\beta$ -tujlico), si accumula, come è ovvio, l'etere ftalico corrispondente all'isomero ottico cercato. Nondimeno, questo cammino, che in teoria si presenta come il più semplice, ci è stato precluso in pratica dai caratteri del prodotto con cui si aveva da trattare; ed infatti, per quanti tentativi faces-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Vol. XX, 1° sem., pag. 765.

<sup>(3)</sup> Le divergenze sono specialmente notevoli per i valori di  $[\alpha]_D$ , che oscillano, da un autore a un altro, fra  $+45^{\circ},57'$  e  $+69^{\circ},49'$ .

<sup>(4)</sup> Con questo nome indicheremo la miscela di alcoli che si ottiene nella riduzione del tujone, del tanacetone, del sabinolo, con svariati reagenti, miscela che ha caratteri fisici pressochè costanti e  $[\alpha]_D$  non mai superiore a  $+69^{\circ},49'$ .



simo, esso rimaneva persistentemente incristallizzabile, e non ne fu possibile spingere più oltre il frazionamento, nel senso, cioè, di eliminarne, per lo meno, lo ftalato fusibile a 120°, che ancora è contenuto nel prodotto incristallizzabile. Potemmo solo constatare che, saponificando tale prodotto (qualche volta estratto prima, a caldo, con benzina del petrolio, allo scopo di rimuovere più che possibile l'etere ftalico fondente a 120°), si ricavava un alcool dal p. eb. 206-209°, ma con  $[\alpha]_D$  molto inferiore a quello del prodotto di partenza, oscillante, cioè, fra + 43° e + 45°.

Anche il tentativo già accennato da uno di noi nella Nota suddetta, di pervenire, cioè, all'alcool in questione utilizzando come materiale di partenza non più le porzioni chetoniche dell'olio di tanaceto, ricche di  $\beta$ -tujone, bensì quelle dell'olio di tuja (nelle quali predomina invece un chetone levogiro. l' $\alpha$ -tujone) non ci portò neppure esso allo scopo. Difatti, avendo applicato alle frazioni chetoniche d'olio di tuja <sup>(1)</sup> il laborioso processo descritto da Wallach per l'isolamento dell' $\alpha$ -tujone (consistente nel trattamento di esse con semicarbazide, e nella cristallizzazione frazionata del semicarbazone grezzo) <sup>(2)</sup>, ci siamo inaspettatamente imbattuti, anzichè nell' $\alpha$ -tujone di  $[\alpha]_D = -10^\circ, 23'$ , in un chetone isomero, il quale è, invece, destrogiro, ed il quale, avuto riguardo al suo potere rotatorio, non è nemmeno il  $\beta$ -tujone, ma sembra costituire l'antipodo ottico dell' $\alpha$ -tujone, avendo noi trovato per esso  $[\alpha]_D = +10^\circ, 03'$ .

Su questo nuovo chetone, non volendo noi in questa Nota occuparci se non degli alcoli, torneremo a riferire prossimamente; ma intanto notiamo sin d'ora, che esso, malgrado sia diverso dal  $\beta$ -tujone, purtuttavia, nella riduzione con sodio e alcool, si comporta in modo sostanzialmente identico alla parte chetonica dell'olio di tanaceto, ricca appunto di  $\beta$ -tujone. Infatti, dalla riduzione di esso abbiamo ricavato una miscela di alcoli con caratteri alquanto simili a quelli indicati da Semmler, da Tschugaeff e da Kondakow per l'alcool tanacetilico di riduzione:

Alcool tanacetilico dal tanacetone, o dal sabinolo		Alcool tujlico dal chetone con $[\alpha]_D = +10^\circ, 03'$	
p. eb.	208°		208-210°
$[\alpha]_D$	+ 69°, 49' <sup>(3)</sup> , + 45°, 57' <sup>(4)</sup> .		+ 54°, 16'

e nella quale, analogamente come nell'alcool tanacetilico di Semmler, pre-

<sup>(1)</sup> Cogliamo l'occasione per ringraziare la Casa Schimmel e C. di Lipsia, che, con grande liberalità, mise gentilmente a disposizione del prof. A. Peratoner, direttore dell'Istituto, una notevole quantità di olio di tuja, non facile ad aversi in commercio.

<sup>(2)</sup> Annalen, 336, 260 (1904).

<sup>(3)</sup> Tschugaeff, Berichte 33, 3118 (1900).

<sup>(4)</sup> Kondakow, Chem. Zeit. 26, 721 (1902).



conoscenza di nuovi tujoni possa condurre alla scoperta di nuovi alcoli tujlici; sembrerebbe anzi, al contrario, che, almeno per questa via, un certo numero di alcoli tujlici sia destinato a rimanerci sconosciuto.

Considerando allora, che per gli alcoli tujlici la teoria fa prevedere un numero di isomeri superiore a quello dei chetoni (dappoichè negli alcoli è contenuto, rispetto ai chetoni, ancora un atomo di carbonio asimmetrico), appare subito ovvia la possibilità che ai due tujoni finora riscontrati nel regno vegetale, l' $\alpha$ - ed il  $\beta$ -, corrispondano alcoli tujlici diversi da quelli fin qui conosciuti. Ma, d'altronde, da numerose osservazioni, dovute specialmente a Charabot <sup>(1)</sup> è risultato che, nell'attività fisiologica delle piante, i naturali precursori dei chetoni sono appunto gli alcoli secondari, essendo questi destinati ad ossidarsi allorchè, in un secondo periodo dell'attività vitale, i processi respiratori prendono il sopravvento sui processi di assimilazione. Avuto riguardo a tutto ciò, non sarebbe quindi da escludersi, che ognuno dei due tujoni finora ricavati dalle piante possa avere, in natura, come progenitore, un alcool tujlico diverso da quello che se ne può ottenere in laboratorio, per riduzione; ed abbiamo creduto dunque non privo d'interesse fare delle ricerche in questo senso, esaminando, cioè, quali alcoli tujlici precedono (o anche accompagnano) nelle diverse piante i due tujoni finora conosciuti.

Alcune osservazioni, fatte anteriormente da uno di noi, sull'alcool tanacetilico dell'*assenzio francese*, <sup>(2)</sup> ci hanno indotto ad iniziare queste ricerche appunto da esso. Difatti, mentre per l' $[\alpha]_D$  di tale alcool si trova indicato nella letteratura <sup>(3)</sup> il valore + 53°, piuttosto discordante, come si vede, dal valore già dato da Tschugaeff per il suo alcool tanacetilico (dal tanacetone), uno di noi, esaminando da questo punto di vista parecchi campioni di alcool tujlico ricavati dall'olio di assenzio francese con la medesima tecnica già descritta da Charabot (e da me applicata, anzi, non direttamente all'olio, bensì alle frazioni bollenti fra 205-215°), ebbe costantemente ad osservare, sulle porzioni di p. eb. 08-210°, il valore, tanto discordante,  $[\alpha]_D = + 22°, 20'$ .

Mettendo tale osservazione in rapporto col fatto, nel frattempo dimostrato da Paolini, che gli *alcoli tanacetilici di riduzione* costituiscono delle miscele di almeno 2 individui chimici, era molto naturale concepire un sospetto simile anche per l'alcool dell'*assenzio francese*, a malgrado che esso costituisca un prodotto naturale. La notevolissima variabilità dei valori di  $[\alpha]_D$  allude infatti ad una variabilità di composizione, quale si può solo aspettarsi da miscele di parecchi individui chimici, essendo infatti ovvio che qualcuno di essi, in relazione con le condizioni di clima e di suolo, e col grado di maturità della pianta, ecc., può più o meno preponderare, influenzando così notevolmente sulla composizione della miscela.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. 130, 923; Bl. III, 23, 474 (1900).

<sup>(2)</sup> Charabot, A. ch. VII, 21, 267 (1900).

<sup>(3)</sup> Quest'alcool, nell'olio di assenzio francese, si accompagna con due tujoni isomeri, fra i quali prepondera il  $\beta$ -tujone. Cfr. Wallach, Amalen 336, 268 (1904).

In base a tale considerazione, ci siamo dunque accinti ad isolare dalle porzioni soprannominate (bollenti fra 208-210°, e con  $[\alpha]_D = +22^\circ,20'$ ) qualcuno fra i diversi (almeno 2) individui chimici, ed abbiamo infatti conseguito, almeno in parte, l'intento, isolando un alcool tujlico destrogiro diverso dal  $\beta$ -tujlico descritto da Paolini, ed i cui caratteri non lasciano dubbio sulla sua natura di individuo chimico.

Il procedimento col quale noi siamo pervenuti ad isolarlo è sostanzialmente identico a quello descritto da Paolini per l'alcool  $\beta$ -tujlico. Dal prodotto grezzo di eterificazione con anidride ftalica (il quale, appena preparato è, nel caso in discorso, pressochè liquido, e si consolida solo per lungo riposo), dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, abbiamo ottenuto lo ftalato acido puro con  $[\alpha]_D (+2^\circ,28')$  e p. f. (95-96°) invariabili per ulteriore cristallizzazione. Dall'etere acido, per saponificazione, abbiamo infine ricavato l'alcool suddetto, con  $[\alpha]_D = +50^\circ,01'$ .

Rimandiamo ad una prossima Nota la descrizione più minuta delle nostre esperienze, ed intanto riassumiamo nella seguente tabella alcuni dei più importanti dati concernenti gli alcoli tanacetilici:

Provenienza	MISCELE DI ALCOLLI ELABORATE				FTALATI ACIDI		ALCOLLI PURI DAI FTALATI			
	Caratteri				Caratteri		Caratteri			
	p. eb.	d.	$n_D$	$[\alpha]_D$	p. f.	$[\alpha]_D$	p. eb.	d.	$n_D$	$[\alpha]_D$
1. Frazioni chetoniche dell'olio di tanaceto . . . . .	206-9°	0,925	1,4635	+ 69°,49'	120°	+ 8°,33'	206°	0,9229	1,4625	+ 114°,67'
2. Frazioni chetoniche dell'olio di tuja:										
a) corrispondenti al semicarbazone fusibile a 186-8°, donde il chetone di $[\alpha]_D = +10^\circ,03'$	208-10°	—	—	+ 54°,16'	120°	+ 8°,04'	206-7°	—	1,4625	+ 113°,84'
b) corrispondenti al semicarbazone con p. f. 140-170° . . .	208-10°	—	—	+ 58°,5'	120°	+ 8°,18'	206°	0,9229	1,4625	+ 113°,34'
3. Olio di assenzio francese. . . . .	208-10°	0,938	1,4791 (a 16°)	+ 22°,20'	95-96°	+ 2°,28'	206°	0,923	1,4759	+ 50°,01'

Per ciò che riguarda, infine, la nomenclatura, chiameremo provvisoriamente alcool  $\delta$ -tujlico il nuovo alcool dall'assenzio francese, riservando il nome di  $\gamma$ -tujlico all'altro alcool (o ad uno degli altri) che accompagnano il  $\delta$ - nell'olio di assenzio.

Chimica. — *Il sistema ternario argento-stagno-piombo* <sup>(1)</sup>. Nota di N. PARRAVANO, presentata dal Socio E. PATERNO.

Per mostrare come in pratica ci si possa servire delle conoscenze acquisite con la discussione fatta recentemente da me e Sirovich sui fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari con lacuna di miscibilità allo stato solido <sup>(2)</sup>, e per mostrare nello stesso tempo l'utilità che si ha a servirsi dei principii allora stabiliti per la delimitazione dei diversi campi di stato in cui viene a trovarsi diviso il triangolo delle concentrazioni, svolgo qui la teoria dell'andamento della solidificazione nei miscugli ternari di argento-stagno-piombo.

Le considerazioni che espongo vanno perciò a completare le brevi osservazioni teoriche che in un precedente lavoro sul sistema argento-stagno-piombo ho premesso alla esposizione delle esperienze <sup>(3)</sup>.

Recentemente R. Sahmen <sup>(4)</sup> ha ampiamente discusso tre casi di cristalli misti ternari con lacuna di miscibilità estesa fino ai sistemi binari limiti, e comprendenti rispettivamente un punto eutettico od un punto invariante, di primo o di secondo ordine, i quali rientrano nel 3° tipo dei casi limiti di lacuna di miscibilità allo stato solido da noi trattati <sup>(5)</sup>. La discussione che qui espongo riguarda invece un sistema con due punti invarianti, un eutettico e un punto di trasformazione di primo ordine, e senza cristalli misti ternari.

La supposizione che si fa è che il sistema AB (Sn-Ag) (fig. 1) presenti un composto  $D(Ag_3Sn)$  il quale non forma cristalli misti con A (Sn) e li forma invece con B (Ag), ma fino ad una certa concentrazione; il sistema BC (Ag-Pb) non presenti cristalli misti, e il sistema CA (Pb-Sn) presenti cristalli misti in un certo intervallo di concentrazione verso C (Pb).

La superficie  $\zeta_s$  del sistema ternario, ammettendo che in questo non compaiano nè cristalli misti ternari nè composti ternari, è qui tutta costituita dalla superficie binodale, e per determinarne le caratteristiche basta far ruotare un piano che, mantenendosi tangente alle curve  $\zeta_s(AB)$  e  $\zeta_s(AC)$ , vada successivamente descrivendo la superficie cercata.

La  $\zeta_s(AB)$  è costituita da un segmento di retta che dalla ordinata  $\zeta$  del punto A va a quella del punto D, da un altro segmento di retta che

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Gazz. Chim. Ital., 41, I, 417, 478, 569, 621 (1911).

<sup>(3)</sup> Gazz. Chim. Ital., 41, I, 813 (1911). Nella fig. 1 di questo lavoro a pag. 816 il vertice  $n$  della retta  $Dn$  deve immaginarsi coincidente con  $e''$ .

<sup>(4)</sup> Zeit. Phys. Ch., 79, 421 (1912).

<sup>(5)</sup> Gazz. Chim. Ital., 41, I, 631 (1911).

dalla ordinata  $\zeta$  di D va a quella di  $r$ , e da un tratto di curva che si raccorda a questo segmento e che va dalla ordinata  $\zeta$  di  $r$  a quella di B —  $r$  è la composizione del cristallo misto limite di D e B —.

La  $\zeta_s(AC)$  è costituita da un segmento di retta che dalla ordinata  $\zeta$  di A va a quella di  $s$ , e di un tratto di curva che si raccorda a questo segmento e che va dalla ordinata  $\zeta$  di  $s$  alla ordinata  $\zeta$  di C —  $s$  è il cristallo misto limite di A e C —.

La  $\zeta_s(BC)$  è un segmento di retta che dalla ordinata  $\zeta$  di B va a quella di C.

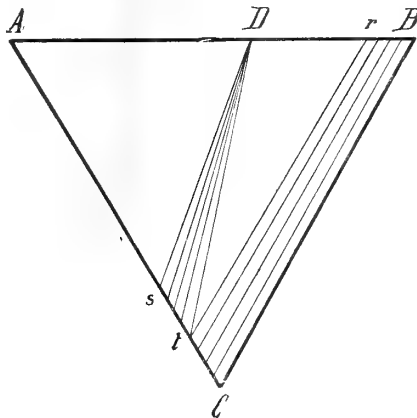


FIG. 1.

Il piano generante la superficie  $\zeta_s$  può quindi considerarsi partente dalla posizione individuata dai due segmenti retti di  $\zeta_s(AB)$  e  $\zeta_s(AC)$ , i quali partono entrambi da  $\zeta_s(A)$  e vanno l'uno al punto  $\zeta_s(D)$  e l'altro al punto  $\zeta_s(s)$ . In questa posizione il piano generatore della superficie binodale individua il triangolo di tre solidi ADs. Con movimento successivo, esso piano, pur sempre passando per il punto  $\zeta_s(D)$ , si muove sul segmento di curva della  $\zeta_s(AC)$  fino a comprendere il punto  $\zeta_s(r)$ , e quindi il segmento di retta  $\zeta_s(Dr)$ , determinando così un nuovo triangolo di tre solidi  $\zeta_s(Drt)$ . Abbandonata questa posizione, il nostro piano, mantenendosi sempre tangente alla  $\zeta_s(AB)$  ed alla  $\zeta_s(AC)$  sulla parte curva di esse, termina di descrivere la superficie  $\zeta_s$  quando la generatrice della superficie binodale originatasi va a passare per i punti  $\zeta_s(B)$  e  $\zeta_s(C)$ .

La superficie  $\zeta_s$  — se, come si fa l'ipotesi, non si presentano lacune di miscibilità allo stato liquido —, è costantemente concava, e, se si prende a considerare il sistema ad una temperatura tanto bassa che tutti i possibili miscugli esistano solo allo stato solido, giace tutta al di sopra della  $\zeta_s$ .

In questo caso, nel triangolo delle concentrazioni possono distinguersi quattro campi. Nel campo ADs ogni miscuglio è scisso nei tre solidi A,

D,  $s$ ; nel campo  $sDt$  ogni miscuglio è costituito di composto D e di un cristallo misto binario della serie  $st$ ; nel campo  $Dtr$  ogni miscuglio risulta di composto D e di cristalli misti  $r$  e  $t$ ; e in fine nel campo  $tBCr$  ogni miscuglio è costituito di due solidi, un cristallo misto binario della serie  $rB$  e uno della serie  $tC$ .

Innalzando la temperatura, le due superficie si vanno avvicinando, finchè la  $\zeta_t$  tocca la  $\zeta_s$ .

Per trattare del caso che ci interessa, supporremo che il primo contatto avvenga nel triangolo di tre solidi  $ADs$ . Con successivo innalzamento di

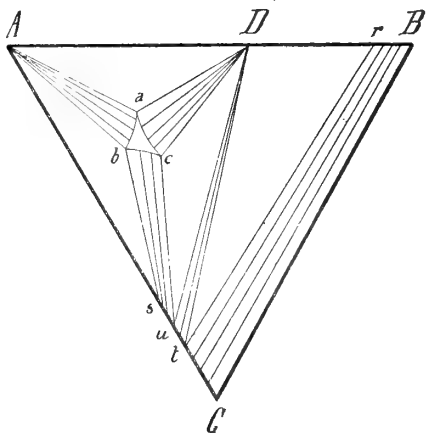


FIG. 2.

temperatura la  $\zeta_t$  passa al di sotto della  $\zeta_s$ , ed è possibile tirare tre piani individuanti tre triangoli di tre fasi dei quali due passano rispettivamente per i punti  $\zeta_s(A)$ ,  $\zeta_s(D)$  e  $\zeta_s(A)$ ,  $\zeta_s(s)$  e sono tangenti alla superficie  $\zeta_t$ , ed il terzo, passando per D, oltre ad essere tangente alla  $\zeta_t$  è anche tangente alla parte rigata della superficie  $\zeta_s$  compresa al di sopra del campo  $Dst$ .

I tre triangoli di tre fasi ora detti sono raccordati da tre falde rigate della superficie di regola individuante gli equilibri eterogenei, le proiezioni delle quali sono indicate nella fig. 2.

Nel triangolo delle concentrazioni compare quindi il campo  $abc$  ove esistono miscugli liquidi omogenei.

Per innalzamento della temperatura i punti  $a$ ,  $b$ ,  $c$  vanno descrivendo le curve di equilibrio univariante convergenti nel punto di primo contatto delle superficie  $\zeta$ , ed i triangoli di tre fasi  $ADa$ ,  $Asb$  mantengono i loro vertici di solido passanti rispettivamente per i punti A, D, ed A,  $s$ , mentre il triangolo di tre fasi  $Dct$  va via via descrivendo col suo lato  $Du$  il campo di corrispondenza di D col cristallo misto della serie  $st$ .





binodale mentre ne è ben diverso il significato. Infatti, mentre la superficie binodale è individuata completamente per ogni temperatura e va variando di forma e di posizione col variare di questa, la superficie di solidificazione viene ad essere descritta col variare della temperatura, e ad ogni temperatura corrisponde una unica linea che è l'isoterma relativa.

Nel caso di cui si tratta, la superficie finale di solidificazione risulta costituita di una falda rigata a generatrici orizzontali staccantisi dal piano  $t(BC)$  ed abbassantisi verso il vertice  $A$  fino al di sopra dei punti  $r, t$ ; comprende poi un triangolo di cui i vertici si trovano alla stessa altezza rispettivamente sui punti  $D, t, r$ , e quindi una falda elicoidale a generatrici

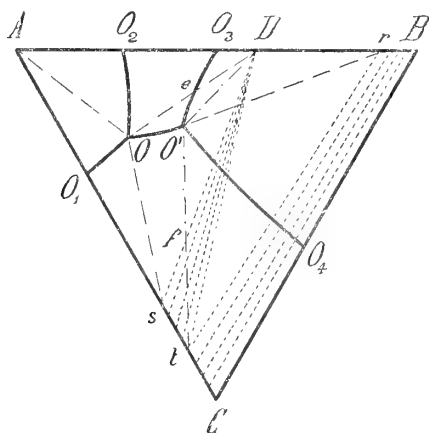
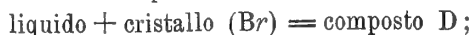


FIG. 4.

orizzontali, le quali, partendo dalla orizzontale al di sopra di  $Dt$ , si abbassano fino al di sopra di  $s$ , mantenendosi appoggiate alla verticale per  $D$ . Infine la superficie termina con un triangolo i cui vertici si trovano alla stessa altezza sulle verticali per  $A, D$  ed  $s$ .

Tutti i miscugli del campo  $BCtO'rB$ , separando primariamente un cristallo misto binario della serie  $Ct$  o  $Br$ , pervengono sulla linea di equilibrio univariante  $O_4O'$ : però quelli compresi nel campo  $BCtrB$  danno origine a liquidi che non giungono in  $O'$ , ed al termine della solidificazione risultano costituiti di due cristalli misti binari, uno della serie  $Br$ , l'altro della serie  $Ct$ .

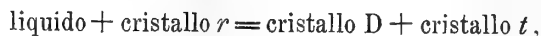
I miscugli compresi nel campo  $rO'O_3Dr$  pervengono sulla linea di equilibrio univariante  $O_3O'$  separando primariamente un cristallo misto della serie  $Br$ ; però, di essi, solo quelli del triangolo  $DO'r$  pervengono con separazione secondaria in  $O'$ . Quelli del campo  $O_3O'DO_3$ , giunti sulla  $O_3O'$ , la seguono, finchè in essi si compie la reazione



ma, data la loro posizione, dopo che il punto che li rappresenta è stato toccato dal lato  $rd$  (fig. 3) del triangolo di tre fasi, essi vengono toccati dal lato  $Dd$ : allora l'intera quantità di cristallo ( $Br$ ) scompare, l'equilibrio torna ad essere bivariante, il liquido abbandona la curva  $O_3O'$  e, seguitando a separare  $D$ , si porta sulle curve univarianti  $O_2O, O'O$ , a seconda che appartiene rispettivamente al campo  $DeO_3D$  oppure  $DeO'D$ .

Giunto il liquido su queste curve, esso separa, oltre a  $D$ , rispettivamente il solido  $A$  o il cristallo misto della serie  $ts$ , e si porta in  $O$  dove finisce di solidificare separando  $A, D$  ed  $s$ .

Circa la fine della solidificazione dei miscugli compresi nel quadrilatero  $rtO'D$  — i quali abbiamo visto che danno tutti origine ad un liquido che perviene in  $O'$  — basta notare che i miscugli del triangolo  $Drt$  sono compresi nel triangolo dei solidi che dà origine insieme al triangolo di tre fasi  $DtO'$  al punto invariante  $O'$ , e quindi debbono finire di solidificare in  $O'$ , mentre i miscugli del triangolo  $DtO'$ , dopo una fermata in  $O'$  ove ha luogo la reazione



seguitano a solidificare lungo la  $O'O$  perchè la loro posizione è tale che, prima che il liquido si esaurisca nel reagire, l'intera quantità di  $r$  presente è scomparsa, e l'equilibrio torna ad essere univariante. Perciò il liquido originatosi segue la linea  $O'O$  separando  $D$  e un cristallo misto della serie  $st$ , e quindi i miscugli del triangolo  $Dft$  terminano di solidificare prima di arrivare in  $O$ , venendo essi toccati dal lato di corrispondenza solido-solido del triangolo di tre fasi che dà origine alla falda elicoidale della superficie di solidificazione che si estende al di sopra del triangolo  $Dst$ . I miscugli del triangolo  $DO'f$  danno origine a liquidi che pervengono in  $O$ , dove completano la solidificazione separando  $A, D, s$ .

I miscugli del campo  $O'tsOO'$ , dopo aver separato primariamente un cristallo della serie  $Cs$ , pervengono sulla linea di equilibrio univariante  $OO'$ : i miscugli del triangolo  $fts$  terminano di solidificare separando secondariamente  $D$  e un cristallo misto della serie  $ts$ , senza giungere in  $O$ , e i miscugli del campo  $O'fsOO'$  pervengono, con separazione secondaria di  $D$  e di un cristallo misto della serie  $ts$ , in  $O$ , dove finiscono di solidificare separando i solidi  $A, D, s$ .

I miscugli del campo  $O_3O_1O$  giungono sulla curva di equilibrio monovariante  $O_1O$  separando primariamente un cristallo misto della serie  $Cs$ , e, dopo aver separato secondariamente  $A$  ed  $s$ , terminano di solidificare in  $O$  separando  $A, D$  ed  $s$ .

I miscugli del campo  $O_3O'OO_2$  separano primariamente  $D$ , secondariamente  $D$  ed  $A$ , oppure  $D$  e un cristallo misto della serie  $ts$  a seconda che

appartengono al campo  $O_3eOO_2O_3$  oppure all'altro  $eOO'e$ , e terminano di solidificare in  $s$ , separando  $A, D$  ed  $s$ .

I miscugli del campo  $O_2OO_1AO_2$  separano primariamente  $A$ , secondariamente  $A$  e  $D$  oppure  $A$  ed  $S$  a seconda che appartengono al campo  $AO_2OA$  oppure a quello  $AOO_1A$ , e terminano di solidificare in  $O$  separando  $A, D$  ed  $s$ .

**Mineralogia.** — *Sulla identità della sinchisite con la parisite.*  
Nota del dott. E. QUERCIGH <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Come è noto, il minerale parisite fu rinvenuto nei giacimenti di smeraldo di Muso dal loro proprietario J. J. Paris, e riconosciuto come una nuova specie dal celebre collezionista italiano Medici Spada, che propose dapprima di chiamarlo musite dal nome della località, poi, più tardi, parisite, in onore dello scopritore, anche per evitare una confusione possibile con la mussite, che è una varietà di diopside.

L'illustre chimico R. Bunsen <sup>(2)</sup> determinò, in un cristallo avuto dal Medici-Spada, la forma cristallina e la composizione chimica della parisite, e riconobbe che questo minerale appartiene al sistema esagonale e costituisce un fluorcarbonato di calcio e degli elementi del gruppo del cerio.

Una nuova e più completa analisi fu eseguita da A. Damour e H. Sainte-Claire Deville <sup>(3)</sup>, ed oltre al confermare i risultati del Bunsen, fece conoscere le quantità rispettive degli elementi vari. Ulteriori studi cristallografici si devono al Des Cloizeaux <sup>(4)</sup>, che pubblicò anche le determinazioni degli indici di rifrazione dovute al de Sénarmont. ed al Vrba <sup>(5)</sup>: ambedue confermarono il carattere esagonale del minerale.

Nel 1894 G. Nordenskjöld <sup>(6)</sup> riferì alla parisite alcuni piccoli cristalli provenienti da Narsarsuk in Groenlandia, quantunque, a differenza della parisite tipica di Muso, fossero romboedrici. Un'analisi approssimativa, eseguita su quantità molto piccola di sostanza, dette al Nordenskjöld valori in sufficiente accordo con quelli fino allora ottenuti per la parisite.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Palermo. Mi è grato ringraziare una volta per tutte il prof. Zambonini per l'interessamento che mostra per i miei studi.

<sup>(2)</sup> Ann. Chem. Pharm., 1845, LIII, 147.

<sup>(3)</sup> Compt. rend. 1864, LIX, 270.

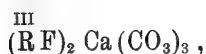
<sup>(4)</sup> Traité di Minéralogie, 1874, II, 162.

<sup>(5)</sup> Zeitschr. f. Kryst., 1888, XV, 210.

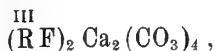
<sup>(6)</sup> Geol. Fören. Förh., 1894, XVI, 336.

Nel suo viaggio in Groenlandia del 1897, G. Flink ritrovò il minerale descritto dal Nordenskjöld in cristalli di dimensioni più considerevoli, e ne eseguì uno studio molto accurato e completo (1). Trovò, così, che i cristalli groenlandesi differivano da quelli del Muso non soltanto per la simmetria cristallografica, ma anche per la composizione chimica: continuò a riferirli provvisoriamente alla parisite, in attesa che ulteriori studi fissassero definitivamente le proprietà di quest'ultimo minerale.

S. L. Penfield e C. H. Warren (2) con nuove analisi della parisite del Muso e di un nuovo giacimento in Ravalli Co., Montana, stabilirono che la composizione chimica della parisite è realmente espressa, come già risultava dalle analisi di Bunsen e di Damour e Deville, dalla formula



nella quale R indica gli elementi del gruppo del cerio. Allora il Flink (3) si decise a considerare il minerale di Narsarsuk come una nuova specie, che propose di chiamare sinchisite, e che differirebbe dalla parisite per il sistema cristallino (trigonale nella sinchisite, esagonale nella parisite), per il peso specifico (3,902 sinchisite, 4,36 parisite), per gli indici di rifrazione ( $\omega = 1,6742$   $\varepsilon = 1,7701$  sinchisite, Flink;  $\omega = 1,569$   $\varepsilon = 1,670$  parisite di Muso secondo Sénarmont), e soprattutto, poi, per la composizione chimica, perchè l'analisi della sinchisite eseguita dal Flink, come pure quella fatta dal Mauzelius sullo stesso materiale, conducevano alla formula



che differisce da quella della parisite per una molecola di  $\text{CaCO}_3$  in più.

Il nuovo minerale fu accolto nella letteratura mineralogica come una specie ben definita, senonchè nel 1907 G. Cesàro (4) trovò che alcuni piccoli cristalli del Muso erano, a differenza di quanto era stato fino allora osservato, trigonali e non esagonali. Lo scorso anno, poi, Ch. Palache e C. H. Warren (5) accertarono ugualmente l'appartenenza al sistema trigonale per un minerale di Quincy, avente una composizione identica a quella della parisite tipica, ad onta della sua concordanza cristallografica con la sinchisite. Palache e Warren eseguirono anche delle determinazioni approssimate

(1) Meddel. om Gönland, 1899, XXIV, 29.

(2) Am. Journ. of Sc., 1899, CLVIII, 21.

(3) Bull. of the Geol. Inst. of Upsala 1900, n. 9, pag. 82.

(4) Bull. Acad. Sc. Belg., 1907, pag. 321.

(5) Zeitschr. f. Kryst. 1911, IL, 332.

degli indici di rifrazione sia della parisite di Quincy, che di quella del Muso ed ottennero valori molto diversi da quelli di Sénarmont, e prossimi, invece, a quelli che Flink aveva trovato per la sinchisite, come risulta dalla seguente tabella:

	Parisite di		Sinchisite
	Quincy (Warren)	Muso (Sénarmont)	(Flink)
$\varepsilon$	1,757	1,670	1,7701
$\omega$	1,676	1,569	1,6742
$\varepsilon-\omega$	0,081	0,101	0,0959

Palache e Warren emisero, in base ai loro risultati, il dubbio che la sinchisite non fosse altro che una parisite alterata, ma questa ipotesi non fu accettata dal Flink <sup>(1)</sup>, che ha anche ultimamente considerato i due minerali come distinti.

Soltanto nuove ricerche potevano risolvere la questione. Invero, gli indici di rifrazione della parisite e della sinchisite quali risultano dalle misure di Palache e Flink non sono così concordanti, da far considerare senza altro i due minerali come identici: infatti, per il raggio straordinario la differenza si verifica già nella seconda cifra decimale, cosa che non si verifica certo nei minerali a composizione costante e ben definita: in minerali nettamente diversi come il diopside e la spodumene, gli indici di rifrazione differiscono appena di alcune unità della terza cifra decimale.

Anche per quel che si riferisce alla composizione chimica, la grande autorità di Flink e di Mauzelius e l'accordo che esiste fra i loro risultati analitici non permettono di accogliere senz'altro l'ipotesi che ad impurezze debbano ascriversi le differenze di composizione accertate tra parisite e sinchisite.

Il prof. Zambonini, che possedeva della sinchisite originale di Narsarsuk, avuta in dono tempo addietro dal prof. Böggild di Copenaghen, affidò a me il compito di eseguire le nuove indagini necessarie a risolvere la questione della identità o meno della sinchisite con la parisite.

Cominciai dapprima col rivolgere la mia attenzione alle proprietà ottiche dei due minerali. Da un cristallo di sinchisite e da uno di parisite tipica di Muso furono tagliati, dalla casa Voigt e Hochgesang di Gottinga, due prismi con lo spigolo rifrangente parallelo all'asse ottico <sup>(2)</sup>. I due prismi, eseguiti a perfezione, avevano aspetto un po' diverso: quello di parisite si presentava limpido e trasparente, mentre in quello di sinchisite solo una porzione aveva queste caratteristiche, e le determinazioni furono eseguite appunto su di essa. Per le misure si adoperò un goniometro Fuess n. II: per ottenere

<sup>(1)</sup> *Handbuch der Mineralchemie* di Doelter, I, 530.

<sup>(2)</sup> L'angolo del prisma era di 26° 1' 15" in quello di parisite e di 20° 14' 1/2, in quello di sinchisite.

luce monocromatica si adoperarono, oltre i sali di sodio, i filtri cementati di Wratten, per i quali il prof. La Rosa ebbe la cortesia di determinare esattamente la lunghezza d'onda corrispondente al massimo del campo di trasparenza.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

		Parisite di Muso							
		$\lambda = 667$	$\lambda = 633$	$\lambda = 599$	$\lambda = 589$	$\lambda = 570$	$\lambda = 533$	$\lambda = 475$	$\lambda = 453$
$\epsilon$		1,7657	1,7679	1,7702	1,7712	1,7730	1,7763	1,7809	1,7882
$\omega$		1,6679	1,6691	1,6711	1,6717	1,6727	1,6751	1,6785	1,6841
$\epsilon - \omega$		0,0978	0,0988	0,0991	0,0995	0,1003	0,1012	0,1024	0,1041
		Sinchisite di Narsarsuk							
$\epsilon$		1,7633	1,7648	1,7685	1,7690	1,7700	1,7743	1,7790	1,7879
$\omega$		1,6691	1,6704	1,6728	1,6730	1,6737	1,6778	1,6802	1,6836
$\epsilon - \omega$		0,0942	0,0944	0,0957	0,0960	0,0963	0,0965	0,0988	0,1043

Come si vede, gli indici di rifrazione dei due minerali non sono identici, anzi si hanno delle differenze costanti e caratteristiche. Così,  $\epsilon$  è nella parisite per tutte le lunghezze d'onda sperimentate più grande che nella sinchisite, mentre il contrario accade per  $\omega$ , salvo per la luce violetta: quanto alla birifrangenza, nella parisite è alquanto più forte che nella sinchisite. È notevole il fatto che le differenze fra i due minerali vanno diminuendo con la lunghezza d'onda: per  $\lambda = 453$  gli indici di rifrazione e la birifrangenza diventano pressochè identici. Sia nella parisite, che nella sinchisite la birifrangenza va aumentando dal rosso al violetto, in modo molto più considerevole per il minerale di Narsarsuk che non per quello di Muso.

Le differenze accertate negli indici di rifrazione della parisite e della sinchisite sono, però, molto piccole. poichè giungono in un solo caso a tre unità della terza cifra decimale, e non superano, perciò, quelle che si riscontrano comunemente nei cristalli di uno stesso minerale di provenienza diversa e non di rado anche dello stesso giacimento. Nel nostro caso, poi, si spiegano benissimo pensando che il cerio, il lantanio, il praseodimio ed il neodimio entrano sicuramente in proporzioni variabili nella composizione dei nostri minerali, ed è logico l'ammettere che, a seconda delle quantità rispettive di ciascuno di essi, si abbiano lievi variazioni nei valori degli indici di rifrazione.

Come si vede dalla fig. 1, la sinchisite e la parisite presentano una dispersione anomala assai spiccata, specialmente la prima. Si scorge, infatti, assai chiaramente, dalla figura che gli indici di rifrazione non sono una funzione continua della lunghezza d'onda. La presenza della dispersione anomala nei due minerali in questione è, del resto, prevedibile, perchè essi presentano nella porzione visibile dello spettro, numerose bande di assorbi-

mento, in corrispondenza alle quali devono, come è noto, verificarsi anomalie nella dispersione. Per il raggio ordinario l'anomalia è più debole che per lo straordinario, d'accordo col fatto che lo spettro d'assorbimento del primo è, nella parisite, più povero in bande di quello del raggio straordinario. Quanto alla diversa intensità ed alle differenze nell'andamento dell'anomalia nella parisite e nella sinchisite, esse dipendono senza dubbio, almeno in gran

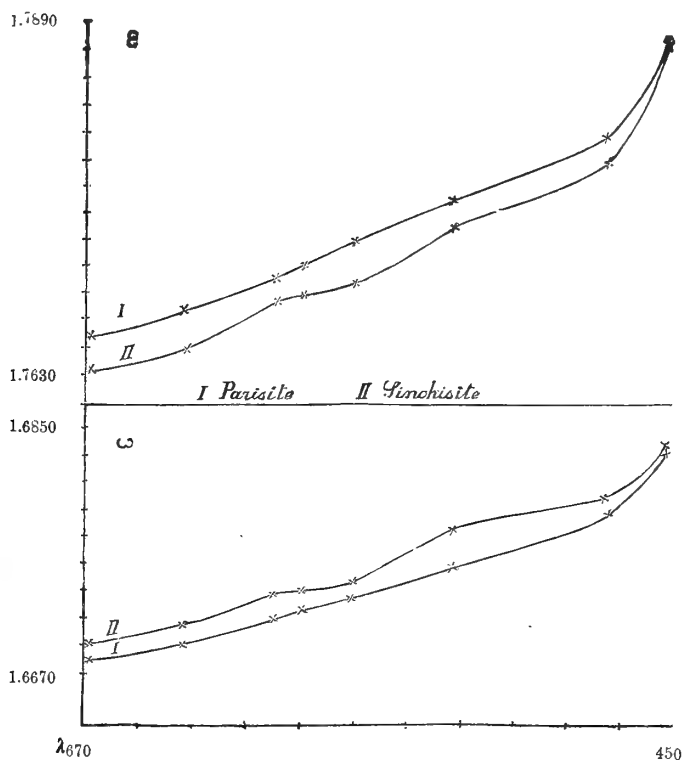


FIG. 1.

parte, dalle disuguali proporzioni rispettive, nei due minerali, degli elementi rari. Infatti, mentre nella parisite di Muso l'ossido di « didimio » costituisce appena  $\frac{1}{6}$  della somma degli  $R_2O_3$ , ne forma, invece, circa la quarta parte nella sinchisite. Per mancanza di mezzi adatti non ho potuto spingere oltre, come avrei desiderato, lo studio di queste interessanti anomalie.

Se si confrontano i risultati ottenuti finora, nella parisite e nella sinchisite, per la luce del sodio, abbiamo quanto segue:

	Parisite, Muso Sénarmont	Parisite, Quincy Warren	Sinchisite Quercigh	Sinchisite Flink	Parisite, Muso Quercigh
$\varepsilon$	1,670	1,757	1,7690	1,7701	1,7712
$\omega$	1,569	1,676	1,6730	1,6742	1,6717
$\varepsilon-\omega$	0,101	0,081	0,0960	0,0959	0,0995

Questa tabella, nella quale, prescindendo dalle determinazioni di de Sénarmont <sup>(1)</sup>, si scorge la promiscuità dei valori ottenuti per i due minerali, e come la parisite di Quincy sia più vicina alla sinchisite studiata da me, che alla parisite di Muso, basta a dimostrare in modo evidente che sinchisite e parisite sono lo stesso minerale. Tuttavia, per togliere di mezzo ogni possibilità di dubbio, ho voluto anche occuparmi alquanto della composizione chimica del minerale di Narsarsuk.

Le due formule  $(\overset{\text{III}}{\text{R F}})_2 \text{Ca}(\text{CO}_3)_3$  e  $(\overset{\text{III}}{\text{R F}}) \text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  proposte rispettivamente per la parisite e la sinchisite richiedono quantità notevolmente diverse di terre rare e di ossido di calcio: si ha, infatti, 60,96%  $\text{R}_2\text{O}_3$  e 10,41%  $\text{CaO}$  nel caso della parisite, e 51,58%  $\text{R}_2\text{O}_3$  e 17,47%  $\text{Ca}$  in quello della sinchisite. Data la valentia di Flink e di Mauzelius e la concordanza dei risultati da loro ottenuti, non può certo pensarsi ad una inesatta separazione del calcio e delle terre rare: è molto più verosimile ammettere che il materiale analizzato sia stato alterato. Ed invero, il minerale che Mauzelius ebbe dallo stesso Flink, e che questo ultimo riteneva inalterato e puro, conteneva 2,10%  $\text{H}_2\text{O}$ , eliminabile in gran parte (1,56%) già a 100°, il che fa dubitare fortemente della freschezza della sostanza analizzata. Il Flink non dà alcuna indicazione precisa sul materiale sottoposto all'analisi: descrivendo la sinchisite, la dice di colore giallo di cera, passante al giallo grigiastro chiaro o bruno, mentre la porzione centrale dei cristalli grandi è di colore grigio cenere chiaro. Anche i cristalli da me studiati hanno agli estremi dell'asse verticale colore bruno-scuro con vivo splendore, ma nella porzione centrale presentano colore più chiaro e splendore molto minore, dando l'impressione di costituire una sostanza più o meno alterata. In alcuni cristalli nella parte centrale si nota addirittura una fascia non molto estesa di sostanza bianco-grigiasta o grigia, meno dura, e che rappresenta, evidentemente, uno stadio di alterazione ancora più progredito. Esaminando nell'interno i cristalli rotti, è facile riconoscere in essi l'esistenza di una struttura zonata e di parti in condizione di freschezza molto diversa. Notevolissimi sono, poi, dei cristalli somiglianti grandemente alla parisite del Muso, perchè presentano dei piani di separazione secondo la base, con quello stesso colore più chiaro e splendore un po' madreperlaceo che già Bunsen ebbe ad osservare nella parisite.

Al microscopio, i frammentini staccati dalle parti nelle quali i cristalli presentano il colore bruno ed il vivo splendore ricordati, si mostrano perfettamente omogenei, trasparenti e privi di qualunque traccia di calcite e di

<sup>(1)</sup> È possibile che Des Cloizeaux abbia inesattamente trascritti i risultati di de Sénarmont, dovendosi ammettere, altrimenti, un errore troppo grossolano.  $\varepsilon$  di Sénarmont è molto vicino a  $\omega$  degli altri osservatori, ed  $\omega$  di Sénarmont diviene molto prossimo al valore vero di  $\varepsilon$  se si legge 1,769 invece di 1,569.



prodotti di alterazione in genere. Le altre porzioni zonate o a splendore diminuito lasciano, invece, riconoscere l'esistenza di varî prodotti di alterazione brunicci, torbidi, indecifrabili, ed anche, qua e là, particole di calcite. Queste osservazioni mutano in certezza i dubbî manifestati sulla freschezza del materiale studiato da Flink e da Mauzelius. È evidente, che l'analisi eseguita sui grossi cristalli di sinchisite non può dare la vera composizione del minerale inalterato: ho, perciò, con grandissima cura, isolato, per quanto mi fu possibile, dal materiale disponibile tutte le particelle brune, splendenti, fresche ed omogenee anche sotto il microscopio. Ho, così, riunito gr. 0,1178 di materiale purissimo, ma essendo la sua quantità troppo scarsa per un'analisi completa, mi decisi a limitare le mie ricerche alla determinazione del calcio e delle terre rare. Il minerale da me preparato, riscaldato per tre ore a 180° non subì la più piccola perdita di peso: si ebbe così la prova che quello analizzato da Mauzelius doveva essere alterato.

Dopo allontanato il fluoro trattando il minerale ripetutamente con  $H_2SO_4$ , sciolsi il residuo in HCl, diluì con acqua e precipitai le terre rare con debole eccesso di ammoniaca. Le terre furono ridissolte in  $HNO_3$  e, dopo aggiunta di acqua ossigenata, riprecipitate con ammoniaca. Nel liquido filtrato fu precipitato il calcio allo stato di ossalato. Si ottennero, così, gr. 0,0729 di terre rare, pesate allo stato di  $R_2O_3$ , meno il cerio, che era sotto forma di  $CeO_2$ . Riducendo il  $CeO_2$  a  $Ce_2O_3$  in base alla quantità di cerio che Flink e Mauzelius hanno trovato essere contenuta nelle terre rare della sinchisite, si ottengono gr. 0,0718 di  $R_2O_3$ , ovvero 60,95 %. L'ossido di calcio ammontò a gr. 0,0141 ossia a 11,96 %. Si ha, perciò:

	Sinchisite di Narsarsuk (E. Quercigh)	Parisite di Muso (C. H. Warren)
$R_2O_3$	60,95 %	60,71 %
CaO	11,96	10,70

Così, viene messa fuori di dubbio anche l'identità chimica della sinchisite non alterata con la parisite. È opportuno ricordare che G. Nordenskjöld, analizzando alcuni dei piccoli cristallini di Narsarsuk, che sono i più puri, trovò 12,2 % CaO, una quantità, cioè, uguale a quella rinvenuta da me nel materiale non alterato.

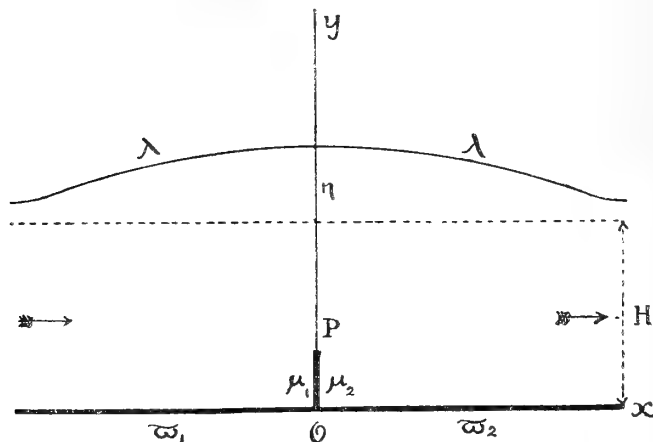
Fra sinchisite e parisite non restava, così, che una lieve differenza nel peso specifico, ma mi fu facile constatare che, adoperando frammentini puri, questa differenza non esiste. Non avendo a mia disposizione una quantità sufficiente di sinchisite pura per eseguire la determinazione del peso specifico col pnenometro, ricorsi ad un metodo che il prof. Zambonini ebbe già occasione di adoperare con esito felice. Lasciando cadere in un lungo tubo pieno di tetrabromuro di acetilene due frammentini di uguale peso e sensibilmente della stessa forma di due minerali, cadrà al fondo più rapidamente il mi-

nerale dotato di peso specifico più elevato. Con ripetute prove, mi sono, così, accertato che la velocità di caduta è la stessa per la sinchisite e la parisite inalterate, il che dimostra che il peso specifico dei due minerali è sensibilmente lo stesso. La sinchisite alterata possiede un peso specifico più basso: la sua velocità di caduta è circa  $\frac{2}{3}$  di quella di un frammento uguale di sinchisite fresca.

Mi sembra, così, di avere dimostrato definitivamente l'identità della sinchisite e della parisite.

**Meccanica** — *Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato.* Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Si consideri un canale scoperto a fondo orizzontale, in regime permanente. In una determinata sezione trasversale, e per tutta la larghezza, sia rigidamente connessa al fondo una traversa verticale.



È ovvio che la presenza di questo ostacolo influisce sopra l'andamento della corrente. In particolare il pelo libero  $\lambda$  — orizzontale quando non c'è la traversa — presenta, in prossimità della regione soprastante all'ostacolo, una intumescenza.

Oggetto della presente Nota è di caratterizzare tale intumescenza.

Sieno:  $h = \overline{OP}$  l'altezza della traversa;  $H$  la profondità del canale a grandi distanze da  $OP$  (teoricamente all'infinito, sia a monte che a valle);  $c$  il valore assoluto che ivi ha la velocità della corrente;  $\eta$  l'altezza della intumescenza, cioè la differenza fra il massimo scostamento del pelo libero  $\lambda$  dal fondo del canale e la profondità assintotica  $H$  del canale stesso;  $g$  l'accelerazione di gravità.

Se  $c$  è abbastanza rilevante rispetto a  $|\sqrt{2gh}|$  [velocità di caduta libera di un grave (nel vuoto) da una altezza pari a quella della traversa] per cui si possa ritenere trascurabile il rapporto  $\frac{2gh}{c^2} = \left(\frac{\sqrt{2gh}}{c}\right)^2$ , il  $c$  ampo di forza non ha influenza sensibile sul fenomeno, ed è lecito prescindere.

In tal caso,  $\eta$  e  $h$  sono legate tra loro, a mezzo di un parametro ausiliario  $\sigma_0$ , dalle notevoli relazioni (11) e (13). L'andamento del pelo libero  $\lambda$  risulta definito, per mezzo di una quadratura ellittica.

Nel caso, praticamente più interessante, in cui l'accidentalità del fondo è così piccola di fronte alla profondità del canale, per cui del rapporto  $\frac{h}{H}$  si possono ritenere trascurabili le potenze superiori alla seconda, si ha la relazione particolarmente semplice:

$$\eta = \frac{\pi h^2}{4H};$$

mentre per il profilo libero [sezione della superficie libera del canale con un piano  $x, y$  parallelo alle sponde] si ottiene la seguente equazione:

$$y = H + \frac{\pi h^2}{4H} \operatorname{sech} \frac{\pi x}{2H},$$

il sistema di riferimento essendo quello indicato in figura.

Come si vede l'andamento qualitativo di  $\lambda$  richiama alla mente il profilo dell'onda solitaria <sup>(1)</sup>.

Questi risultati si ottengono trattando il problema in due dimensioni e sfruttando il noto metodo di Levi-Civita, che ha già dato luogo a numerose e notevoli applicazioni. Anzi è da una di queste che la questione può farsi dipendere, come ora vedremo.

1. Immaginiamo che il moto avvenga per piani verticali, paralleli alle sponde, col medesimo comportamento per ognuno di essi, lo stato di moto essendo lo stesso su tutti i punti di una generica retta normale alle sponde. Assunto uno dei piani come piano  $z = 0$  di un sistema di riferimento, basterà occuparsi del moto in questo piano; su esso si assuma la coppia di assi  $Oxy$  come è chiaramente indicato in figura.

Il moto della corrente sia *permanente* ed *irrotazionale*.

Le equazioni idrodinamiche si compendiano allora nella seguente relazione:

$$\frac{1}{2} V^2 + gy + p = \text{costante},$$

avendo assunto eguale ad 1 la densità (costante) del liquido, e designando al solito con  $p$  la pressione, e  $V$  il valore assoluto della velocità.

<sup>(1)</sup> Come è noto, nella equazione dell'onda solitaria, la *sech* compare sotto esponente due. Cfr. ad esempio Lamb, *Hydrodynamics* (terza edizione) [Cambridge, University Press, 1906], art. 248.

Sul pelo libero  $\lambda$  la pressione  $p$  è a ritenersi costante, sarà perciò

$$V^2 + 2gy = \text{costante, sopra } \lambda,$$

ovvero, notando che sopra  $\lambda$  è  $y = H + y_1$  ( $0 \leq y_1 \leq \eta$ ) —  $y_1$  denotando il sopraelevamento di un generico punto di  $\lambda$  dal livello assintotico  $H$  — si può scrivere

$$V^2 \left\{ 1 + \frac{2gy_1}{V^2} \right\} = \text{costante, sopra } \lambda.$$

Introduciamo la condizione che il termine  $\frac{2gy_1}{V^2}$ , sia trascurabile di fronte all'unità <sup>(1)</sup>; allora dalla precedente si deduce che  $V$  è costante sopra  $\lambda$ , e poichè all'infinito, sia a monte che a valle è  $V = c$ , sarà senz'altro

$$(1) \quad V = c, \quad \text{sopra } \lambda.$$

Il problema risulta in tal modo indipendente dalla gravità.

2. Si può allora fare rientrare la questione in un problema già posto e ampiamente discusso <sup>(2)</sup>.

Indicando al solito con  $u, v$  le componenti di velocità,  $\varphi$  e  $\psi$  rispettivamente il potenziale di velocità e la funzione di corrente, e si pone

$$(2) \quad x + iy = z, \quad u - iv = w, \quad \varphi + i\psi = f;$$

$w$  ed  $f$  risultano notoriamente funzioni di  $z = x + iy$ , e sono legate fra loro dalla relazione

$$(3) \quad \frac{df}{dz} = w.$$

Si assuma, per maggiore comodità,  $c = 1$ , e si ponga

$$(4) \quad w = e^{-i\omega} = e^{-i(\Im + i\tau)} = e^{\tau - i\Im} \quad (\Im \text{ e } \tau \text{ reali}),$$

convenendo che per  $z = \infty$  [ $|w| = c = 1$ ] sia  $\omega = 0$ .

Dalla precedente risulta che la parte reale  $\Im$  di  $\omega = \Im + i\tau$ , definisce in ogni punto l'angolo che la linea di flusso, che lo contiene, forma coll'asse reale. Tale angolo va contato fra 0 e  $\pi$  positivamente nel verso  $x \rightarrow y$ , partendo dalla direzione positiva dell'asse  $x$ , negativamente nel verso opposto.

<sup>(1)</sup> Questa condizione è inclusa nella ipotesi che la velocità della corrente sia abbastanza rilevante rispetto a  $\sqrt{2gh}$ , per cui si possa ritenere trascurabile il quadrato del rapporto di quest'ultima alla prima. Basta notare che [cfr. n. 4] è  $y_1 \leq \eta \leq h$ .

<sup>(2)</sup> Colonnetti, *Sul moto di un liquido in un canale* [Rend. Circ. Mat. di Palermo, 1911, tomo XXXII, pp. 51-87].

Dopo ciò, tenuto conto dell'andamento del fondo del canale, e tenuta presente la (1), in cui si è preso  $c = 1$ , si conclude quanto segue.

La funzione  $\omega(z) = \mathfrak{F}(x, y) + i\tau(x, y)$  dev'essere regolare nel campo del moto, deve annullarsi per  $z = \infty$ , e sul contorno la sua parte reale ed il coefficiente di  $i$  devono soddisfare alle seguenti condizioni (vedi figura):

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau = 0 \text{ sopra } \lambda; \mathfrak{F} = 0 \text{ sopra } \varpi_1 \text{ e } \varpi_2, \mathfrak{F} = \frac{\pi}{2} \text{ sopra } \mu_1, \\ \mathfrak{F} = -\frac{\pi}{2} \text{ sopra } \mu_2. \end{array} \right.$$

3. Coi cambiamenti di variabile, definiti dalle relazioni:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} z = z(f), \\ f = iH + \frac{2H}{\pi} \log \frac{1 - \zeta}{1 + \zeta}, \end{array} \right.$$

si può rappresentare, in modo conforme, il campo del moto nel semicerchio

$$|\zeta| = |\xi + i\eta| = \sqrt{\xi^2 + \eta^2} \leq 1, \quad \eta \geq 0 \quad (1).$$

Riportandoci in tale campo, si trova che la funzione

$$(7) \quad \omega(\zeta) = i \log \left[ \frac{1 - i\zeta}{1 + i\zeta} \sqrt{\frac{(\zeta_1 - \zeta)(\zeta - \zeta_2)}{(1 - \zeta_1 \zeta)(1 - \zeta_2 \zeta)}} \right],$$

soddisfa a tutte le condizioni volute, essendo  $\zeta_1$  e  $\zeta_2$  due punti della circonferenza  $|\zeta| = 1$  simmetrici rispetto all'asse immaginario (2).

Il punto P del piano  $z$  da coordinare ad un  $\zeta$  assegnato, rimane definito, a norma delle (3) e (4), da

$$(8) \quad z = \int_i^\zeta e^{i\omega} df = \frac{4H}{\pi} \int_\zeta^i \frac{1 + i\zeta}{1 - i\zeta} \sqrt{\frac{(1 - \zeta_1 \zeta)(1 - \zeta_2 \zeta)}{(\zeta_1 - \zeta)(\zeta - \zeta_2)}} \cdot \frac{d\zeta}{1 - \zeta^2}.$$

4. *Equazioni parametriche del pelo libero.* — Per fare descrivere a  $z$  il pelo libero  $\lambda$ , bisogna che  $\zeta$  percorra l'asse reale; mandando per es.  $z$  da 1 a  $-1$  si descriverà  $\lambda$  dall'infinito a monte fino all'infinito a valle. Poichè per  $\zeta = 0$  si assume  $x = 0$ , avremo per un generico punto  $z$  di  $\lambda$

$$(9) \quad z - iy_0 = \frac{4H}{\pi} \int_\zeta^0 \frac{1 + i\zeta}{1 - i\zeta} \sqrt{\frac{(1 - \zeta_1 \zeta)(1 - \zeta_2 \zeta)}{(\zeta_1 - \zeta)(\zeta - \zeta_2)}} \frac{d\zeta}{1 - \zeta^2},$$

(1) Cfr. Colonnetti, loc. cit., § 6.

(2) Cfr. Cisotti, *Vene fluenti* [Rendic. Circ. Mat. di Palermo (1908), tomo XXV, pag. 145 e seg.], formula (37'), in cui si faccia

$$n - 4, \quad \vartheta_1 = 0, \quad \vartheta_2 = \frac{\pi}{2}, \quad \vartheta_3 = -\frac{\pi}{2}, \quad \vartheta_4 = 0;$$

oppure Colonnetti, loc. cit., formula (56), che è identica a quella ora citata.

con  $\zeta$  reale e compreso tra  $-1$  e  $+1$ ,  $y_0$  designando l'ordinata del punto di  $\lambda$  che corrisponde a  $\zeta = 0$ .

Per avere le espressioni parametriche delle coordinate  $x, y$ , basterà porre  $z = x + iy, \zeta_1 = e^{i\sigma_0}, \zeta_2 = -e^{-i\sigma_0}$  ( $0 \leq \sigma_0 \leq \frac{\pi}{2}$ ), e notando che  $\zeta$  è reale, separare la parte reale della immaginaria. Si ottiene così, tenendo presente che all'infinito, dev'essere  $y = H$ :

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} x &= \frac{4H}{\pi} \int_{\zeta}^0 \frac{(1 - \zeta^2)^2 + 4\zeta^2 \operatorname{sen} \sigma_0}{\sqrt{(1 - \zeta^2)^2 + 4\zeta^2 \operatorname{sen}^2 \sigma_0}} \frac{d\zeta}{1 - \zeta^4}, \\ y &= H + \frac{2H}{\pi} \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\sigma_0}{2} \right) \times \\ &\quad \times \log \left[ \frac{1 + 2 \cos \sigma_0 + \zeta^2 + \sqrt{1 - 2\zeta^2 \cos 2\sigma_0 + \zeta^4}}{1 - 2 \cos \sigma_0 + \zeta^2 + \sqrt{1 - 2\zeta^2 \cos 2\sigma_0 + \zeta^4}} \cdot \frac{1 + \operatorname{tg} \frac{\sigma_0}{2}}{1 + \operatorname{cot} \frac{\sigma_0}{2}} \right]. \end{aligned} \right.$$

5. *Altezza della intumescenza.* — Il minimo valore di  $y$  è  $H$ ; il massimo si ha per  $\zeta = 0$ ; pertanto la *altezza  $\eta$  della intumescenza* — differenza fra il massimo ed il minimo dei valori di  $y$  — ha per espressione

$$(11) \quad \eta = \frac{2H}{\pi} \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\sigma_0}{2} \right) \log \frac{1 + \operatorname{cot} \frac{\sigma_0}{2}}{1 + \operatorname{tg} \frac{\sigma_0}{2}}.$$

6. *Altezza della traversa.* — L'espressione dell'elemento lineare del piano  $z$ , cioè di  $|dz| = |\sqrt{dx^2 + dy^2}|$ , in termini di  $\zeta$  è, come risulta da (3) e (4),

$$(12) \quad |dz| = |e^{i\omega}| |df| = e^{-\tau} |df|.$$

Per questa e per la (6) e (7), si ricava la seguente espressione, per l'elemento di traversa,

$$(12') \quad |dz| = \frac{2H}{\pi} \frac{|d\sigma|}{\operatorname{sen} \sigma}, \quad \left( \sigma_0 \leq \sigma \leq \frac{\pi}{2} \right).$$

L'altezza  $h$  della traversa viene quindi definita dalla relazione

$$h = \int_{OP} |dz| = \frac{2H}{\pi} \int_{\sigma_0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{e^{-\tau}}{\operatorname{sen} \sigma} d\sigma = \frac{2H}{\pi} \int_{\sigma_0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos \sigma}{1 + \operatorname{sen} \sigma} \sqrt{\frac{\operatorname{sen} \sigma + \operatorname{sen} \sigma_0}{\operatorname{sen} \sigma - \operatorname{sen} \sigma_0}} \frac{d\sigma}{\operatorname{sen} \sigma}$$

Questo integrale si valuta senza difficoltà ponendo  $\frac{\text{sen } \sigma + \text{sen } \sigma_0}{\text{sen } \sigma - \text{sen } \sigma_0} = t^2$ , si ottiene così in definitiva

$$(13) \quad h = \frac{4H}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} - \text{arctg} \sqrt{\frac{1 + \text{sen } \sigma_0}{1 - \text{sen } \sigma_0}} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1 - \text{sen } \sigma_0}{1 + \text{sen } \sigma_0}} \log \text{sen } \sigma_0 \right\}.$$

7. *Piccola accidentalità del fondo.* — Poniamo

$$(14) \quad \sigma_0 = \frac{\pi}{2} - \varepsilon.$$

designando  $\varepsilon$  un numero di cui si possono trascurare le potenze superiori alla seconda. Notando che in tale ipotesi, è  $\text{sen } \sigma_0 = 1 - \frac{1}{2} \varepsilon^2$ ,  $\cos \sigma_0 = \varepsilon$ , le (10), (11), (13) diventano rispettivamente

$$(15) \quad \begin{cases} x = \frac{4H}{\pi} \int_{\zeta}^0 \frac{d\zeta}{1 - \zeta^2} = \frac{2H}{\pi} \log \frac{1 - \zeta}{1 + \zeta}; & y = H + \frac{H\varepsilon^2}{\pi} \frac{1 - \zeta^2}{1 + \zeta^2}; \\ \eta = \frac{H\varepsilon^2}{\pi}; & h = \frac{2H}{\pi} \varepsilon. \end{cases}$$

Da quest'ultima scende che  $\varepsilon$  è il rapporto  $\frac{h}{H}$ , fra l'altezza della traversa e la profondità assintotica del canale, moltiplicato per  $\frac{1}{2} \pi$ .

Le (15) valgono pertanto se di detto rapporto sono trascurabili le potenze superiori alla seconda.

L'equazione del pelo libero  $\lambda$  si ottiene dalle due prime delle (15) eliminando tra esse il parametro  $\zeta$  e ponendo per  $\varepsilon$  la sua espressione data dall'ultima delle (15) stesse:

$$(16) \quad y = H + \frac{\pi h^2}{4H} \text{sech } \frac{\pi x}{2H}.$$

L'altezza della intumescenza viene invece definita da

$$(17) \quad \eta = \frac{\pi h^2}{4H}.$$

8. *Osservazione.* — I risultati dei numeri che precedono furono ricavati in base alla ipotesi  $c = 1$  [cfr. n. 2]. Essi continuano però a sussistere qualunque sia  $c$ . Basta porre infatti  $f^* = cf$ ,  $w^* = cw$ , per avere il caso in cui la velocità assintotica della corrente è  $c$ ;  $f^*$  e  $w^*$  sono naturalmente legate fra loro dalla nota relazione

$$\frac{df^*}{dz} = w^*,$$

la quale, per le sopra cennate espressioni di  $f^*$  e  $w^*$ , è identica alla (3). Da ciò la nostra conclusione.

Mineralogia. — *Zeunerite ed altri minerali dell'isola di Montecristo*. Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Nelle collezioni Foresi del Museo di Firenze, da me riordinate, ho trovato alcuni campioni di una roccia granitica provenienti da Cala Maestra nell'isola di Montecristo, sui quali mi fu dato di notare dei piccoli cristalli laminari, col contorno, il colore e la lucentezza propri delle cosiddette miche d'uranio. Con accurate determinazioni potei accertare che si tratta di *zeunerite*, cioè di una specie rara in genere e nuova per l'Italia.

Per tale ragione credo opportuno di render noti brevemente i risultati delle mie osservazioni.

I cristalli di *zeunerite* sono piccole tavolette a contorno quadrato, o sottili lamine, pure a contorno quadrato. Le loro dimensioni sono sempre estremamente piccole: infatti i più grandi misurano appena  $\frac{1}{2}$  mm. di lato basale ed hanno uno spessore ancora minore.

La combinazione osservata è semplicissima; cioè:

$$\{001\} \quad \{100\}.$$

Le facce  $\{001\}$  sono lisce e lucenti; quelle di  $\{100\}$  poco piane, meno lucenti e marcatamente striate in corrispondenza dei piani di facile sfaldatura basale.

La sfaldatura basale è perfettissima, micacea: le lamelle così ottenute, osservate al microscopio, mostrano tracce distinte di una sfaldatura secondaria secondo  $\{100\}$ .

Colore verde pomo o verde erba.

Lucentezza viva perlacea su  $\{001\}$ ; le altre facce sono poco lucenti.

Cristalli birifrangenti uniassici, a doppia rifrazione negativa.

Pleocroismo:  $\omega$  = verde erba  
 $\epsilon$  = verde chiaro

I caratteri cristallografici e fisici suesposti, mentre servono egregiamente a stabilire che il minerale appartiene al gruppo torbernite-zeunerite, non sono sufficienti per differenziare l'una specie dall'altra.

Per togliere tale incertezza, avendo a mia disposizione per ora pochissimo materiale e non volendo sacrificarlo per saggi chimici, e non essendo d'altra parte troppo agevole la distinzione con metodi micro-chimici dei fosfati dagli arseniati che, del resto, si trovano quasi sempre in queste specie in miscela isomorfa, ho pensato di ricorrere alla determinazione degli indici di rifrazione.



Nella letteratura mineralogica mancano notizie esatte sugli indici di rifrazione della torbernite e della zeunerite. Soltanto Schroeder van der Kolk <sup>(1)</sup> nelle sue « Tabellen » dà per la prima il valore di  $\omega = 1,61$  e per la seconda  $\omega = 1,64$ ; gli stessi valori son dati da Miers <sup>(2)</sup>, il quale probabilmente li ha tratti dall'autore succitato.

In un primo confronto di laminette di torbernite e di zeunerite tipiche con liquidi di noto indice refrattivo, mi accorsi che tali valori sono erronei, e quindi procedetti anzitutto alla loro esatta determinazione.

Per la torbernite scelsi dalle collezioni del Museo un campione proveniente da Gummis Lake Mine (Cornovaglia); e sopra cristalli laminari con la faccia basale tersa e lucente, determinai, per mezzo di un rifratometro Pulfrich della Casa Zeiss, i seguenti indici di rifrazione per la luce del sodio:

$$\left. \begin{array}{l} \omega = 1,590 \\ \varepsilon = 1,581 \\ \omega - \varepsilon = 0,009 \end{array} \right\} \text{media di 4 determinazioni in 4 diversi cristalli.}$$

Per la zeunerite invece, di cui ebbi a disposizione dei cristallini piramidali troppo piccoli, potei determinare soltanto in via indiretta col confronto cioè con liquidi, l'indice di rifrazione del raggio ordinario su laminette di sfaldatura basale. In tal modo, per la zeunerite di Gottesberg, Voigtland, Sassonia, si ha:

$$\omega = 1,627 \text{ (luce sodio).}$$

Per il minerale, invece, di Montecristo, la stessa determinazione eseguita con metodo identico mi ha dato:

$$\omega = 1,629 \text{ (luce sodio).}$$

Il minerale è da ritenersi quindi per zeunerite.

Esso si trova insieme con i seguenti minerali nelle druse di una granitite porfirica tormalinifera, recentemente descritta da R. Ugolini <sup>(3)</sup> insieme con altre rocce dell'isola:

*Ortoclasio (adularia)* più abbondante di tutti: fra i suoi cristalli e sopra di essi si trovano le laminette di zeunerite.

L'abito di detti cristalli, assai variabili nelle loro dimensioni, è quello tipico dell'adularia con la combinazione

$$\{110\} \quad \{001\} \quad \{\bar{1}01\}.$$

<sup>(1)</sup> Schroeder van der Kolk, J. L. C., *Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex*, Wiesbaden, 1900.

<sup>(2)</sup> Miers H. A., *Manuel pratique de minéralogie*. Paris, 1906, pag. 658.

<sup>(3)</sup> Ugolini R., *Rocce di Montecristo*. Atti R. Accademia dei Fisiocritici, Siena, 1909, 6.

Così pure dell'adularia tipica i cristalli più freschi hanno anche la semitrasparenza e la lucentezza semi-vitrea. Altri invece sono più opachi e compenetrati di una tinta ocrea limonitica, più o meno intensa.

L'ortoclasio nella sua varietà adularica, che si trova nelle spaccature e nelle druse della granitite, è certamente di una formazione distinta e posteriore ai grossi interclusi porfirici della roccia, che hanno l'abito cristallografico dell'ortoclasio tipico. Il fatto di una seconda generazione di feldspato sotto forma di adularia dovuta ad azioni posteriori al consolidamento della magma della roccia è frequente anche nel granito Elbano, e sopra di esso mi riservo di tornare con più ampi particolari in altra occasione.

*Arsenopirite.* È relativamente abbondante in masse a struttura granulare cristallina di color grigio acciaio. Spesso è alterata e ricoperta di *limonite*, la quale chiazza anche largamente la roccia all'intorno e ne compenetra i minerali. Qua e là intorno alle masserelle di arsenopirite la roccia assume anche la colorazione giallo-verdastra della *melanterite*, la cui presenza si riconosce subito, lisciviando anche superficialmente la roccia inquinata.

*Calcopirite e bornite* in piccolissima quantità sono intimamente associate all'arsenopirite.

*Tormalina.* L'Ugolini ha fatto rilevare nel suo citato lavoro che la tormalina, nella roccia da lui denominata granitite porfirica tormalinifera, si trova non già disseminata uniformemente, ma invece riunita qua e là in concentrazioni. Siffatte concentrazioni si trovano anche nel giacimento di Cala Maestra; e in un campione di esse, donato al Museo dal prof. G. Roster, ho potuto osservare le forme dei cristalli neri che la costituiscono.

Le forme son le seguenti:

$$\{10\bar{1}\} \quad \{100\} \quad \{11\bar{1}\} \quad \{2\bar{1}\bar{1}\} \quad \{11\bar{2}\}.$$

I cristalli sono prismi piuttosto tozzi, neri lucenti, con facce prismatiche striate: più sviluppate fra queste quelle appartenenti al prisma esagono di 2° ordine.

I cristalli osservati sono terminati ad una sola estremità, nella quale si osservano le due piramidi trigonali  $\{100\}$  e  $\{11\bar{1}\}$ , la prima con facce assai più sviluppate che non la seconda.

In taluni cristalli, a ciascuna faccia del prisma trigonale negativo  $\{11\bar{2}\}$  si sostituiscono due faccettine poco inclinate fra loro: esse sono ancora abbastanza lucenti, ma più striate di quelle degli altri prismi, e danno al goniometro un gruppetto di immagini.

Potrebbe trattarsi del prisma ditrigonale  $\{7.6.\bar{1}\bar{3}\}$ , il cui simbolo fu calcolato in base all'angolo:

$$\{10\bar{1}\} : \{7.6.\bar{1}\bar{3}\} = \text{misurato (media 3 misure) } 27^\circ 1' ; \text{calcolato } ^{(1)} 27^\circ 29'$$

(<sup>1</sup>) In base alla costante del Kupfer riportata dal Dana.

Tale forma sarebbe nuova per la tormalina, ma la dò solo dubitativamente.

*Fluorite.* È abbastanza frequente a Cala Maestra. I campioni donati dal prof. Roster contengono dei cristalli verdognoli a facce cariate che presentano l'ottaedro  $\{111\}$ , e taluni, subordinamente, il rombododecaedro  $\{110\}$ . Altri cristalli sono bianchicci, opachi, senza lucentezza e come alterati.

Per ciò che riguarda il giacimento di Cala Maestra si osserva subito che esso presenta grandi analogie con altri in cui sono stati riscontrati minerali del gruppo dell'uranite. Infatti autunite, torbernite, zeunerite, ecc., sono state segnalate sempre in relazione con giacimenti metalliferi (di pirite, di calcopirite e specialmente di arsenopirite) in rocce granitiche o granitoidi, e per di più è rammentata di frequente la loro associazione con tormalina, fluorite, cassiterite ecc., che sono testimoni di differenziazioni locali di un magma granitico dovute ad azioni pneumatolitiche. Ad esempio, si trova torbernite in una roccia pegmatitica a tormalina di Aveyron, in un granito dell'Allier <sup>(1)</sup> con pirite e calcopirite, nelle pegmatiti di Chanteloub e di Ambert <sup>(2)</sup> con arsenopirite e fluorite. Ed è poi lecito supporre che, data la grande affinità delle due specie, parte dei minerali considerati come torbernite possano invece appartenere alla zeunerite; come anche è lecito ritenere, e le scarse analisi che possediamo ci confermano in questa opinione, che esistano di frequente in natura delle miscele isomorfe delle due.

È ovvio infine far osservare la grande importanza pratica che potrebbe avere l'eventuale scoperta, nel giacimento dell'isola di Montecristo, di altri minerali uraniferi di valore industriale, come la pechblenda o anche l'autunite, la carnotite, ecc., che anch'esse al presente vengono utilizzate per l'estrazione dei sali di uranio e di radio.

**Chimica.** — *Osservazioni chimico-mineralogiche su alcuni berilli elbani.* Nota dell'ing. dott. L. MADDALENA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

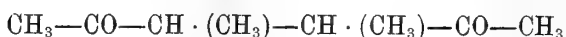
<sup>(1)</sup> Lacroix A., *Minéralogie de la France et de ses colonies*, IV, 1910 pag. 551.

<sup>(2)</sup> Boubée, E., *Sur un nouveau gisement uranifère français.* Bull. Soc. Fr. de Minéralogie, 38, 1905, pag. 247.

Chimica. — *Sulla sintesi del tetrametilpirrolo*. Nota di G. PLANCHER e T. ZAMBONINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

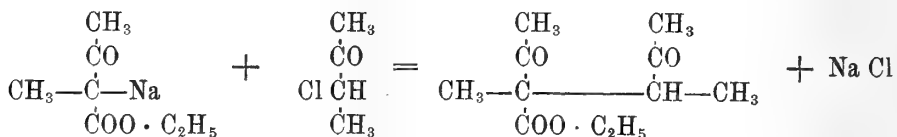
Da molto tempo uno di noi (Plancher) a diverse riprese si è occupato della sintesi del C-tetrametilpirrolo.

In primo luogo, ripetendo le esperienze di Vladesco <sup>(1)</sup> ha tentato di ottenere il dimetilacetoniacetone:



facendo agire due atomi di sodio sopra due molecole di  $\alpha$ -cloroetilmetilchetone  $\text{CH}_3\text{—CH Cl—CO—CH}_3$ , e cercando di migliorare il rendimento del  $\gamma$ -dichetone predetto; ma, in causa dell'instabilità di questo corpo, non poté averne che poca quantità, ed impura. Da questo ottenne, per azione dell'ammoniaca alcoolica in tubi chiusi, una quantità pure piccola di pirrolo, che, greggia, dava la reazione del fuscello: cercando di purificarla la perdeva.

In seguito, col dott. Gastaldi (Tesi di laurea presentata alla Facoltà di Scienze di Parma nel 1907) tentò di averlo facendo reagire l'etere sodio-metilacetacetico sull' $\alpha$ -cloroetilmetilchetone secondo la reazione:



e, saponificando con carbonato potassico l'etere dimetilacetoniacetonecarbonico, ottenne, dal dichetone derivante, con ammoniaca il tetrametilpirrolo. Ma anche in questo caso si ottennero prodotti scarsi e mal trattabili in tutti i gradi della reazione, e non giungemmo a separare puro il pirrolo voluto, quantunque ne avessimo avuto anche tracce di cristallizzato; epperò nulla in altro modo pubblicammo.

Recenti comunicazioni private del prof. Ciamician sulle proprietà del tetrametilpirrolo e del suo chetone di origine, ci hanno appreso il modo di trattare il pirrolo in questione; e così pure le proprietà osservate in questo laboratorio dal Colacicchi <sup>(2)</sup>, e altrove da Willstätter <sup>(3)</sup> e da H. Fischer <sup>(4)</sup> sul trimetiletilpirrolo ed i suoi analoghi, mettono in grado anche noi di risolvere la questione della sintesi del tetrametilpirrolo per altra via.

<sup>(1)</sup> Vladesco, Bull., vol. VI, serie III<sup>a</sup>, pag. 809.

<sup>(2)</sup> Colacicchi, Rend. Accad. Lincei, seduta 14 aprile 1912.

<sup>(3)</sup> Willstätter, Ann. d. Chem., 385, pp. 188-225 (1911).

<sup>(4)</sup> H. Fischer, Ber. 45, pag. 466 (1912).

Noi stiamo studiando da qualche tempo la metilazione del pirrolo, avendo ripreso le esperienze iniziate (e ancora inedite) da Plancher e Ravenna, sulle basi ottenute per metilazione del pirrolo da Ciamician e Anderlini <sup>(1)</sup>; abbiamo avuto dei pirroli cristallini facendo agire il metilato sodico, secondo H. Fischer <sup>(2)</sup>, sui diversi dimetil- e sul trimetilpirrolo, e su queste esperienze saremo in breve in grado di riferire; ma una via semplice per ottenere il tetrametilpirrolo ci fu pòrta dall'azione del metilato sodico sul 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo di Colacicchi, analoga all'azione da quest'ultimo pubblicata, che col l'etilato sodico dà luogo alla formazione del fillopirrolo, o 2-4-5-trimetil-3-etilpirrolo, e ci condusse allo scopo.

Riprenderemo e completeremo le altre ricerche, ma ora riferiamo sopra quest'ultima reazione.

Ogni tubo conteneva gr. 2 di trimetilacetilpirrolo con due grammi di sodio preventivamente sciolto in cc. 20 di alcool metilico assoluto. Riempito di azoto e chiuso alla lampada, veniva scaldato per 15 ore a 220°.

I tubi raffreddati, in cui dominava una limitata pressione, e all'apertura svolgevano notevoli quantità di gas combustibili, erano pieni di una poltiglia ben poco colorata in giallo chiaro.

Diluita la massa con acqua si depositarono dei cristalli che per filtrazione in atmosfera di azoto, e compressione fra carta e un piatto poroso, cominciarono subito a colorarsi in giallo. Seccati rapidamente e alla meglio nel vuoto su anidride fosforica, furono cristallizzati dall'etere di petrolio bollente, a 40°-70°.

Per raffreddamento si separa in aghi distinti incolori e rifrangenti, che, ripetutamente cristallizzati, si portarono a fondere a 111° (non corretto).

Tenuto su anidride fosforica nel vuoto per alcune ore e previa polverizzazione, ha dato, all'analisi, i seguenti risultati:

Calcolato per C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N		Trovato
C	% 78.05	77.88
H	" 10.57	10.97
N	" 11.39	11.66

Il tetrametilpirrolo ha odore fecale: all'aria si colora rapidamente e si resinifica, e così pure si decompone per riscaldamento all'aria e nell'acqua; non dà la reazione del fuscello, nè facendone arrivare i vapori sul fuscello di abete umettato con acido cloridrico, nè facendo arrivare vapori caldi di una soluzione fumante di acido cloridrico sul fuscello bagnato con una soluzione del pirrolo in acido acetico.

<sup>(1)</sup> Ciamician e Anderlini, Gazz. ch. ital., 1888, pag. 557; 1890, pp. 55-61; 1899, pag. 102.

<sup>(2)</sup> loc. cit.

Non dà la reazione di Ehrlich <sup>(1)</sup> colla dimetilamminoparabenzaldeide; ma, bollito con acqua, acquista la proprietà di darla. Questo fatto è spiegabile se si ammette che tutti i pirroli, specialmente i superiori, bolliti, si idrolizzano nei  $\gamma$ -dichetoni o nelle  $\gamma$ -chetoaldeidi, come ha ammesso uno di noi già da tempo <sup>(2)</sup> per spiegare i prodotti di auto-condensazione di alcuni pirroli.

Difatti la reazione di Ehrlich non è esclusiva dei pirroli ma è data anche dai  $\gamma$ -dichetoni.

Noi l'abbiamo verificato coll'acetonilacetone.

Il picrato di questo pirrolo si ottiene ponendo quantità equimolecolari di acido picrico e di pirrolo in etere, ed agitando. Noi l'abbiamo avuto fondente a 128° con decomposizione. Rammolliva però e cominciava a decomporci anche prima, e non era ancora puro.

Ci ripromettiamo di sviluppare queste reazioni e di comunicare i risultati relativi, e specialmente estendere lo studio alla preparazione dei derivati mono- e bialchilici dell'acetonilacetone.

Chimica. — *Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici* <sup>(3)</sup>. Nota di U. COLACICCHI e C. BERTONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Proseguendo le ricerche sul comportamento delle aldeidi grasse con i corpi pirrolici, già incominciate da uno di noi <sup>(4)</sup>, limitate finora alla formazione ed alla scissione pirogenica di alcuni derivati del dipirrilmetano, abbiamo voluto vedere quali erano le condizioni più opportune per ottenere composti del tipo

Pr. CH. R

risultanti dalla condensazione di pirrolo e aldeide molecola a molecola.

Di corpi di tale natura è noto solo quello ottenuto da Feist <sup>(5)</sup> dal fenilpirrolo e benzaldeide, pel quale questo autore lasciò incerti tra la formula semplice e quella doppia. Per quanto riguarda la sua costituzione sono

<sup>(1)</sup> Ehrlich, *Die Medizinische Woche*. 1901, Nr. 15, S. 151.

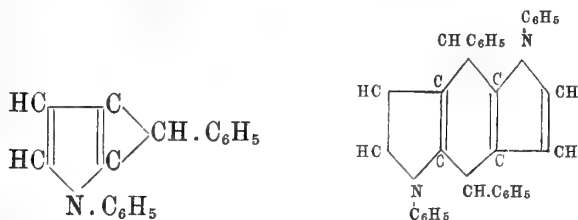
<sup>(2)</sup> Plancher, *Rend. Accad. Lincei*, vol. XI, 2° sem., 5ª serie, fasc. 7°, pag. 212.

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

<sup>(4)</sup> Colacicchi, *Rend. Acc. Lincei*, vol. XX, serie 5ª, pag. 312; vol. XXI, serie 5ª, pag. 410; *Gazz. chim. ital.*, XLII, parte I, pag. 10.

<sup>(5)</sup> *Ber.* XXXV, 1647 (1902).

già state accennate le ragioni <sup>(1)</sup> che fanno ritenere per esso come molto probabile una delle due formule:



Dopo diverse prove abbiamo visto che il derivato che più si presta per tali ricerche è l'*n*-fenilpirrolo, per quanto i prodotti che da esso si ottengono siano di difficile purificazione perchè incristalizzabili.

Abbiamo per ora condensato il fenilpirrolo soltanto con l'aldeide formica, acetica e propilica, operando presso a poco come pei dipirrimetani.

I tentativi fatti per stabilire la grandezza molecolare dei corpi per tal modo ottenuti, non ci hanno condotto a risultati sicuri, cosicchè lasciamo ancora impregiudicata la questione della loro complessità. Non disperiamo di poter in seguito preparare qualche termine di questa serie di composti che si presti alla determinazione del peso molecolare; ma in ogni modo noi ci occupiamo attualmente della loro scissione pirogenica mediante la quale ci sarà possibile in base ai prodotti che per essa prendono origine, di risalire alla costituzione dei corpi in questione.

Abbiamo preparato anche altri derivati del dipirrimetano allo scopo di generalizzare questo tipo di reazione, e di ciò pure diamo conto in questa Nota.

#### PARTE SPERIMENTALE.

#### Condensazione del fenilpirrolo colla paraldeide.

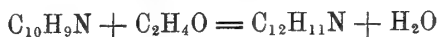
Quantità uguali in peso di *n*-fenilpirrolo <sup>(2)</sup> e paraldeide, addizionate di poco cloruro di zinco, vengono scaldate a bagnomaria. La soluzione si colora rapidamente in rosso-violaceo, senza separazione alcuna di sostanza solida. Il riscaldamento viene protratto per circa due ore. Dopo raffreddamento la massa diventa vischiosa, e da essa si possono separare il fenilpirrolo e l'aldeide eventualmente ancora presenti sottoponendo il tutto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua finchè passano tracce di fenilpirrolo. Nel pallone rimane una massa bruna insolubile in acqua che filtrata e seccata viene ripetutamente trattata con ligroina bollente che ne asporta

<sup>(1)</sup> Colacicchi, Gazz. Chim. XLII, parte I, pag. 14.

<sup>(2)</sup> Koettnitz, Journal für praktische Chemie [2], 6-138-147.

la maggior parte. Il residuo è una massa peciosa che non tarda però a solidificare ed è insolubile in tutti i solventi. Per raffreddamento delle soluzioni ligroiniche si separa una sostanza in forma di fiocchetti giallognoli che dopo seccata nel vuoto su  $H_2SO_4$  è abbastanza resistente all'aria e alla luce. È sufficientemente solubile in acetone e si può da questo precipitare con alcool. È insolubile in alcool e etere, abbastanza solubile in benzolo e bromuro di etilene. Purificata precipitandola alcune volte dalla soluzione acetonica si presenta come una polvere giallognola che non ha punto di fusione netto ma si decompone verso 195-200°.

All'analisi ha dato numeri concordanti per la formula  $C_{12}H_{11}N$ ; essa si è dunque originata secondo l'equazione



Calcolato per $C_{12}H_{11}N$		Trovato
C %	85,21	84,96 - 84,94
H "	6,51	6,57 - 6,69
N "	8,28	8,49 - 8,55

Per la formazione di questo composto non conviene protrarre molto il riscaldamento altrimenti la reazione si complica e si forma per la maggior parte la sostanza insolubile in ligroino. Se si opera invece la condensazione in soluzione alcoolica la formazione di quest'ultima viene quasi completamente evitata.

Si scioglie il fenilpirrolo a caldo nella quantità doppia in peso di alcool assoluto e si aggiunge poi una goccia di acido cloridrico o solforico. Per aggiunta dell'acido la soluzione si colora rapidamente in rosso-viola e poco dopo intorbida. Sulle pareti della bevuta cominciano a separarsi delle goccioline che in breve si rapprendono diventando vischiose. Dopo circa mezz'ora la separazione è completa, e, per raffreddamento, tutto si trasforma in una massa solida che, pestata finamente in mortaio, lavata alcune volte con alcool e filtrata, vien seccata nel vuoto su  $H_2SO_4$ . Per la purificazione si opera come nel caso precedente.

In questo caso la formazione del prodotto insolubile in ligroino è insignificante.

La sostanza non viene attaccata dagli acidi diluiti e dagli alcali: l' $H_2SO_4$  conc. la scioglie con colorazione giallo-bruna. L'acido nitrico la trasforma in una massa nera che a caldo si discioglie nell'acido con colorazione rossastra, e per diluizione con  $H_2O$  precipita sotto forma di fiocchetti giallo-bruni.



### Condensazione del fenilpirrolo con l'aldeide formica.

L'aldeide formica produce, dopo lieve riscaldamento, e nelle stesse condizioni, una sostanza vischiosa, scura, che solidifica per raffreddamento. Il prodotto non si può, come il precedente, purificarlo giacchè è insolubile nella maggior parte dei solventi. Per l'analisi s'è lavato parecchie volte con alcool assoluto e, infine, con etere.

Il suo punto di fusione è elevato, ma non si è potuto determinarlo esattamente perchè la sostanza comincia a decomorsi già verso i 100 gradi. Una determinazione di N ha dato risultati concordanti per la formula  $C_{11}H_9N$

Calcolato per $C_{11}H_9N$	Trovato
N % 9,03	9,13

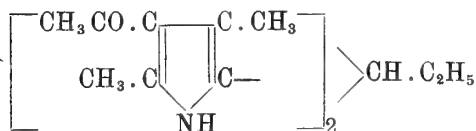
### Condensazione del fenilpirrolo con l'aldeide propilica.

Operando in soluzione alcoolica si ottiene, come nei due casi precedenti, una sostanza che presenta gli stessi caratteri di quelle già descritte. Si purifica nel modo migliore sciogliendola in ligroino bollente; dal quale, per raffreddamento, si separa sotto forma di fiocchetti giallognoli. Si scompone verso 145°.

Calcolato per $C_{13}H_{13}N$	Trovato
N % 7,65	7,79

#### NUOVI DERIVATI DEL DIPIRRILMETANO.

##### *Bis(2-4-dimetil-3-acetilpirril)etilmetano*

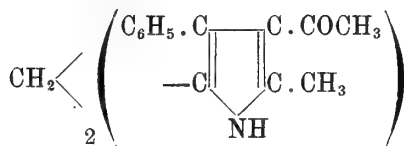


Il derivato pirrolico, sciolto a bagnomaria nella quantità calcolata di propilaldeide e addizionato di poco cloruro di zinco, si trasforma, dopo breve tempo, in una poltiglia bianca cristallina. Non appena il derivato pirrolico si è disciolto nell'aldeide, incomincia la separazione del nuovo composto; dopo pochi minuti la reazione è completa. Si può cristallizzare dall'alcool

assoluto. È costituito da minute pagliette bianche fondenti a 216-217°. All'aria si colora lievemente in roseo.

	Calcolato per $C_{19}H_{26}N_2O_2$	Trovato
C %	72,61	72,82
H "	8,28	8,38
N "	8,92	8,94 - 8,91

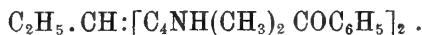
*Bis(2-4-metilfenil-3-acetilpirril)metano*



Si ottiene operando come per i prodotti analoghi. Si separa sotto forma di bellissimi prismetti incolori che a lungo andare si colorano in roseo. Cristallizza dall'alcool assoluto. Fonde a 252-253°.

	Calcolato per $C_{27}H_{36}N_2O_2$	Trovato
N %	6,84	7,20

*Bis(2-4-dimetil-5-benzoilpirril)etilmetano*



È come gli altri composti analoghi difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi organici. Cristallizza dall'alcool in pagliette splendenti, giallo-citrine; fonde a 245-246°.

	Calcolato per $C_{29}H_{38}N_2O_2$	Trovato
N %	6,39	6,63

Questo derivato non segue la regolarità verificatasi nei punti di fusione dei suoi omologhi <sup>(1)</sup> che differiscono di circa 13° per ogni CH<sub>2</sub> poichè, in tal caso dovrebbe fondere a 232° circa.

Daremo conto fra breve dei risultati ottenuti scomponendo col calore il prodotto della paraldeide col fenilpirrolo.

<sup>(1)</sup> Colacicchi, Gazz. chim., loc. cit.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono segnalando quelle dei Soci TARAMELLI e LORENZONI, e del prof. MELI; fa poscia particolare menzione dei *Cataloghi fotografici del cielo* pubblicati dagli Osservatori di Bordeaux e di Tolosa; del vol. 3° delle *Oeuvres complètes d'Augustin Cauchy*, edite dall'Accademia delle scienze di Parigi; delle *Osservazioni al cerchio meridiano dell'Osservatorio d'Abbadia* pubblicate dall'ab. VERSCHAFFEL.

Il Socio VOLTERRA fa omaggio del vol. 3° delle *Opere matematiche* del marchese G. C. DE' TOSCHI di Fagnano, pubblicate sotto gli auspici della Soc. ital. per il progresso delle scienze; il volume contiene: Scritti scientifici — Scritti polemici — Carteggio — Bibliografia, e di tutto il sen. VOLTERRA parla a lungo, accennando alla importanza della corrispondenza che il marchese de' Toschi di Fagnano ebbe con Lagrange.

E. M.

---

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA  
*presentate nella seduta del 14 aprile 1912.*

- AGAMENNONE G. — Sul violento terremoto a Zante nel pomeriggio del 24 gennaio 1912. (Estr. dai « Rend. R. Acc. dei Lincei, Cl. sc. fis. », vol. XXI). Roma, 1912, 8°.
- ARMELLINI GIUS. — Determinazione matematica dello schiacciamento polare di Giove. (Estr. dai « Rend. R. Acc. dei Lincei Cl. sc. fis. », vol. XXI, Roma, 1912, 8°.
- Atti del 1° Congresso Internazionale dei Patologi. Torino, 2-5 ottobre 1911. Torino, 1912, 8°.
- DE ANGELIS D'OSSAT G. — Le acque dei calcari. (Le sorgenti di Caposele). (Estr. dal « Boll. della Società Geolog. Ital. », vol. XXX). Roma, 1911, 8°.
- DE ANGELIS D'OSSAT. — La geologia e la foresta. (Estr. dal « Boll. della Società Geol. Ital. », vol. XXX). Roma, 1911, 8°.
- DE FILIPPI FIL. — La spedizione di S. A. R. il Principe Luigi Amedeo di Savoia, Duca degli Abruzzi, nel Karakoram. Relazione. Con Atlante. Bologna, 1912, 8°.
- EULERI L. — *Opera Omnia*; series III, vol. IV. Lipsiae, 1912, 8°
- FANTOLI GAUD. — Acquedotto pugliese. Memoria complementare e riassuntiva sulla questione dei limiti per la protezione tecnica delle condotte. Monografia di acquedotti d'Italia e dell'estero rispetto alla profondità delle condotte ed al riscaldamento. Milano, 1912, 4°.
- FISCHER EUG. — Sul moto delle acque entro sistemi permeabili e sui problemi applicativi inerenti. Napoli, 1912, 8°.
- FROJO S. — Le cantine sociali e la loro evoluzione. (Estr. dal « Mezzogiorno vinicolo », 1912). Riposto, 1912, 8°.
- HOOGEBOOM C. M. — Electric double refraction in some artificial clouds and vapours. (Repr. from « Proceedings of the Meeting of Saturday », 1911-12). Amsterdam, 1911-12, 8°.
- LEIST ERN. — Meteorologische Beobachtungen in Moskau in Jahre, 1908-1909. (Extr. du « Bulletin des Naturalistes de Moscou », 1908-909). Moskau, 1908-909, 8°.
- LIEBER AD. — Ricerche sperimentali e scritti. Vol. I, II. Wien, 1906, 8°.
- LUSTIG A. — Sulle proprietà immunizzanti dei nucleoproteidi batterici. (Estr. da « Patologica », 1911). Genova, 1911, 8°
- NACCARI A. — Dell'influenza delle radiazioni diurne sull'attrito che incontra un mobile nell'aria. (Estr. degli « Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino », vol. XLVII). Torino, 1911, 8°.
- ORTH J. — Ueber Rinder- und Menschentuberkulose. Eine historisch-kritische Betrachtung. (Abdr. aus « Sitzungsber. der Königh. Preussischen Akad. der Wissenschaften », 1912). Berlin, 1912, 8°.
- PASCAL ERN. — Sul mio Integrafo a riga curvilinea. (Estr. dai « Rend. R. Accad. delle Scien. Fis. e Matem. di Napoli », 1912). Napoli, 1912, 8°.
- SILVESTRI F. — Contribuzione alla conoscenza dei *Campodeidae* (*Thysanura*) d'Europa. (Estr. dal « Bollett. del Laboratorio di Zoologia gener. e agraria della R. Scuola super. d'Agricoltura in Portici », vol. VI), Portici, 1912, 8°.
- SILVESTRI F. — Termiti raccolte da L. Fea alla Guinea Portoghese e alle isole S. Thomé, Annobon, Principe e Fernando Poo. (Estr. dagli « Annali del Museo Civico di Storia Naturale di Genova », ser. 3<sup>a</sup>, vol. V). Genova, 1912, 8°.
- SILVESTRI F. — Termiti raccolte da S. A. R. la Duchessa d'Aosta nella regione dei grandi laghi dell'Africa equatoriale.

(Estr. dall' « Annuario del Museo Zoolog. della R. Università di Napoli », N. S., vol. III). Napoli, 1912. 8°.

**Statistica degli impianti elettrici attivati od ampliati in Italia nel decennio 1899-1908.** Notizie sulle varie applicazioni elettriche al 1911. (Minist. di Agricoltura, Industria e Commercio. Ispettorato Gener. dell'Ind. e del Commercio). Roma, 1911. 4°.

**STERN AL.** — Une correspondance de François Arago, du Prince de Metternich et de Macedonio Melloni. (Extr. du « Compte Rendu de l'Académ. des Sciences mor. et polit. », 1909). Paris, 1909. 8°.

**TARAMELLI T.** — Discorso detto dall'autore al rifugio che di lui porta il nome nel giorno dell'inaugurazione (9 agosto 1904). Rovereto, 1905, 8°.

**ZEEMAN P.** — Electric double refraction in some artificial clouds and vapours. (Repr. from « Proceedings of the Meeting of Saturday », 1911-12). Amsterdam, 1911-12. 8°.

**ZEEMAN P.** — Note on the insulating power of liquid air for high potentialy and on the Kerr electro-optic effect of liquid air. (Repr. from « Proceedings of the Meeting of Saturday », 1911). Amsterdam, 1911. 8°.





## 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-XXI. (1892-1912). 1<sup>o</sup> Sem. Fasc. 9.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XX (1892-1911). Fasc. 12<sup>o</sup>.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-IX Fasc. 1<sup>o</sup>.  
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.<sup>o</sup> — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 5 maggio 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

<i>Ciamician</i> e <i>Silber</i> . Azioni chimiche della luce . . . . .	Pag. 547
<i>Nasini</i> . Per la storia della spettrochimica (*) . . . . .	" 553
<i>Tonelli</i> . Sugli integrali curvilinei del Calcolo delle Variazioni (pres. dal Socio <i>Pincherle</i> ) . . . . .	" 554
<i>La Rosa</i> . Ricerche spettrali sull'arco fra carboni a piccole pressioni (pres. dal Corrisp. <i>Macaluso</i> ) (*) . . . . .	" 560
<i>Agamennone</i> . Il terremoto del 24 gennaio 1912 nelle Isole Jonie e sua velocità di propagazione (pres. dal Socio <i>Millosevich</i> ) (*) . . . . .	" "
<i>Amadori</i> . Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) (*) . . . . .	" "
<i>Barbieri</i> . Contributo alla conoscenza dell'analogia tra il rame e l'argento (pres. <i>Id.</i> ) . . . . .	" "
<i>Calzolari</i> . Composti di sali alcalini e alcalino-terrosi con basi organiche (pres. <i>Id.</i> ) . . . . .	" 563
<i>Giorgi</i> . Sulla commutabilità del segno lim col segno integrale, nei campi finiti (pres. dal Socio <i>Volterra</i> ) (*). . . . .	" 569
<i>Paolini</i> e <i>Divizia</i> . Sopra gli alcoli tanacetilici isomeri (pres. dal Corrisp. <i>Peratoner</i> ) . . . . .	" 570
<i>Parravano</i> . Il sistema ternario argento-stagno-piombo (pres. dal Socio <i>Paternò</i> ) . . . . .	" 575
<i>Quercigh</i> . Sulla identità della sinchisite con la parisite (pres. dal Socio <i>Struever</i> ) . . . . .	" 581
<i>Cisotti</i> . Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> ) . . . . .	" 588
<i>Millosevich F.</i> Zeunerite ed altri minerali dell'isola di Montecristo (pres. dal Socio <i>Struever</i> ) . . . . .	" 594
<i>Maddalena</i> . Osservazioni chimico-mineralogiche su alcuni berilli elbani (pres. <i>Id.</i> ) (*) . . . . .	" 597
<i>Plancher</i> e <i>Zambonini</i> . Sulla sintesi del tetrametilpirrolo (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) . . . . .	" 598
<i>Colacicchi</i> e <i>Bertoni</i> . Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici (pres. <i>Id.</i> ) . . . . .	" 600

PRESENTAZIONE DI LIBRI

<i>Millosevich</i> (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci: <i>Taramelli</i> , <i>Lorenzoni</i> , dal prof. <i>Meli</i> , dall'ab. <i>Verschaffel</i> ecc. . . . .	" 605
<i>Volterra</i> . Fa omaggio di un volume del marchese <i>G. C. de Toschi di Fagnano</i> e ne discorre . . . . .	" "
BULLETTINO BIBLIOGRAFICO . . . . .	" 606

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

**Abbonamento postale.**



Pubblicazione bimensile.

Roma 19 maggio 1912.

N. 10.

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

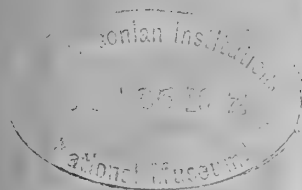
RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Scelta del 19 maggio 1912.*

Volume XXI.° Fascicolo 10°

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

**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 stranieri, 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 stranieri presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli stranieri; 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 stranieri. 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 19 maggio 1912.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Sopra certi sistemi di superficie pseudosferiche collegati ai sistemi di Weingarten.* Nota del Socio LUIGI BIANCHI.

Nei miei antichi studî sulle famiglie di Lamé composte di superficie a curvatura costante ho dato il nome di *sistemi di Weingarten* a quei particolari sistemi tripli ortogonali, nei quali la curvatura delle superficie della detta famiglia è la medesima costante per tutte <sup>(1)</sup>. Mi propongo nella presente Nota di far conoscere una classe più generale di sistemi di superficie pseudosferiche, a cui si perviene colle considerazioni seguenti.

Suppongasì di avere un sistema *pseudosferico* (W) di Weingarten. La corrispondenza che viene segnata sulle superficie pseudosferiche del sistema dai punti di incontro colle loro traiettorie ortogonali gode della seguente proprietà, che conviene qui enunciare esplicitamente:

a) *Sulle superficie W del sistema si corrispondono le linee asintotiche ed i loro archi corrispondenti sono eguali (ciò che ha per conseguenza il corrispondersi anche delle linee di curvatura).*

Ora possiamo più in generale considerare sistemi  $\infty^1$  di superficie pseudosferiche di egual raggio R, che si corrispondano punto per punto, in

<sup>(1)</sup> Cfr. la mia Memoria del 1885: *Sopra i sistemi tripli ortogonali di Weingarten* nel tomo XIII, ser. 2<sup>a</sup> degli Annali di Matematica, ovvero il Cap. XXIV, vol. II delle mie *Lezioni di geometria differenziale* (2<sup>a</sup> ediz.). Ved. anche Darboux, *Leçons sur les systhèmes orthogonaux*, livre II, chap. VI.

modo che la proprietà  $a$ ) venga conservata, però le traiettorie dei singoli punti, invece di tagliare ad angolo retto le superficie pseudosferiche, le tagliano sotto un angolo costante qualunque.

Denotando con  $\frac{\pi}{2} - \sigma$  il valore costante di questo angolo, indicheremo questi sistemi di superficie pseudosferiche come sistemi  $(\Omega_\sigma)$ ; per  $\sigma = 0$  abbiamo i sistemi di Weingarten.

Un primo e più semplice esempio di sistemi  $(\Omega_\sigma)$  si ha nelle  $\infty^1$  superficie pseudosferiche  $S'$  che derivano da una fissa  $S$  per una trasformazione  $B_\sigma$  di Bäcklund; queste  $S'$  formano appunto un sistema  $(\Omega_\sigma)$ , colla particolarità che qui le traiettorie dei singoli punti sono cerchi dello stesso raggio ( $= R \cos \sigma$ ).

Un altro singolare esempio di sistemi  $(\Omega_\sigma)$  viene fornito dalle generali elicoidi pseudosferiche. Ho dimostrato <sup>(1)</sup> che ogni tale elicoide, assoggettata ad un conveniente moto elicoidale attorno al suo asse, gode della proprietà caratteristica di tagliare sotto angolo costante le eliche traiettorie dei suoi punti. Per ciò il sistema delle  $\infty^1$  posizioni di questa elicoide è appunto un sistema  $(\Omega_\sigma)$ .

2. I sistemi generali  $(\Omega_\sigma)$  di superficie pseudosferiche comprendono, come si è detto, quali casi particolari, i sistemi  $(W)$  di Weingarten ai quali si riducono per  $\sigma = 0$ . Ma ciò che più importa osservare è che, inversamente, i sistemi generali  $(\Omega_\sigma)$  si ottengono dagli speciali  $(W)$  di Weingarten applicando a questi ultimi la così detta trasformazione  $L_\sigma$  di Lie. Convieni ricordare che questa trasformazione  $L_\sigma$  risulta dalle osservazioni seguenti. Le superficie pseudosferiche (il cui raggio  $R$  assumiamo per semplicità  $= 1$ ) dipendono biunivocamente dalle soluzioni  $\varphi(u, v)$  della equazione a derivate parziali

$$(I) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = \text{sen } \varphi \cos \varphi;$$

ogni tale soluzione  $\varphi$  individua intrinsecamente una corrispondente superficie pseudosferica, che possiamo indicare con  $S_\varphi$ , mediante l'espressione

$$ds^2 = \cos^2 \varphi du^2 + \text{sen}^2 \varphi dv^2$$

del suo  $ds^2$  riferito alle linee di curvatura  $(u, v)$ . Si deve a Lie l'osservazione che: da una soluzione nota  $\varphi(u, v)$  della (I) se ne ottiene subito una nuova  $\bar{\varphi}(u, v)$  con una costante arbitraria  $\sigma$ , ponendo

$$\bar{\varphi}(u, v) = \varphi \left( \frac{u - v \text{ sen } \sigma}{\cos \sigma}, \frac{v - u \text{ sen } \sigma}{\cos \sigma} \right).$$

<sup>(1)</sup> Ved. il § 9 della mia Memoria: *Sopra una classe di deformazioni continue delle superficie pseudosferiche*. Annali di mat., ser. III, tomo 18 (1911).

Così la superficie pseudosferica  $S_\varphi$  ne individua una seconda  $S_{\bar{\varphi}}$ , che si dice derivata dalla prima per mezzo della trasformazione  $L_\sigma$  di Lie. Il significato della  $L_\sigma$  resta però in questo puramente analitico, giacchè la trasformata  $S_{\bar{\varphi}}$  non ha colla primitiva  $S_\varphi$  un rapporto di posizione necessariamente fissato, che si traduca in una costruzione geometrica nello spazio (come avviene per la trasformazione complementare e di Bäcklund).

Tanto più notevole sembra quindi che la trasformazione  $L_\sigma$  di Lie venga ora ad acquistare un significato geometrico nel passaggio dai particolari sistemi (W) di Weingarten ai generali ( $\Omega_\sigma$ ). E in effetto: se di ciascuna superficie pseudosferica  $S$  del sistema di Weingarten si prende la trasformata  $\bar{S}$  per una medesima  $L_\sigma$ , queste  $\infty^1$  trasformate  $\bar{S}$ , *convenientemente collocate nello spazio*, vengono appunto a costituire un sistema ( $\Omega_\sigma$ ).

Per tal modo le questioni concernenti l'esistenza ed il grado di arbitrarietà dei sistemi ( $\Omega_\sigma$ ) vengono ricondotte alle questioni analoghe già risolte pei sistemi (W) di Weingarten.

Aggiungiamo ancora che *ai generali sistemi ( $\Omega_\sigma$ ) risultano applicabili la trasformazione complementare e quella di Bäcklund*, come accade pei sistemi di Weingarten.

Riserbandomi di sviluppare in una prossima Memoria la teoria generale sopra indicata, mi limiterò qui a considerare un caso particolarmente notevole di sistemi ( $\Omega_\sigma$ ), dedotti con trasformazione di Lie, nel modo sopra descritto, da quei singolari sistemi di Weingarten che ho chiamato: *sistemi a flessione costante*.

3. In questi ultimi sistemi, di cui trattano i paragrafi 6, 10 della mia Memoria del 1885 <sup>(1)</sup>, le traiettorie ortogonali delle superficie pseudosferiche, di raggio  $R = 1$ , hanno appunto la flessione costante  $= 1$ . Tali sistemi si presentano sempre a coppie di sistemi *complementari*, corrispondenti alle rispettive forme:

$$ds^2 = \cos^2 \Phi du^2 + \sin^2 \Phi dv^2 + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial w} \right)^2 dw^2$$

$$\bar{d}s^2 = \cos^2 \Theta du^2 + \sin^2 \Theta dv^2 + \left( \frac{\partial \Theta}{\partial w} \right)^2 dw^2$$

dell'elemento lineare dello spazio, riferito al sistema triplo ortogonale  $(u, v, w)$ . Le funzioni  $\Phi(u, v, w)$ ,  $\Theta(u, v, w)$  delle tre variabili  $u, v, w$  (soluzioni della (I)) soddisfano al sistema caratteristico di equazioni a derivate parziali:

$$(a) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial u} + \frac{\partial \Theta}{\partial v} = \cos \Theta \sin \Phi \\ \frac{\partial \Phi}{\partial v} + \frac{\partial \Theta}{\partial u} = -\sin \Theta \cos \Phi \end{cases}$$

(<sup>1</sup>) Ved. anche *Lezioni*. vol. II, § 441.

$$(b) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u \partial w} = \cos \Theta \cos \Phi \frac{\partial \Phi}{\partial w} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial v \partial w} = \sin \Theta \sin \Phi \frac{\partial \Phi}{\partial w} \end{array} \right. \quad (c) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial u \partial w} = -\cos \Theta \cos \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial w} \\ \frac{\partial^2 \Theta}{\partial v \partial w} = -\sin \Theta \sin \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial w} \end{array} \right.$$

Trasformiamo ora ad un tempo queste due soluzioni  $\Phi, \Theta$  della equazione fondamentale (I), mediante la trasformazione  $L_\sigma$  di Lie, nelle due nuove

$$(I) \left\{ \begin{array}{l} \varphi(u, v, w) = \Phi \left( \frac{u - v \sin \sigma}{\cos \sigma}, \frac{v - u \sin \sigma}{\cos \sigma}, w \right) \\ \theta(u, v, w) = \Theta \left( \frac{u - v \sin \sigma}{\cos \sigma}, \frac{v - u \sin \sigma}{\cos \sigma}, w \right) \end{array} \right.$$

La soluzione  $\varphi(u, v, w)$  della (I) determinerà intrinsecamente, per ogni valore di  $w$ , una corrispondente superficie pseudosferica  $S_\varphi$ , come analogamente la  $\theta(u, v, w)$  un'altra superficie pseudosferica  $\bar{S}_\theta$ . Noi andiamo a verificare, conformemente a quanto abbiamo asserito al numero precedente, che le  $\infty^1$  superficie  $S_\varphi$ , convenientemente collocate nello spazio, formano un sistema  $(\Omega_\sigma)$ , e medesimamente le  $\bar{S}_\theta$  un altro sistema  $(\bar{\Omega}_\sigma)$ ; vedremo inoltre che questi due sistemi  $(\Omega_\sigma), (\bar{\Omega}_\sigma)$  stanno fra loro in una relazione semplice notevole.

4. Le funzioni  $\varphi(u, v, w), \theta(u, v, w)$ , definite dalle (1), vengono a soddisfare ad un sistema di equazioni a derivate parziali, corrispondente alle (a), (b), (c), e cioè alle seguenti:

$$(A) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi}{\partial u} + \frac{\partial \theta}{\partial v} = \frac{\cos \theta \sin \varphi + \sin \sigma \sin \theta \cos \varphi}{\cos \sigma} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial v} + \frac{\partial \theta}{\partial u} = -\frac{\sin \theta \cos \varphi + \sin \sigma \cos \theta \sin \varphi}{\cos \sigma} \end{array} \right.$$

$$(B) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u \partial w} = \frac{\cos \theta \cos \varphi - \sin \sigma \sin \theta \sin \varphi}{\cos \sigma} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial w} \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v \partial w} = \frac{\sin \theta \sin \varphi - \sin \sigma \cos \theta \cos \varphi}{\cos \sigma} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial w} \end{array} \right.$$

$$(C) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \theta}{\partial u \partial w} = -\frac{\cos \theta \cos \varphi - \sin \sigma \sin \theta \sin \varphi}{\cos \sigma} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial w} \\ \frac{\partial^2 \theta}{\partial v \partial w} = -\frac{\sin \theta \sin \varphi - \sin \sigma \cos \theta \cos \varphi}{\cos \sigma} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial w} \end{array} \right.$$

Ritenendo per le superficie  $S_\varphi$  le solite notazioni, indichiamo con

$$(X_1, Y_1, Z_1), (X_2, Y_2, Z_2), (X_3, Y_3, Z_3)$$

i coseni di direzione, in ogni punto  $(x, y, z)$  di  $S_\varphi$ , delle tre direzioni principali (tangenti alle linee di curvatura  $v, u$  e normale alla superficie). Allora, per definire la opportuna collocazione delle  $\infty^1$  superficie  $S_\varphi$  nello spazio, si che vengano a costituire un sistema  $(\Omega_\sigma)$ , troviamo il seguente sistema di equazioni:

$$(2) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X_1}{\partial u} = \frac{\partial \varphi}{\partial v} X_2 - \text{sen } \varphi X_3, \quad \frac{\partial X_1}{\partial v} = \frac{\partial \varphi}{\partial v} X_2, \\ \frac{\partial X_1}{\partial w} = -\text{sen } \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_2 - \cos \sigma \cos \theta \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_3; \\ \frac{\partial X_2}{\partial u} = -\frac{\partial \varphi}{\partial v} X_1, \quad \frac{\partial X_2}{\partial v} = -\frac{\partial \varphi}{\partial u} X_1 + \cos \varphi X_3, \\ \frac{\partial X_2}{\partial w} = \text{sen } \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_1 - \cos \sigma \text{sen } \theta \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_3; \\ \frac{\partial X_3}{\partial u} = \text{sen } \varphi X_1, \quad \frac{\partial X_3}{\partial v} = -\cos \varphi X_2, \\ \frac{\partial X_3}{\partial w} = \cos \sigma \cos \theta \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_1 + \cos \sigma \text{sen } \theta \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_2; \end{array} \right.$$

ove omettiamo di scrivere le analoghe per  $Y, Z$ .

Si verifica subito che, soddisfacendo  $\varphi, \theta$  alle (A), (B), (C), le (2) formano un sistema *ortogonale* illimitatamente integrabile. Ottenuti, colla integrazione del sistema (2), i nove coseni di direzione, si hanno per quadrature  $x, y, z$  dalle formule

$$(3) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial x}{\partial u} = \cos \varphi X_1, \quad \frac{\partial x}{\partial v} = \text{sen } \varphi X_2, \\ \frac{\partial x}{\partial w} = \cos \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial w} \{ \text{sen } \sigma \text{sen } \theta X_1 - \text{sen } \sigma \cos \theta X_2 - \cos \sigma X_3 \}, \end{array} \right.$$

colle analoghe per  $y, z$ , le condizioni di integrabilità essendo identicamente soddisfatte, a causa appunto delle (2) e delle (A), (B), (C).

Ora, se dalle (3) calcoliamo l'elemento lineare  $ds$  dello spazio in coordinate  $(u, v, w)$  colla formola

$$ds^2 = S dx^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2,$$

troviamo subito

$$(4) \quad ds^2 = \cos^2 \varphi du^2 + \text{sen}^2 \varphi dv^2 + \cos^2 \sigma \left( \frac{\partial \varphi}{\partial w} \right)^2 du^2 + \\ + 2 \text{sen } \sigma \cos \sigma \text{sen } \theta \cos \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial w} du dv - 2 \text{sen } \sigma \cos \sigma \cos \theta \text{sen } \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial w} dv dw.$$

Questa ci dimostra che le superficie pseudosferiche  $S_\varphi$ , così fissate di posizione nello spazio, formano in effetto un sistema  $(\Omega_\sigma)$ , poichè:

1°) si corrispondono sulle  $S_\varphi$  le linee asintotiche ad eguale lunghezza d'arco (e le linee di curvatura);

2°) le traiettorie ( $w$ ) dei singoli loro punti ( $u, v$ ) tagliano queste superficie  $S_\varphi$  sotto l'angolo costante  $\frac{\pi}{2} - \sigma$ .

5. Costruito così il primo sistema  $(\Omega_\sigma)$  corrispondente alla soluzione  $\varphi$ , possiamo ora trovare l'altro  $(\bar{\Omega}_\sigma)$  corrispondente alla soluzione  $\theta$ , senza alcun calcolo d'integrazione, mediante le formole

$$(5) \quad \bar{x} = x - \cos \sigma (\cos \theta X_1 + \sin \theta X_2)$$

e analoghe per  $\bar{y}, \bar{z}$ , colle quali da ciascuna superficie  $S_\varphi$  di  $(\Omega_\sigma)$  passiamo alla corrispondente  $\bar{S}_\theta$  dell'altro sistema  $(\bar{\Omega}_\sigma)$  precisamente con una trasformazione  $B_\sigma$  di Bäcklund. Questo dimostriamo derivando le precedenti (5) rapporto ad  $u, v, w$ , ciò che dà, avuto riguardo alle (2), (3) ed alla (A),

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{x}}{\partial u} = \cos \theta \{ (\cos \theta \cos \varphi - \sin \sigma \sin \theta \sin \varphi) X_1 + \\ \quad + (\sin \theta \cos \varphi + \sin \sigma \cos \theta \sin \varphi) X_2 + \cos \sigma \sin \varphi X_3 \} \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial v} = \sin \theta \{ (\cos \theta \sin \varphi + \sin \sigma \sin \theta \cos \varphi) X_1 + \\ \quad + (\sin \theta \sin \varphi - \sin \sigma \cos \theta \cos \varphi) X_2 - \cos \sigma \cos \varphi X_3 \} \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial w} = \cos \sigma \frac{\partial \theta}{\partial w} (\sin \theta X_1 - \cos \theta X_2), \end{array} \right.$$

da cui deduciamo per  $\bar{ds}^2 = Sd\bar{x}^2$

$$(4^*) \quad \begin{aligned} \bar{ds}^2 = & \cos^2 \theta du^2 + \sin^2 \theta dv^2 + \cos^2 \sigma \left( \frac{\partial \theta}{\partial w} \right)^2 dw^2 - \\ & - 2 \sin \sigma \cos \sigma \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial \theta}{\partial w} du dw + \\ & + 2 \sin \sigma \cos \sigma \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial \theta}{\partial w} dv dw. \end{aligned}$$

Questa è la (4) stessa, ove si cangi  $\varphi$  in  $\theta$ , e  $\theta$  in  $\pi + \varphi$ , ciò che dimostra la nostra asserzione.

Così adunque: I due sistemi  $(\Omega_\sigma), (\bar{\Omega}_\sigma)$  si deducono l'uno dall'altro colla trasformazione  $B_\sigma$  di Bäcklund; li diremo sistemi coniugati.

In particolare se si fa  $\sigma = 0$ , la  $B_\sigma$  diventa la trasformazione complementare e i due sistemi coniugati  $(\Omega_\sigma), (\bar{\Omega}_\sigma)$  vengono a coincidere coi due sistemi complementari di Weingarten a flessione costante  $(W), (\bar{W})$ .



6. Si riconoscono altre interessanti proprietà di questi sistemi ( $\Omega_\sigma$ ) studiando le traiettorie ( $w$ ) dei singoli punti delle loro superficie pseudosferiche. Per la terza delle (3), l'elemento d'arco  $ds$  di queste curve è

$$ds = \cos \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial w} dw,$$

ed i coseni di direzione  $\alpha, \beta, \gamma$  della sua tangente sono dati da

$$\alpha = \text{sen } \sigma \text{ sen } \theta X_1 - \text{sen } \sigma \cos \theta X_2 - \cos \sigma X_3,$$

colle analoghe per  $\beta, \gamma$ . Indichino ancora, come al solito,  $\xi, \eta, \zeta$  i coseni di direzione della normale principale,  $\lambda, \mu, \nu$  quelli della binormale della curva stessa, infine  $\frac{1}{\rho}$  la prima curvatura,  $\frac{1}{T}$  la seconda curvatura. Derivando le precedenti rapporto a  $w$ , e ricorrendo alle formole di Frenet, risulta

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \text{sen } \sigma \text{ sen } \theta X_1 - \text{sen } \sigma \cos \theta X_2 - \cos \sigma X_3 \\ \xi = \cos \theta X_1 + \text{sen } \theta X_2 \\ \lambda = \cos \sigma \text{ sen } \theta X_1 - \cos \sigma \cos \theta X_2 + \text{sen } \sigma X_3, \end{array} \right.$$

colle analoghe, e successivamente

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\rho} = \text{tg } \sigma \frac{\frac{\partial \theta}{\partial w}}{\frac{\partial \varphi}{\partial w}} - \frac{1}{\cos \sigma} \\ \frac{1}{T} = \frac{\frac{\partial \theta}{\partial w}}{\frac{\partial \varphi}{\partial w}}. \end{array} \right.$$

Da queste ultime segue che le due curvature  $\frac{1}{\rho}, \frac{1}{T}$  sono legate dalla relazione lineare a coefficienti costanti

$$(9) \quad \frac{\text{sen } \sigma}{T} - \frac{\cos \sigma}{\rho} = 1;$$

troviamo quindi la seguente notevole proprietà:

*Negli attuali sistemi ( $\Omega_\sigma$ ) le curve ( $w$ ), traiettorie sotto angolo costante delle superficie pseudosferiche, sono curve di Bertrand della medesima famiglia (9).*

Osserviamo che, per le (7<sub>2</sub>), le normali principali di queste curve di Bertrand sono precisamente le congiungenti i punti corrispondenti  $(x, y, z)$ ,  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  di due superficie pseudosferiche corrispondenti nei sistemi coniu-

gati  $(\Omega_\sigma)$ ,  $(\bar{\Omega}_\sigma)$ . E poichè le traiettorie  $(w)$  del secondo sistema  $(\bar{\Omega}_\sigma)$  godono della medesima proprietà, ed hanno quindi a comune le normali principali colle primitive, vediamo che:

*Nei due sistemi coniugati  $(\Omega_\sigma)$ ,  $(\bar{\Omega}_\sigma)$  di superficie pseudosferiche le traiettorie  $(w)$  dei singoli punti sono curve di Bertrand, e ciascuna coppia di curve corrispondenti nei due sistemi è formata di curve di Bertrand coniugate (aventi a comune le normali principali).*

Si osservi di più che i valori  $(7_3)$  di  $\lambda, \mu, \nu$  combinano con quelli  $\bar{X}_3, \bar{Y}_3, \bar{Z}_3$  dei coseni di direzione della normale alla superficie pseudosferica  $\bar{S}$  del sistema coniugato  $(\bar{\Omega}_\sigma)$ , e quindi:

*I piani osculatori delle traiettorie  $(w)$  del sistema  $(\Omega_\sigma)$ , nei punti di una superficie pseudosferica  $S$  del sistema, involuppano la superficie  $\bar{S}$  corrispondente del sistema coniugato  $(\bar{\Omega}_\sigma)$ .*

In fine considerando, lungo una traiettoria  $(w)$ , le normali alle superficie pseudosferiche del sistema  $(\Omega_\sigma)$ , vediamo che esse sono perpendicolari ai piani osculatori della curva di Bertrand coniugata, onde la nota costruzione di Bioche per le deformate rigate dell'iperboloide rotondo ad una falda si traduce qui nel teorema:

*Nel sistema  $(\Omega_\sigma)$  le normali alle superficie pseudosferiche nei punti d'incontro con ciascuna loro traiettoria isogonale  $(w)$  formano una rigata applicabile sull'iperboloide rotondo ad una falda (di semiassi  $a = \cos \sigma$ ,  $b = \sin \sigma$ ), e la traiettoria stessa è la deformata del circolo di gola dell'iperboloide.*

Un caso semplice delle proprietà osservate in questo numero per gli attuali sistemi  $(\Omega_\sigma)$  si ha nei particolari sistemi considerati nel primo esempio al n. 1. Questi si ottengono dalle formole precedenti supponendo  $\theta$  indipendente da  $w$ , cioè  $\frac{\partial \theta}{\partial w} = 0$ ; allora le (8) danno

$$\frac{1}{T} = 0 \quad , \quad \frac{1}{\rho} = -\frac{1}{\cos \sigma}$$

e dimostrano che le traiettorie  $(w)$  nel corrispondente sistema  $(\Omega_\sigma)$  sono circoli di raggio  $= \cos \sigma$ . Il sistema coniugato si riduce all'unica superficie  $\bar{S}$ , involuppo dei piani dei detti circoli e luogo dei loro centri, mentre le rigate considerate nell'ultimo teorema diventano altrettanti iperboloidei rotondi eguali, pei quali i detti circoli sono i rispettivi circoli di gola.

7. Abbiamo asserito, al n. 2, che anche pei sistemi  $(\Omega_\sigma)$  la trasformazione complementare e quella di Bäcklund servono, come nel caso particolare dei sistemi  $(W)$  di Weingarten, a costruire infiniti nuovi sistemi  $(\Omega_\sigma)$ , partendo da uno noto.

Limitandoci qui pei nostri particolari sistemi  $(\Omega_\sigma)$  a dare le formole relative alla trasformazione complementare, dimostreremo che, quando  $\sigma \neq 0$ ,

da ogni sistema noto  $(\Omega_\sigma)$  si deduce una semplice infinità di nuovi sistemi  $(\Omega'_\sigma)$  complementari di  $(\Omega_\sigma)$ , mentre per  $\sigma = 0$ , cioè pei sistemi di Weingarten, questi  $\infty^1$  sistemi complementari  $(\Omega'_\sigma)$  vengono a coincidere in uno solo <sup>(1)</sup>.

Abbiasi una coppia di tali sistemi coniugati  $(\Omega_\sigma), (\overline{\Omega}_\sigma)$  corrispondenti, secondo le formole dei numeri precedenti, alle due funzioni  $\varphi, \theta$ , legate fra loro dalle equazioni caratteristiche (A), (B), (C) n. 4. Di ciascuna superficie pseudosferica S del sistema  $(\Omega_\sigma)$  prendasi una trasformata complementare S' definita dalle formole

$$(10) \quad x' = x + \cos \varphi' X_1 + \sin \varphi' X_2,$$

dove la funzione  $\varphi'(u, v, w)$  soddisfa alle equazioni della trasformazione complementare

$$(a) \quad \begin{cases} \frac{\partial \varphi'}{\partial u} + \frac{\partial \varphi}{\partial v} = \cos \varphi \sin \varphi' \\ \frac{\partial \varphi'}{\partial v} + \frac{\partial \varphi}{\partial u} = -\sin \varphi \cos \varphi'. \end{cases}$$

La soluzione più generale  $\varphi'$  della (a) contiene una funzione arbitraria di  $w$  e, volendo scegliere questa in modo che le  $\infty^1$  superficie S' corrispondenti formino un nuovo sistema  $(\Omega'_\sigma)$ , si trova essere condizione necessaria e sufficiente che, insieme alle (a), sia soddisfatta anche l'altra

$$(b) \quad \sin \sigma \frac{\partial \varphi'}{\partial w} = [1 + \cos \sigma \cos(\varphi' - \theta)] \frac{\partial \varphi}{\partial w}.$$

Se si considera il caso generale  $\sigma \neq 0$ , si constata facilmente che il sistema (a), (b), a causa delle (A), (B), (C), è illimitatamente integrabile, e quindi la sua soluzione generale  $\varphi'(u, v, w)$  contiene una costante arbitraria. Così adunque:

*Ogni sistema  $(\Omega_\sigma)$ , che non sia un particolare sistema di Weingarten, dà luogo per trasformazione complementare ad  $\infty^1$  nuovi sistemi  $(\Omega'_\sigma)$  della medesima specie.*

Il caso  $\sigma = 0$  quando il sistema  $(\Omega_\sigma)$  si riduce ad un sistema di Weingarten a flessione costante è veramente un caso singolare, ove gli  $\infty^1$  sistemi complementari trasformati  $(\Omega'_\sigma)$  vengono a coincidere nell'unico complementare  $(\overline{W})$ . La formola (b) rende appunto ragione di questa singolarità, poichè quando  $\sin \sigma = 0$  ne risulta  $\varphi' = \theta + \pi$  e le (10), riducendosi all'unica

$$x' = x - \cos \theta X_1 - \sin \theta X_2,$$

definiscono l'unico sistema complementare  $(\overline{W})$ .

<sup>(1)</sup> Si presenta dunque qui pei generali sistemi  $(\Omega_\sigma)$ , che non si riducono a sistemi di Weingarten, la medesima circostanza come pei sistemi di *deformate isogonali* della pseudosfera (Cfr. la mia Memoria nel tomo 18, ser. III degli Annali).

Ritornando al caso generale, osserviamo che la trasformazione complementare del sistema  $(\Omega_\sigma)$  negli  $\infty^1$  sistemi derivati  $(\Omega'_\sigma)$  si può interpretare come trasformazione delle curve di Bertrand traiettorie isogonali dei rispettivi sistemi. Ad ogni tale traiettoria  $C$  nel sistema  $(\Omega_\sigma)$  ne corrispondono  $\infty^1$  curve trasformate  $C'$ , una per ciascun sistema  $(\Omega'_\sigma)$ . Queste  $\infty^1$  curve di Bertrand  $C'$  sono situate sulla superficie cerchiata luogo dei circoli di raggio  $= 1$ , tracciati coi centri sulla curva  $C$  nei piani osculatori della coniugata  $\bar{C}$ ; le curve  $C'$  sono geodetiche di questa superficie cerchiata e ne tagliano i circoli sotto l'angolo costante  $\sigma$ . Considerata come trasformazione delle curve di Bertrand, è questa la *trasformazione di Demartres*.

Per completare questi risultati concernenti la trasformazione complementare dei sistemi  $(\Omega_\sigma)$  restano ancora da aggiungere le formole che, per ogni sistema trasformato  $(\Omega'_\sigma)$ , individuano il *coniugato*  $(\bar{\Omega}'_\sigma)$ , che corrisponderà ad una soluzione  $\theta'$  della (1) legata a  $\varphi'$  precisamente come  $\theta$  a  $\varphi$ . Il calcolo di  $\theta'$  si eseguisce, in termini finiti, colla formola del *teorema di permutabilità*:

$$(11) \quad \operatorname{tg} \left( \frac{\varphi - \theta'}{2} \right) = \operatorname{tg} \left( \frac{\sigma}{2} \right) \operatorname{tg} \left( \frac{\varphi' - \theta}{2} \right);$$

possiamo dunque concludere:

*Ogni coppia  $(\Omega_\sigma), (\bar{\Omega}'_\sigma)$  di sistemi  $\Omega_\sigma$  coniugati viene cangiata colla trasformazione complementare in una semplice infinità di tali coppie coniugate  $(\Omega'_\sigma), (\bar{\Omega}_\sigma)$ .*

Aggiungerò in fine che i risultati qui ottenuti per la trasformazione complementare sussistono analogamente per la generale trasformazione di Bäcklund dei sistemi  $(\Omega_\sigma)$ , e corrispondentemente le trasformazioni delle curve di Bertrand loro traiettorie isogonali diventano le trasformazioni trovate dal Razzaboni come generalizzazione di quella di Demartres.

**Matematica.** — *Sulla chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali e dei nuclei delle equazioni integrali.* Nota del Corrispondente G. LAURICELLA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

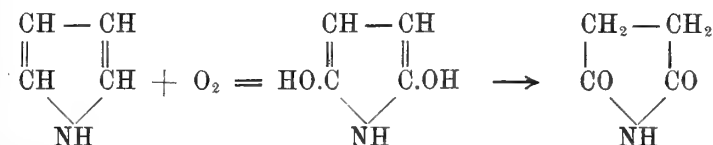
Chimica. — *Azioni chimiche della luce*. Nota XXIII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

### Autossidazioni II.

La presente Nota fa seguito alla nostra ventunesima <sup>(1)</sup> comunicazione in cui abbiamo trattato di alcune autossidazioni di idrocarburi aromatici. Questa è dedicata segnatamente allo studio dei prodotti che si formano nell'autossidazione del pirrolo: lo studio non è esauriente, ma siccome non sappiamo, per altre esperienze in corso, quando potremo riprenderlo, ne pubblichiamo i risultati, sebbene ancora incompleti. Come appendice aggiungiamo un'esperienza coll'etere di Hantzsch.

*Pirrolo.* — La ben nota alterabilità del pirrolo all'aria ed alla luce rendeva desiderabile conoscere quali fossero i prodotti che per tale alterazione si producono. Era ad es. interessante conoscere se anche nell'autossidazione il pirrolo avesse un contegno simile a quello del fenolo a cui, come si sa, esso per molte reazioni può essere comparato. Intorno ai prodotti di ossidazione del fenolo alla luce esistono recenti osservazioni di H. D. Gibbs <sup>(2)</sup>, il quale osservò la formazione di chinone, idrochinone, pirocatechina ed anidride carbonica. D'altra parte è noto per nostre antiche esperienze e per quelle più recenti di Plancher e Cattadori <sup>(3)</sup>, che per ossidazione dei pirroli con vari ossidanti si formano sempre derivati dell'imide maleica: questi autori riuscirono anzi ad ottenere dal pirrolo stesso con acido cromico la maleinimide, che fino allora era rimasta sconosciuta. Essa può essere considerata come il parachinone della serie pirrolica.

Il pirrolo alla luce in presenza di ossigeno viene completamente trasformato in una serie di prodotti in gran parte catramosi e carboniosi, in composti cristallini complessi (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e in sali ammoniaci di cui non siamo ancora riusciti ad accertare la natura, e finalmente nell'*imide succinica*. La formazione di quest'ultima è un fatto rimarchevole, perchè finora essa non fu ottenuta dal pirrolo. Se la maleinimide può essere comparata al chinone, la succinimide potrebbe rappresentare la forma chetonica dell'idrochinone pirròlico



(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, vol. XX, 2° sem., pag. 673.

(<sup>2</sup>) Centralblatt, 1909, II, pag. 597.

(<sup>3</sup>) Questi Rendiconti, vol. XII, 1° sem., pag. 10 (1908); e XIII, 1° sem., pag. 489 (1904).

e mentre gli ossidanti ordinari conducono alla prima, la delicata azione della luce avrebbe fermato l'ossidazione del pirrolo alla seconda, che richiede l'intervento di una sola molecola di ossigeno.

Alla luce vennero esposti, in matracci pieni di ossigeno, 43 gr. di pirrolo, sospesi in 130 c. c. d'acqua, durante circa un anno. Il contenuto dei matracci annerisce assai presto e le pareti si ricoprono d'una crosta resinosa nerastra, che peraltro a poco a poco si distacca spontaneamente; in fine si raccoglie in fondo ai recipienti, sospesa in un liquido bruno, ma massa carboniosa con una efflorescenza cristallina grigiastra.

Aperto i matracci si nota una forte aspirazione ed il loro contenuto, dall'aspetto suindicalo, ha reazione acida. Per la elaborazione del prodotto si separa anzitutto la parte carboniosa insolubile. Questa (12 gr.), seccata, ha un aspetto nerastro resinoso e dà col riscaldamento una specie di catrame che ricorda l'olio animale. Il filtrato, colorato in bruno, venne concentrato nel vuoto; dallo sciroppo risultante si separa col riposo una sostanza cristallina naturalmente ancora molto colorata. Questa, tolta per filtrazione dal liquido, venne purificata con ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, in cui è poco solubile a freddo. Si ottengono così squamette prive di colore (circa 1 gr.) che a 250° non sono ancora fuse e che ulteriormente riscaldate sublimano. Il prodotto peraltro non ci parve omogeneo: tentammo una separazione per mezzo dell'alcool in una parte meno solubile ed in un'altra che restava precipuamente in soluzione. Entrambe le frazioni furono in fine cristallizzate separatamente dall'acqua. La parte più solubile in alcool trattiene acqua di cristallizzazione; la composizione di entrambe sembra peraltro essere la stessa e corrispondere alla formola  $C_{12}H_{14}N_2O_5$ .

Analisi. Porzione meno solubile:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_5$
C	53,89	54,13
H	5,34	5,26
N	11,02	10,52

Porzione più solubile:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$
$H_2O$	9,42	10,15
		Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_5$
C	54,03	54,13
H	4,97	5,26
N	10,14	10,52

Queste analisi non sono sufficienti per accertare la composizione dei due composti, d'altronde la piccola quantità di prodotto di cui disponevamo non ci permise uno studio ulteriore. Se la formola suindicata dovesse essere con-

fermata, si potrebbero considerare i due corpi quali derivati del *tripirrolo* di Dennstedt,  $C_{12}H_{15}N_3$ .

Lo scioglimento da cui si erano separate le sostanze ora descritte, venne ripreso con poca acqua e bollito con alcool al 90 %; in questo modo resta indietro una gran parte del prodotto in forma d'una massa nerastra e resinosa. La soluzione alcoolica dà per svaporamento un residuo, che posto nel vuoto dopo qualche giorno cristallizza. Per purificarlo ulteriormente esso venne ripreso con alcool ed etere, che lascia indietro dell'altra resina; eliminando nuovamente i solventi si ebbe un residuo solido che potè finalmente essere cristallizzato dal benzolo. Si ottennero così larghe squamette striate, prive di colore, dal punto di fusione 125-126°, che si dimostrarono in tutte le loro proprietà identiche alla *imide succinica*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_5O_2N$
C	48,85	48,48
H	5,14	5,05

La massa resinosa, di cui si è fatto cenno or ora, si scioglie nell'acqua facilmente dando un liquido colorato in nero; per trattamento con alcali a freddo esso svolge ammoniaca e contiene però dei sali ammoniaci. Tutti i tentativi fatti per ottenere da questa parte del prodotto delle altre sostanze cristalline analizzabili fallirono; non siamo riusciti che a separare nuove quantità di succinimide.

La trasformazione pel pirrolo alla luce è completa; all'oscuro, invece, sebbene avvenga una parziale resinificazione, la maggior parte del pirrolo rimane inalterate.

*Etere di Hantzsch.* — È noto che l'*etere diidrocolidindicarbonico* (etere di Hantzsch) viene assai facilmente trasformato dagli ossidanti nel corrispondente composto piridico. Ci sembrò opportuno ricercare se esso fosse pure autossidabile alla luce. Lo è difatti.

Esponendo per circa un anno 20 gr. di etere di Hantzsch in una bottiglia contenente 5 litri di ossigeno, in presenza di 100 gr. d'acqua, si osserva che a poco a poco la caratteristica fluorescenza del prodotto va in parte scomparendo. Dopo l'insolazione, la porzione modificata si sciolse nell'acido cloridrico diluito; il residuo insolubile ed inalterato pesava 12,5 gr. Dal cloridrato (4,9 gr.) si preparò il *picrato* dall'*etere collidindicarbonico* formatosi per autossidazione. Esso fondeva a 164° ed aveva la composizione voluta.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{22}O_{11}N_4$
C	48,65	48,58
H	4,60	4,45

Anche in questa ricerca ci siamo giovati dell'esperto aiuto del dottor Fedro Pirani, a cui esprimiamo i nostri ringraziamenti.

Chimica. — Ancora sopra la reazione Angeli-Rimini <sup>(1)</sup>.  
Risposta al prof. BALBIANO, del Socio A. ANGELI.

La presente comunicazione è un seguito della Nota che sopra lo stesso argomento ho pubblicato recentemente in questi Rendiconti <sup>(2)</sup>, e, nello stesso tempo, è anche una breve risposta alle nuove obiezioni che mi vennero mosse dal collega prof. Balbiano <sup>(3)</sup>. Io mi limiterò qui ad accennare solamente ad alcuni dei fatti sperimentali qualitativi e quantitativi stabiliti da parte nostra <sup>(4)</sup> riservandomi di pubblicare più tardi il lavoro per esteso assieme ai dottori Luigi Alessandri e Bruno Valori, che mi furono di valido aiuto nell'esecuzione di queste ricerche.

I chetoni presi in esame furono:

desossibenzoino	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
piperilacetone	$(CH_2O_2) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$
fenilacetone	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

che tutti dettero negativa la reazione delle aldeidi.

Si è operato sempre nello stesso modo, risparmiandosi di impiegare le quantità stechiometriche, giacchè si tratta di reazioni anormali e che conducono sempre a scarsissimi rendimenti. Un grammo di chetone, un grammo di acido benzolsolfoidrossammico e 10 centim. cub. di potassa circa doppio normale con la quantità sufficiente di alcool per avere un liquido limpido vennero lasciati per un intervallo di tempo che varia da una a sei ore. Poi venne distillato l'alcool a b. m., il residuo estratto con etere per esportare la maggior parte del chetone che non ha reagito, e dopo acidificazione con acido acetico si aggiunse eccesso di soluzione di acetato di rame. Il precipitato che si forma si raccoglie su filtro, si lava con acqua ed ancora umido viene decomposto con poco acido solforico al 25 %; infine si estrae con etere acetico che scioglie assai bene la maggior parte dei prodotti che si formano.

*Desossibenzoino.* Il chetone proveniva da Kahlbaum. Il residuo ottenuto per evaporazione dell'etere acetico, lavato con qualche goccia di etere, si

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Studi Superiori in Firenze.

<sup>(2)</sup> Volume XX (1911), 2° sem., pag. 445.

<sup>(3)</sup> Ibid. vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 389.

<sup>(4)</sup> In questa Nota il prof. Balbiano dice che « qualunque chimico » avrebbe allora data l'interpretazione sua; a questo riguardo giova ripetere che subito dopo la comparsa del suo lavoro io ho fatto il saggio delle aldeidi con esito negativo e non ho mancato di richiamare la sua attenzione sulla rassomiglianza dei suoi prodotti con i chetoni che due anni prima aveva descritto il Wallach.



ricristallizza da benzolo che per raffreddamento lascia depositare *acido ben-  
zidrossammico* purissimo. Fonde a 127°.

gr. 0,1614 di sostanza diedero c. c. 13,8 di azoto a 12° e 767 mm.

$C_7H_7O_2N$  Calcolato N 10,22 Trovato N 10,34.

*Piperilacetone*. Un campione purissimo di questo prodotto mi venne regalato dal collega prof. Peratoner dell'Università di Roma. Il residuo ottenuto per evaporazione dell'etere acetico, lavato con poco etere, in questo caso venne ricristallizzato dallo xilolo bollente. Si ottiene subito *acido piperonilidrossammico*, perfettamente identico a quello preparato dal prof. Rimini (1). Fonde a 172°.

gr. 0,1089 di sostanza diedero c. c. 7,4 di azoto a 14° e 745 mm.

$C_8H_7O_4N$  Calcolato N 7,73 Trovato N 7,92.

Da 8 grammi di chetone si ebbero gr. 0,14 di acido idrossammico.

*Fenilacetone* (benzilmetilchetone). Il prodotto purissimo, bolliva entro due gradi, venne ritirato dalla fabbrica T. Schuchardt. In questo caso si è potuto operare sopra una maggiore quantità di prodotto e le proporzioni delle sostanze poste a reagire sono sempre quelle cui prima venne accennato. Dal sale di rame ancora umido, decomposto con acido solforico diluito e trattato con etere acetico, si separa dapprima una polvere bianca che contiene azoto ed anche zolfo; fonde verso 232° ed è pochissimo solubile nella maggior parte dei solventi. Si fece una determinazione di azoto.

gr. 0,0510 di sostanza diedero c. c. 2,4 di azoto a 18° e 759 mm. N %, 5,51.

Non venne sottoposta ad ulteriore esame ed evidentemente prende origine dall'acido benzolsolfidrossammico.

Il residuo ottenuto per evaporazione dell'etere acetico e lavato con etere viene sciolto in benzolo bollente, dal quale per raffreddamento si separa *acido benzidrossammico*.

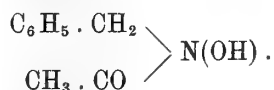
gr. 0,1722 di sostanza diedero c. c. 15,3 di azoto a 17° e 752 mm.

$C_7H_7O_2N$  Calcolato N 10,22 Trovato N 10,32.

Concentrando il benzolo si ottiene una nuova quantità di acido benzidrossammico assieme ad un prodotto che si separano bene trattando con acqua dove l'acido benzidrossammico si scioglie e rimane indietro l'altro che a sua volta viene ricristallizzato pure da benzolo ovvero anche da acqua bollente. Si presenta in laminette incolori, splendenti che fondono del pari a 127°, ma a differenza degli acidi idrossammici non si decompone per ulteriore riscaldamento. Bollito con acido solforico al 25 % svolge acido acetico e nel liquido rimane sciolta  $\beta$ -benzilidrossilammina allo stato di

(1) Gazzetta chimica, XXXI (1901), b, pag. 88.

solfoato che si può separare con tutta facilità sovrasaturando il liquido con solfoato ammonico. Il prodotto perciò non è altro che  $\beta$ -acetil- $\beta$ -benzilidrossilammina:



identica con quella che molti anni or sono venne preparato da E. Beckmann <sup>(1)</sup> per tutt'altra via. Il loro miscuglio fonde del pari a 127°; il punto dato da Beckmann è 124°. I rendimenti sono sempre assai scarsi.

gr. 0,1559 di sostanza secca in acido solforico diedero c. c. 11,6 di azoto a 13° 747 mm.

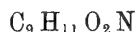
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  Calcolato N 8,48 Tsovato N 8,72.

I rendimenti in questi diversi prodotti, anche operando a parità di condizioni, sono anche molto variabili. In un caso, partendo dal sale di rame proveniente da 10 grammi di fenilacetone si ebbero:

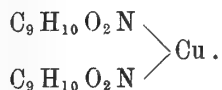
acido benzilidrossammico . . . . .	gr. 0,4
acetilbenzilidrossilammina . . . . .	" 0,2
sostanza che fonde a 232° . . . . .	" 0,2

Una parte del chetone rimane inalterato (circa gr. 4) assieme a della resina (gr. 4) che si è formata.

Come si vede il sale di rame che si ottiene nel modo descritto non rappresenta un prodotto unico; e va notato che uno deriva dall'acetilidrossilammina, isomera con l'acido idrossammico:



che realmente avrebbe dovuto formarsi qualora il prodotto di partenza invece di un chetone fosse una aldeide. E come gli acidi idrossammici si colora in rosso con percloruro di ferro. Ma nemmeno questa sostanza può essere quella che ha tratto in errore, oltre che per le ragioni accennate anche per il fatto che il suo sale di rame, che si presenta in cristalli splendidi di colore grigio violaceo, a differenza dei sali degli acidi idrossammici, come mostreremo a suo tempo, si forma solamente quando si operi con soluzioni concentrate di acetilfenilidrossilammina ed acetato di rame. Avendo questa sostanza un solo atomo d'idrogeno rimpiazzabile dai metalli, il suo sale di rame ha naturalmente la composizione:



<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, XXVI (1893), pag. 2633.

gr. 0,1637 di sale secco nel vuoto su acido solforico diedero c. c. 10,6 di azoto a 22°.7 e 753 mm.



Per un sale  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2\text{Cu}$  si calcola N 6,1 e per  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , si calcola N 5,3.

Il prof. Balbiano si è limitato ad analizzare i sali di rame e non è riuscito a ricavare le sostanze di natura acida da cui tali sali derivano; noi invece, come abbiamo sempre fatto, abbiamo giudicato più prudente occuparci di quelle soltanto. Che però i sali di rame da lui ottenuti dai chetoni:



contenessero anche gli acidi idrossammici:



risulta implicitamente provato dallo stesso prof. Balbiano il quale ha trovato che i suoi sali di rame ottenuti dal fenilacetone e dal chetone anisico per idrolisi con acido cloridrico o solforico diluiti forniscono rispettivamente *acido benzoico* ed *acido anisico* <sup>(1)</sup>. Ma i sali di rame, sieno pure lavati con alcool ed etere, e la cui composizione per se stessa come è noto può variare, non è consigliabile per un'altra ragione ancora. Noi abbiamo osservato infatti che mentre le soluzioni acquose di acido benzidrossammico, anche in presenza di alcool per trattamento con acetato di rame danno il noto precipitato *celeste chiaro*, quando la precipitazione avviene in presenza di fenilacetone, con un po' di alcool perchè questo stia sciolto, allora il precipitato è di un magnifico colore *verde erba*. Il verde rimane anche dopo ripetuti lavaggi del sale con alcool e dopo mantenuto nell'essiccatore fino a costanza di peso. Naturalmente l'odore del chetone non si avverte più, eppure il sale ne trattiene ancora perchè aggiungendo acido solforico diluito ed estraendo con etere di petrolio a basso punto di ebollizione si ottiene un olio che con semicarbazide fornisce subito il semicarbazone del fenilacetone. Tale comportamento è senza dubbio dovuto al fatto che gli idrogeni metilenici del fenilacetone hanno debole carattere acido (vedi desossibenzoino); ancora non è stato preparato il sale di rame, ma ciò non esclude che il chetone possa formare sali di rame misti con l'acido idrossammico. Anzi le nostre esperienze lo provano e più tardi pubblicheremo i dati analitici dai quali risulta che la composizione dei sali di rame, precipitati in queste condizioni può benissimo simulare quella di sostanze del tutto diverse; di ciò va tenuto conto perchè i liquidi precedenti, quando si trattano con acetato di rame, contengono sempre del chetone inalterato per quanto sieno stati estratti con etere.

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti XX (1911), 2° sem., pag. 248.

E così mi pare che i punti principali della questione sieno in gran parte chiariti; ma come ho detto vi ritorneremo sopra ed in modo più dettagliato.

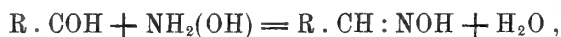
La mia reazione per la ricerca delle aldeidi rappresenta, almeno credo, un perfezionamento in confronto dei metodi prima impiegati; ma, come spesso è inerente ai perfezionamenti, essa implica anche delle complicazioni, le quali naturalmente esigono una maggiore cautela da parte dello sperimentatore. Siccome si opera in mezzo alcalino, io ho già posto in guardia contro l'impiego di un eccesso di alcali <sup>(1)</sup> e ciò per più ragioni.

L'eccesso di alcali può resinificare i composti aldeidici prima ancora che reagiscano con la biossiammoniaca; oppure può spezzare la catena di atomi di carbonio come si è visto poco anzi; ovvero ancora l'eccesso di alcali può rendere negativa la formazione degli acidi idrossammici anche quando si tratta di vere aldeidi. Quest'ultimo caso mi si è presentato soprattutto per le aldeidi aromatiche ortosostituite; però anche qui mi è stato possibile chiarire la ragione.

La reazione delle aldeidi con la biossiammoniaca e che conduce alla formazione di acidi idrossammici:



presenta, come ognuno vede, una grande analogia con la formazione delle ossime:



ma non bisogna dimenticare che l'idrossilammina è una sostanza stabile e che perciò quest'ultima trasformazione può compiersi anche quando la reazione procede molto lenta; invece la biossiammoniaca reagisce facilmente con se stessa con sviluppo di protossido di azoto:



come ho avuto occasione di dimostrare a suo tempo <sup>(2)</sup>.

Perciò, se la reazione ( $\beta$ ) è più rapida della ( $\alpha$ ) può avvenire che gli acidi idrossammici si ottengano con scarso rendimento ovvero che non si formino quasi affatto. In questo caso però io ho trovato che si può agevolare

<sup>(1)</sup> Nella sua ultima Nota il prof. Balbiano riconosce (pag. 392) che la mia reazione può essere sempre impiegata come diagnostica delle aldeidi quando invece di sovrasaturare con alcali si adoperi il sale sodico dell'acido di Piloty; in altre parole in presenza di una quantità di alcali maggiore ancora di quella che io ho prescritta per il saggio qualitativo.

<sup>(2)</sup> Angeli, *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs*, Stuttgart (1908), pag. 42.

la reazione ( $\alpha$ ), che è la reazione utile, *aggiungendo la quantità calcolata di alcali a piccole porzioni per volta ed a lunghi intervalli*. Ed a questo modo di operare sono stato indotto dalle seguenti considerazioni.

Le reazioni ( $\alpha$ ) e ( $\beta$ ) sono bimolecolari ed indicando con  $C_a$  e  $C_b$  le concentrazioni dell'aldeide e della biossiammoniaca (la quantità di biossiammoniaca è proporzionale all'alcali aggiunto), quando procedono in modo normale le loro velocità avranno per espressione:

$$\frac{dx}{dt} = K_r (C_a - x) (C_b - x); \quad \frac{dx}{dt} = K_{rr} (C_b - x)^2$$

dove  $K_r$  e  $K_{rr}$  indicano le rispettive costanti di velocità.

Quando la ( $\alpha$ ) si compie in modo rapido, allora essa prevale e l'acido idrossammico si forma facilmente. Se invece la ( $\alpha$ ) è lenta rispetto alla ( $\beta$ ) allora il rendimento può essere piccolo o quasi nullo. Per maggiore semplicità indichiamo con  $V_r$  e  $V_{rr}$  le velocità di ( $\alpha$ ) e ( $\beta$ ) all'inizio della reazione; allora avremo:

$$V_r = K_r C_a \cdot C_b \\ V_{rr} = K_{rr} C_b^2$$

da cui:

$$\frac{V_r}{V_{rr}} = K \frac{C_a}{C_b}$$

dove  $K = \frac{K_r}{K_{rr}}$ .

Ciò fa vedere subito che abbiamo due modi per rendere:

$$V_r > V_{rr}$$

vale a dire aumentando  $C_a$  ovvero diminuendo  $C_b$ . Ma non si può pensare ad aumentare di molto  $C_a$  perchè già si opera in soluzioni concentrate; invece si può sempre fare  $C_b$  arbitrariamente piccolo e quindi rendere praticamente trascurabile la reazione ( $\beta$ ).

Il risultato ha confermato pienamente quanto la teoria mi aveva fatto prevedere <sup>(1)</sup> e solamente giovandomi di un tale artificio mi è stato possibile trasformare p. e. le aldeidi salicilica e m-ossibenzoica negli acidi idrossammici corrispondenti.

<sup>(1)</sup> Credo che questa elegante applicazione della legge delle masse sia stata fatta per la prima volta in occasione di queste esperienze.

**Matematica.** — *Sulla commutabilità del segno lim col segno integrale, nei campi finiti.* Nota dell'ing. GIOVANNI GIORGI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Vale un teorema, che consegue come immediata combinazione di risultati già conosciuti, ma che forse non è generalmente abbastanza noto sotto la forma definitiva che lo riassume, cioè: *In ogni campo finito, l'integrale del limite è uguale al limite dell'integrale*; in termini più particolareggiati, « Se una funzione  $f_n(x)$  varia dipendentemente da un indice  $n$ , mantenendosi sempre integrabile L <sup>(1)</sup>, e sempre compresa tra limiti finiti fissi « (cioè indipendenti da  $x$  e da  $n$ ), e se per  $n = \infty$ , il valore della  $f_n(x)$ , « per ogni  $x$  fisso, tende verso quello di una funzione limite  $f(x)$ , allora

$$(1) \quad \lim_{n=\infty} \int_a^b f_n(x) dx = \int_a^b \lim_{n=\infty} f_n(x) dx$$

ciò senza esigere, nè che la convergenza della  $f_n(x)$  verso il suo limite  $f(x)$  avvenga uniformemente, nè che sia soddisfatta la condizione, alquanto più complessa, di Arzelà.

Nel campo degli integrali R le cose si presentano meno semplici solo pel fatto che la condizione di Arzelà (convergenza quasi uniforme in generale) <sup>(2)</sup> è necessaria (e sufficiente) per accertare che la funzione limite sia integrabile R. Siccome però gli integrali R quando esistono sono anche integrali L, resta il fatto che la formula (1) è anche allora valida almeno nel senso che se entrambi i membri hanno significato essi sono eguali.

Il teorema, sotto forma di vari enunciati equivalenti, è stato dato dal Lebesgue <sup>(3)</sup>, ma con dimostrazione appena accennata. Le dimostrazioni sono state riprese da altri matematici, e soprattutto dal Borel e dal Fréchet <sup>(4)</sup> i quali hanno confermato fuori di dubbio la prima parte dell'enunciato, quella che asserisce la integrabilità L di una funzione che sia limite di una successione di funzioni integrabili L limitate nel loro insieme. In luogo della seconda parte, essi danno altri teoremi, che dipendono l'uno dall'altro,

<sup>(1)</sup> Scriverò per brevità sempre « integrali L » per dire « integrali nel senso di Lebesgue », « integrali R » per dire « integrali nel senso di Riemann ».

<sup>(2)</sup> Ved. Arzelà, Mem. Acc. Bologna, 27 maggio 1900; la denominazione di quasi-uniforme si deve al Borel.

<sup>(3)</sup> Ved. Lebesgue, *Leçons sur l'intégration* ecc. Paris, 1904, pag. 114; vedi anche la Thèse: *Intégrale, Longueur, Aire*, negli Annali di Matematica del 1902.

<sup>(4)</sup> Ved. Borel-Fréchet, *Leçons sur les fonctions de var. réelle*. Paris, 1905, pag. 48.

e da cui l'enunciato può dedursi <sup>(1)</sup>; ma l'insieme delle dimostrazioni, molto sottili e ingegnose, non si presenta ancora semplice e facile ad analizzare.

Fermiamoci dunque a questa seconda parte, che interessa egualmente gli integrali di Riemann e di Lebesgue, cioè quella che asserisce l'egualianza dei due membri della (1) quando essi esistono. In virtù della sua estrema generalità e importanza, vale la pena di dedicare un esame speciale alla dimostrazione.

Dicendo  $R_n(x)$  il resto  $f(x) - f_n(x)$  e tenendo conto che senza eccezioni l'integrale di una differenza è uguale alla differenza degli integrali <sup>(2)</sup>, l'asserzione da dimostrare si riduce a questa: *Se una funzione  $R_n(x)$  in ogni punto  $x$  di un intervallo finito  $a < x < b$  tende a zero per  $n = \infty$ , e se questa funzione resta sempre in valore assoluto inferiore a una quantità fissa  $M$ , allora:*

$$(2) \quad \lim_{n=\infty} \int_a^b R_n(x) dx = 0$$

qualunque sia il modo anche non uniforme, e comunque slegato, con cui le singole ordinate della  $R_n(x)$  tendono a zero.

La dimostrazione si fa dipendere dal seguente

LEMMA. — Se una  $R_n(x)$  tende a zero, per  $n = \infty$ , in ogni punto  $x$  di un intervallo finito  $a < x < b$ , allora, data  $\varepsilon$  positiva piccola a piacere, l'insieme dei punti dove  $|R_n(x)| > \varepsilon$  ha misura di Lebesgue <sup>(3)</sup> che tende a zero col crescere di  $n$ .

Infatti, se questo lemma è vero, date  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  arbitrariamente piccole, purchè non nulle, si può determinare un  $N$  finito tale che per ogni  $n > N$  la misura  $\sigma_1$  dell'insieme dei punti (li diremo punti speciali) in cui  $|R_n(x)| > \varepsilon$  sia sempre  $< \sigma$ . Allora si può considerare una funzione maggiorante positiva  $S(x)$  che sia  $= M$  (il valor limite superiore dei valori assoluti delle  $R_n$ ) in essi punti speciali, e sia  $= \varepsilon$  nel rimanente dell'intervallo. Questa  $S(x)$  è integrabile L, e il suo integrale si sa calcolare (in base alla definizione stessa di Lebesgue), ed è

$$\int_a^b S(x) dx = \sigma_1 M + \varepsilon(b - a - \sigma_1) < \sigma M + \varepsilon(b - a).$$

<sup>(1)</sup> Ivi, pag. 49; vi si richiama implicitamente un teorema dimostrato a pag. 37 che è una generalizzazione di un teorema di Arzelà; e questa dimostrazione a sua volta si appoggia sopra un'altra, data a pag. 21, e che è un corollario di altra data a pag. 19, la quale si dimostra in base a vari teoremi sulla composizione degli insiemi.

<sup>(2)</sup> Postulato di definizione 3° di Lebesgue, loc. cit., pag. 98.

<sup>(3)</sup> Si suppone la funzione *misurabile* nel senso di Lebesgue; cioè dato  $\alpha$  qualunque, l'insieme dei punti in cui  $R_n(x) > \alpha$  abbia una misura di Lebesgue ben definita. Questa proprietà, per le funzioni limitate, è condizione necessaria e sufficiente per la integrabilità L. È bene ricordare che fino ad oggi non si conoscono funzioni non misurabili.





Si vede dunque che a questo teorema, in ultima analisi, si riduce il punto essenziale di tutta la dimostrazione sulla commutabilità del segno limite col segno integrale. Nonostante però l'enunciato semplice e quasi intuitivo del teorema stesso, la prova formale non è così immediata come potrebbe apparire. Il Borel infatti lo deduce <sup>(1)</sup> come conseguenza di un altro enunciato alquanto più complesso e generale (ma che può anche dedursi reciprocamente come corollario), la cui dimostrazione è piuttosto ardua a seguire, e potrebbe lasciare qualche dubbio a chi non ne facesse uno studio approfondito.

Dobbiamo perciò essere grati al prof. Orlando che con la sua abituale limpidezza ha dato nell'ultimo fascicolo di questi Rendiconti una dimostrazione del teorema in forma molto accessibile.

In vista dell'importanza della questione, mi permetterò di suggerire un procedimento di dimostrazione essenzialmente diverso, cioè non per assurdo ma per via di calcolo algebrico diretto sulla misura dell'insieme limite; e spero che non farà « double emploi » perchè permette di asserire un risultato anche sulla sovrapposizione di un numero finito di insiemi. Dimostrerò prima la formola per  $n$  finito, e poi passerò al limite per  $n = \infty$ .

Sia dunque un segmento di lunghezza finita  $L$  (o più generalmente un insieme di misura  $L$ ). Applichiamo su di esso  $n$  insiemi, ciascuno di misura  $\cong l$ .

Diciamo	$U_1$	la misura dall'insieme dei punti coperti	1 o più volte	
"	$U_2$	"	"	" " 2 " "
· · · · ·				
"	$U_n$	"	"	" " $n$ volte

e non vi sono punti coperti più che  $n$  volte.

Ciascuno di questi insiemi contiene il seguente; e abbiamo quindi

$$L \cong U_1 \cong U_2 \cong \dots \cong U_n.$$

D'altra parte abbiamo manifestamente (come conseguenza del modo come gli  $U$  sono generati) che la somma degli  $U$  è uguale alla somma delle misure degli  $n$  insiemi applicati; quindi

$$U_1 + U_2 + \dots + U_n \cong nl.$$

Siccome qui tutti i termini sono  $\leq U_1$ , e sono in numero di  $n$ , segue (sostituendo a ciascuno di essi il valore massimo  $U_1$ ) che  $nU_1 \cong n$ , e quindi

$$(3) \quad U_1 \cong l$$

<sup>(1)</sup> Ved. Borel-Fréchet, op. cit., pag. 21.

<sup>(2)</sup> La misurabilità risulta da noti teoremi fondamentali nella teoria delle misure di Lebesgue.

(ciò che era d'altra parte evidente direttamente, ma che ci conviene aver dedotto per questa via).

Se ora  $nl$  non è  $> L$ , non si può dedurre altra disequaglianza che ci interessi. Se invece  $nl > L$ , si può dal primo membro della (2) sottrarre  $U_1$ , e dal secondo sottrarre  $L$ , e dedurre

$$U_2 + U_3 + \dots + U_n \geq nl - L.$$

Quindi nello stesso modo come è stata dedotta la (3) si ricava

$$(4) \quad U_2 \geq \frac{nl - L}{n - 1}$$

e questo procedimento si può continuare per tante volte quanto è il massimo intero  $k$  contenuto nel rapporto  $\frac{nl}{L}$ . Si ricavano cioè ordinatamente le disuguaglianze

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_1 \geq l \\ U_2 \geq \frac{nl - L}{n - 1} \\ U_3 \geq \frac{nl - 2L}{n - 2} \\ \dots \\ U_i \geq \frac{nl - (i - 1)L}{n - i + 1} \\ \dots \end{array} \right.$$

le quali sono in numero di  $k + 1$ ; cioè arrivano fino al termine di indice  $k + 1$ . E questo è il sistema di formole che vale per il caso di  $n$  finito.

Ciò premesso, se facciamo crescere  $n$  indefinitamente con l'aggiungere sempre nuovi insiemi ciascuno di misura  $\geq l$ , le  $U$  variano tutte, ma le (5) restano sempre vere; i secondi membri tendono allora tutti verso  $l$  <sup>(1)</sup>, e il loro numero cresce all'infinito. Si ha quindi allora ultimamente

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_1 \geq l \\ U_2 \geq l \\ \dots \\ U_i \geq l \\ \dots \end{array} \right. \text{ (e così senza limite).}$$

(<sup>1</sup>) Intendo dire che ciascuno dei secondi membri, per  $i$  fisso (qualunque sia  $i$ ), e per  $n$  indefinitamente crescente, tende verso  $l$ ; ciò che però non avviene più se invece di tenere  $i$  fisso, si considera un  $i$  variabile in funzione di  $n$ , o in funzione di  $k$ ; perchè appunto tale convergenza verso  $l$  non avviene con uniformità rispetto ad  $i$ ; e per la validità della nostra dimostrazione non occorre che ciò sia.

Cioè abbiamo una serie di insiemi  $U_1 \supset U_2 \supset U_3 \dots \supset U_i \supset \dots$  di cui ciascuno è contenuto nel precedente; e tutti sono di misura  $\geq l$ . Quindi <sup>(1)</sup> esiste un insieme  $U_\infty$  contenuto in tutti gli  $U_n$ , ed è misurabile, ed ha misura  $\geq l$ . E questo è un insieme di punti ciascuno dei quali è coperto infinite volte. Dunque il teorema è dimostrato.

Si possono così confermare con tutta generalità i teoremi relativi alle formole (1) e (2). Convienne anche aggiungere che essi valgono pure quando la convergenza delle rispettive funzioni verso il loro limite avviene *a meno di un insieme di punti di misura nulla*. L'uno e l'altro si lasciano poi anche enunciare come teoremi sulle serie <sup>(2)</sup>.

La validità di tutti essi è condizionata al fatto che l'intervallo di integrazione sia finito, e la funzione da integrare sia compresa tra limiti finiti fissi (anche qui, salvo al più un insieme di punti di misura nulla). Quindi, come principio generale di analisi, si conclude che la effettiva diversità fra l'integrale di un limite e il limite di un integrale può solo nascere quando l'insieme delle curve rappresentative delle funzioni che si considerano ha qualche punto limite a distanza infinita; cioè in qualche modo, essa diversità è legata con la formazione di certe *funzioni impulsive*, o analoghi elementi, il cui presentarsi spiega la diversità e può misurarla; su questo argomento mi riservo di ritornare in altra occasione.

**Chimica.** — *Osservazioni chimico-mineralogiche su alcuni berilli elbani* <sup>(3)</sup>. Nota dell'ing. dott. L. MADDALENA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Osservando i valori degli indici di rifrazione di vari berilli riportati dall'Hintze <sup>(4)</sup>, si nota che i medesimi aumentano coll'intensità di colorazione dei berilli stessi mostrandosi minimi per i berilli incolori dell'Elba, massimi per gli smeraldi della Siberia.

Il prof. Brugnatelli <sup>(5)</sup> richiamò l'attenzione su questo fatto avendo notato che gli indici del berillo verde oliva di Sondalo ( $\omega = 1,5823$ ;  $\varepsilon = 1,5762$  [Na]) e di quello celeste chiaro di Craveggia ( $\omega = 1,5830$ ;

<sup>(1)</sup> In virtù di un teorema dato dal Lebesgue, loc. cit., pag. 109, e la cui dimostrazione è molto semplice.

<sup>(2)</sup> Veggasi un enunciato in Lebesgue, loc. cit., pag. 114, in ultimo; un altro teorema di portata diversa è stato dato da B. Levi nel 1906. L'enunciato di Lebesgue, pel caso delle funzioni integrabili R, era stato dato per la prima volta da Osgood nel 1896, ma con una restrizione che poi Hobson nel 1903 ha dimostrato superflua.

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Pavia.

<sup>(4)</sup> Handbuch der Mineralogie, pag. 1273.

<sup>(5)</sup> *Beryll. ü. andere Mineralien der Pegmatite von Sandalo*. Zeitschr. f. Krystall. ecc. 1902.

$\epsilon = 5773$  [Na]), sono notevolmente superiori agli indici dei berilli incolori dell'Elba ( $\omega = 1,5770$ ;  $\epsilon = 1,5709$  [Na] sec. De Cloizeau).

Il Lacroix nella descrizione dei minerali provenienti dalle pegmatiti tormalinifere del Madagascar <sup>(1)</sup> distinse due tipi di berillo: uno di color azzurro-verdognolo con abito normale ad indici di rifrazione pure normali, ed uno di color rosa salmone, appiattito secondo la base, avente indici molto elevati ed una densità superiore alla ordinaria. Avendo fatta fare un'analisi spettroscopica del minerale fu rivelata da questa la presenza nel secondo tipo di una quantità notevole di cesio, litio e sodio: il Lacroix ne osservò l'analogia col berillo di Hebron descritto da Penfield e Harper <sup>(2)</sup> assai ricco in alcali e specialmente in cesio, ed accennò alla possibilità che la modificazione delle proprietà ottiche potesse dipendere dal quantitativo in alcali contenuto.

Più tardi il Ford <sup>(3)</sup>, raccogliendo le analisi di vari berilli americani ricchi in alcali ed aggiungendone una di un berillo di Madagascar proveniente dalla stessa località di quelli descritti da Lacroix, poté in modo sicuro stabilire che le modificazioni che presentano gli indici di rifrazione ed il peso specifico di certi berilli sono una funzione del loro contenuto in alcali.

Recentemente Lacroix e Rengade <sup>(4)</sup> ripresero lo studio dei berilli rosa (da un rosa fiore di pesco ad un rosa salmone) delle pegmatiti di Maharitra (Madagascar) analizzandoli e determinandone indici di rifrazione e densità: essi ritengono che la sostituzione della glucina avente peso molecolare basso (25,17) e quindi debole rifrazione molecolare, con alcali a peso molecolare più elevato ( $\text{Li}_2\text{O} = 30,06$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 62,10$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 94,30$ ;  $\text{Cs}_2\text{O} = 280,76$ ) sia la causa dei cambiamenti nei caratteri fisici. Questi autori concludono poi, a differenza di quanto aveva prima ritenuto il solo Lacroix, che al Madagascar non vi sono due tipi distinti di berillo, ma una serie continua nella quale l'aumento della percentuale in alcali (particolarmente Li e Cs) va di pari passo col crescere della loro densità e del loro potere rifrangente.

Invece Duparc, Wunder e Sabot <sup>(5)</sup>, nei loro vari studî sulle pegmatiti di Madagascar, insistono a distinguere, indipendentemente dalla colorazione, due tipi di berillo: uno prismatico allungato secondo [0001] povero di faccie e di densità poco elevata, con una bassa percentuale di alcali ed indici di rifrazioni poco superiori ai normali; un altro tipo appiattito secondo la base (0001), ricco di faccie, contenente una notevole quantità di alcali (Cs e Rb),

<sup>(1)</sup> Bull. de la Soc. Franc. de Minér., 1908, pag. 218-247.

<sup>(2)</sup> Amer. Journ., t. XXVIII, 1884, pag. 250.

<sup>(3)</sup> Amer. Journ., t. XXX, 1910, pag. 129.

<sup>(4)</sup> Bull. Soc. Franc. de Minér., 1911, pag. 123.

<sup>(5)</sup> Mém. Soc. Phys. Genève, t. XXXVI, 1910. Bull. Soc. Franc. de Minér., 1910, pag. 53 e 1911, pag. 131 e pag. 239.

con densità ed indici di rifrazione decisamente superiori a quelli del tipo precedente. Questi autori chiamarono il secondo tipo di berillo col nome di *woroblewite* che fu dato dal Vernadsky a berilli analoghi provenienti dalla Siberia.

Il chiar. prof. Brugnatelli mi ha gentilmente favoriti alcuni begli esemplari di berillo elbano provenienti dalle ben note pegmatiti di S. Piero in Campo, consigliandomi di eseguire uno studio comparativo delle loro proprietà fisiche e composizione chimica.

Le analisi finora eseguite dei berilli elbani (Rammelsberg<sup>(1)</sup>, Grattarola<sup>(2)</sup>) non hanno rivelato la presenza in essi di alcali; solo il Bechi<sup>(3)</sup> vi ha determinato una notevole percentuale in cesio, ma dirò più avanti dello scarso valore che si può attribuire a questa sua analisi.

Dei campioni che avevo a mia disposizione uno era incolore e perfettamente limpido (I), il secondo pure limpido e di una tinta delicata rosa fiore di pesco (II) ed il terzo di un color celestino un po' meno limpido dei precedenti, ma sempre trasparente (III). I risultati delle analisi furono i seguenti:

	I	II	III
Si O <sub>2</sub>	65,09	64,39	63,90
All <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,21	20,08	18,64
Gl O	13,27	11,40	10,87
Ca O	1,02	1,06	traccie
Mg O	1,81	0,56	traccie
Cs <sub>2</sub> O	—	—	traccie
K <sub>2</sub> O	—	} 0,41	1,61
Na <sub>2</sub> O	—		} 2,28
Li <sub>2</sub> O	—	—	
H <sub>2</sub> O	1,44	1,27	1,62
	<u>99,84</u>	<u>99,17</u>	<u>98,92</u>

In queste analisi la separazione della glucina dall'allumina fu fatta col metodo solito maggiormente consigliato dal Rose mediante il carbonato ammonico e l'ammoniaca, ritenendolo preferibile anche al metodo recentemente consigliato come ottimo da C. Renz<sup>(4)</sup> che consiste nell'aggiungere alla soluzione dei cloruri di Al e Gl una soluzione al 30 % di etil-o metilamina che rende insolubile la glucina.

(<sup>1</sup>) Mineralchemie, 1875, pag. 650.

(<sup>2</sup>) Grot's Zeitschr., 5, pag. 503.

(<sup>3</sup>) Boll. Com. Geol., Roma, 1870.

(<sup>4</sup>) Ber. der deutsch. Chem. Ges., Berlin, V, 36, pag. 2751.

La determinazione degli alcali venne fatta disaggregando con  $\text{Ca CO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  secondo il metodo di Lawrence Smith. Per il campione III feci anche la separazione del potassio ottenendo la percentuale in  $\text{K}_2\text{O}$  di 1,61, ma siccome poi l'analisi spettroscopica dei prodotti della separazione rivelò la presenza del Li non solo nel filtrato, ma anche, sebbene in piccolissima quantità, unito al cloroplatinato potassico, pur ritenendo che la separazione non sia riuscita in modo perfetto, ma d'altra parte non potendo ripeterla per mancanza di materiale, ho dovuto accettare questo valore che va perciò considerato solo come approssimativo. Oltre alla linea del Li assai persistente, lo spettroscopio rivelò anche in piccola quantità, non sicura, la presenza del Cs.

Come dissi, la presenza del Cs nel berillo dell'Elba era già stata segnalata dal Bechi<sup>(1)</sup>, il quale nel 1870 ne analizzò alcuni cristalli « squisitamente limpidi, sinceri e più o meno soavemente tinti del color d'acqua di mare ». Ecco le sue analisi:

I		II		III	
Silice	70,00	Silice	60,02		
Allumina	26,33	Allumina	31,07		
Glucina	3,31	Magnesia	7,60		
Cesio	0,88	Calce	1,14		
Ossido di ferro	0,40				
	<hr/>				
	100,92				99,89

Queste analisi si rivelano poco attendibili e tali le ritennero l'Hintze<sup>(2)</sup> ed anche il D'Achiardi<sup>(3)</sup>, specialmente la seconda che sembra non essere di un berillo quantunque Bechi lo affermi sull'autorità del Meneghini e dica di aver ripetuto le analisi tre volte ottenendo concordanza di risultati (!). È evidente che l'A. non è riuscito a separare la glucina dall'allumina e ciò forse è dovuto al metodo usato, coll'acido solforoso, che egli dice esattissimo ma che, secondo Rose, conduce molto facilmente in errore.

Gli indici di rifrazione di questi berilli vennero determinati col metodo della riflessione totale mediante un apparecchio Abbe-Pulfrich sopra lamine tagliate parallelamente e normalmente all'asse ottico; inoltre per il berillo incolore e per quello celeste gli indici furono pure determinati per controllo col metodo della deviazione minima, adoperando due faccie alterne del prisma  $\{10\bar{1}0\}$  opportunamente lisciate.

<sup>(1)</sup> Op. cit.

<sup>(2)</sup> Loc. cit.

<sup>(3)</sup> Mineralogia della Toscana, V. II.

I valori medi dei risultati ottenuti da numerose esperienze operando alla luce gialla del sodio furono i seguenti:

Misure per riflessione totale			
	I	II	III
$\omega =$	1,57682	1,57778	1,59169
$\varepsilon =$	1,57169	1,57269	1,58524
Misure per deviazione minima			
	I		III
$\omega =$	1,5769		1,5916
$\varepsilon =$	1,5717		1,5850

La concordanza tra le misure ottenute coi due metodi è abbastanza soddisfacente.

La densità di questi berilli fu determinata col picnometro adoperando dei frammenti perfettamente limpidi:

	I	II	III
$d =$	2,6891	2,6917	2,7639

Osservando questi risultati si mostra evidente anche per il berillo elbano la relazione tra quantitativo di alcali, indici di rifrazione e peso specifico, intuuta dal Lacroix fin dal 1908, confermata da Ford e poi da nuovi studi di Lacroix o Rengade e da quelli di Duparc, Wunder e Sabot per i berilli d'America e del Madagascar.

Ho creduto opportuno riunire in una tabella comparativa le mie analisi sul berillo Elbano, alcune dei berilli del Madagascar eseguite dagli autori citati ed una del Wells di un berillo americano, aggiungendo i rispettivi valori del peso specifico, indici di rifrazione e doppia rifrazione, e facendo risultare a parte la somma degli alcali.

Dall'esame di questa tabella risulta evidentissima la relazione tra il valore crescente della somma degli alcali e quelli pure crescenti degli indici di rifrazione, della doppia rifrazione e della densità, relazione che si verifica solo approssimativamente costante. Inoltre la tabella mostra chiaramente che non è possibile fare, nè per la composizione chimica, nè per le proprietà ottiche, nè per il valore del peso specifico, una distinzione netta tra due tipi di berillo, come vorrebbero Duparc, Wunder e Sabot, basandosi sopra tutto sulla differenza dell'abito cristallino; possiamo quindi concludere che si tratta piuttosto di una serie continua come ammisero Lacroix e Rengade.

Se osserviamo la colorazione sembra che anch'essa tenda ad aumentare di intensità unitamente alle altre proprietà fisiche, eccetto per i berilli del Maine (Hebron) i quali sono incolori<sup>(1)</sup>: sembra quindi che la presenza di

(<sup>1</sup>) Hintze, Handbuch d. Min., pag. 1291.

una piccola quantità di alcali possa aumentare notevolmente nei berilli il potere solvente rispetto ai pigmenti coloranti.

Ad ogni modo si ritiene che dopo le misure fatte da H. Dudenhausen degli indici di rifrazione del salgemma incolore e colorato, e quelli di E. A. Wulfing sul diamante, fluorite, quarzo, si possa considerare come dimostrata l'assoluta indipendenza tra colorazione ed indici di rifrazione (1).

Ricordando le importanti esperienze di Doelter riguardanti l'azione del radio sul colore dei minerali, ho voluto sottoporre all'azione dei raggi Röntgen (non avendo a mia disposizione quantità sufficienti di sali di radio ed essendo l'azione di questi raggi pressochè identica a quella delle radiazioni del radio, come appunto dimostrarono le esperienze di Doelter), i tre berilli dell'Elba ed altri campioni di vari colori e di diversa provenienza esistenti nel Museo dell'Istituto Mineralogico della R. Università di Pavia. Mi fu gentilmente concesso di eseguire l'esperienza nel gabinetto radiografico dell'Ospedale S. Matteo. La corrente adoperata fu quella stradale a 120 Volts trasformata da alternata in continua mediante un motore: il rocchetto dava scintille della lunghezza di 70 cm. I minerali sperimentati vennero disposti immediatamente sotto ad un tubo Müller di 20 cm. di diametro, della durezza incipiente 9 della scala di Denoise, a raffreddamento d'acqua. L'esperienza durò 10 ore, dopo le quali il tubo Müller si spezzò; l'energia della corrente variò, durante l'esperienza, da 12 a 15 Ampères.

Quantunque la durata delle esperienze e l'intensità della corrente siano state maggiori di quelle che bastarono a Doelter per ottenere in altri minerali decolorazione o mutamento di colore, non potei accertare nei miei berilli la più piccola variazione, nè la misura degli indici di rifrazione eseguita immediatamente dopo l'esperienza fu, per un valore apprezzabile, diversa da quelle eseguite prima.

Se si osservano le analisi delle tormaline che accompagnano i berilli ricchi in alcali, si riscontra che anch'esse ne contengono una quantità notevolmente superiore al normale, soprattutto di litio; così le tormaline di Orford (New Hampshire), di Paris (Maine), Mesa Grande, California(2), di Atsongombato, Antaboko, Tsilaizina e Maroando (Madagascar)(3) e quelle dell'Elba(4): inoltre paragonando gli indici di rifrazione di queste tormaline si nota pure una relazione tra i loro valori e la somma degli alcali in esse contenuti, ma tale relazione è inversa a quella riscontrata per i berilli, cioè il valore degli indici delle tormaline diminuisce coll'aumentare del loro contenuto in alcali.

(1) G. Linck. *Fortschritte der Mineralogie*, ecc. Jena, 1911.

(2) Hintze, *Handbuch d. Miner.*, pag. 365.

(3) Duparc Wunder Sabot, *Mem. Soc. Phys.*, Genève, t. XXXVI, 1910.

(4) D'Achiardi, *Le tormaline del granito Elbano*. Pisa, 1896.



Località colore analista	I Elba incoloro Maddalena	II Elba rosa pallido Maddalena	III Fsilazina (Madagascar) rosa vivace Duparc, Wunder, Sabot	IV Vohyday (Madagascar) rosa salmone Lacroix e Rengade	V Elba celestino Maddalena	VI Hebron incoloro Wells	VII Maharitra (Madagascar) rosa violaceo Lacroix e Rengade	VIII Maharitra (Madagascar) rosa violaceo Duparc Wunder
Si O <sub>2</sub> . . . . .	65,09	64,39	64,76	62,70	63,90	62,44	60,39	68,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,21	20,08	18,14	30,30	18,64	17,74	29,05	17,41
Be O . . . . .	13,27	11,40	13,76	—	10,87	11,36	—	11,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	—	—	—	0,40	—	—
Fe O . . . . .	—	—	—	1,04	—	—	0,26	—
Mn O . . . . .	—	—	0,03	traccie	—	—	traccie	—
Mg O . . . . .	1,81	0,56	—	—	traccie	—	—	traccie
Ca O . . . . .	1,02	1,06	—	—	traccie	—	0,34	—
Cs <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	1,43	traccie	3,60	4,56	0,87
Rb <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1,34
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0,04	—	1,61	—	—	0,68
Na <sub>2</sub> O . . . . .	—	0,41	0,73	1,08	2,28	1,13	0,24	2,05
Li <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0,15	0,83	—	1,60	2,00	1,99
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,44	1,27	2,24	2,63	1,62	2,03	2,23	2,20
Somma . . . . .	99,84	99,17	99,85	99,96	98,92	100,30	99,07	99,97
Somma alcali . . . . .	—	0,41	0,92	3,29	3,89	6,33	6,80	6,93
Peso specif. . . . .	2,6891	2,6917	2,716	2,75	2,7639	2,80	2,81	2,8474
ω . . . . .	1,57686	1,57778	1,5822	1,5860	1,59166	1,59824	1,5996	1,5974
ε . . . . .	1,5716	1,57269	1,5760	1,5795	1,58512	1,59014	1,5911	1,5890
ω - ε . . . . .	0,00474	0,00509	0,0062	0,0065	0,00654	0,00810	0,0085	0,0084

**Meccanica.** — *Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo.* Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

**Matematica.** — *Sopra un'estensione del teorema di Riesz Fischer.* Nota I del dott. LUIGI AMOROSO, presentata dal Corrispondente G. LAURICELLA.

**Matematica.** — *Sopra una trasformazione classica di Sophus Lie.* Nota del dott. ENRICO BOMPIANI, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Fisica.** — *Ricerche spettrali sull'arco fra carboni a piccole pressioni.* Nota del dott. M. LA ROSA, presentata dal Corrispondente D. MACALUSO.

L'esame spettrale dell'arco elettrico, prodotto in ambienti a pressioni più piccole dell'atmosferica, è stato intrapreso per la prima volta da Hagenbach (<sup>1</sup>). Egli ha trovato, che quando la pressione viene ridotta a pochi millimetri di mercurio, nella luce dell'arco sono presenti tanto gli spettri dei materiali che formano gli elettrodi, quanto quelli dei gas dell'ambiente.

Le ricerche sono state istituite su archi, accesi fra elettrodi di materiali diversi, ed in seno a svariati gas, ma i risultati pubblicati si riferiscono all'arco fra elettrodi di rame, prodotto nell'aria, nell'anidride carbonica, e nel gas illuminante.

Fabry e Buisson, in occasione delle loro ricerche spettroscopiche ed elettriche sull'arco fra metalli, hanno messo in rilievo l'esistenza di due regimi di arco, differenti sia per le circostanze elettriche, che per la struttura dello spettro emesso.

Il primo regime, che è più stabile con intensità piuttosto elevate, è accompagnato da differenze di potenziali più piccole, a parità di lunghezza dell'arco e d'intensità della corrente d'alimentazione, di quelle che si pre-

(<sup>1</sup>) Phys. Zeitschr. Bd. 10, pag. 649, 1909.

sentano nel secondo regime. Facendo gradatamente diminuire l'intensità della corrente si osserva, a certo punto, un cambiamento brusco nei potenziali, che rivela il passaggio dal primo al secondo regime.

Ora nel primo regime l'arco presenta solo gli spettri dei metalli che costituiscono gli elettrodi, mentre nel secondo, accanto a questi, leggermente modificati, — p. es. per la scomparsa delle righe di scintilla dalle vicinanze dell'elettrodo positivo — si presentano spettri appartenenti ai gas dell'ambiente <sup>(1)</sup>.

Siccome questo secondo regime, a pressioni via via più basse, diventa sempre più stabile del primo, riescono confermate, e meglio precisate, le osservazioni di Hagenbach.

Le esperienze sono state fatte principalmente sopra un arco fra elettrodi di ferro, ed estese solo in qualche parte ad altri metalli ed al carbone.

Più recentemente, Barnes ha studiato dapprima le caratteristiche dell'arco fra elettrodi di carbone e di magnesio sotto bassa pressione, e poi gli spettri dell'arco fra elettrodi di alluminio, rame, magnesio nelle medesime condizioni. Egli riferisce che in questi spettri, accanto alle ordinarie bande che vengono attribuite a composti dei detti metalli con ossigeno, si presentano delle altre bande, che per lo più sono attribuite a composti con idrogeno; e di più, che al diminuire della pressione, lo spettro degli elettrodi prende un aspetto intermedio fra quello dell'arco e quello della scintilla. Inoltre conferma, che a queste basse pressioni, insieme con quelli degli elettrodi, si presentano elementi spettrali appartenenti ai gas dell'ambiente, come p. es. le bande dell'azoto.

Avendo avuto occasione, tempo fa, di fotografare una parte dello spettro dell'arco fra carboni, a varie pressioni, ho potuto osservare fatti analoghi, insieme con alcune particolarità interessanti che riferisco nella presente Nota, non avendole trovate da altri descritte.

Nelle mie esperienze mi servivo di una lampada a carboni inclinati, fornita di regolatore automatico (ad un solo rocchetto unito in serie) posta dentro una grande campana a tenuta d'aria, di cui ho fatto un cenno in un precedente lavoro <sup>(2)</sup>. La disposizione ottica è stata quella stessa di cui mi sono servito in altre occasioni <sup>(3)</sup>.

Rarefacendo l'aria della campana, fino ad una pressione di pochi centimetri di mercurio, l'arco non presenta notevoli mutamenti, nè dal punto di vista elettrico, nè da quello ottico.

Tutto ciò che si può notare — seguendo attentamente le indicazioni dell'amperometro posto in serie, e del voltmetro derivato ai poli dell'arco — è una piccola diminuzione della differenza di potenziale, che si verifica benchè

<sup>(1)</sup> C. R., t. 146, p. 1143, 1908; e Jour. de Phys. t. IX, pag. 929, 1910.

<sup>(2)</sup> N. Cim. vol. XX, dicembre 1910.

<sup>(3)</sup> Mem. Acc. Lincei, vol. VII, pag. 451, 1908.

l'intensità si mantenga presso a poco costante e la lunghezza cresca leggermente. Ciò denota che il passaggio della corrente attraverso alla massa aeriforme diviene via via più facile a misura che la pressione decresce.

Le sole particolarità che si possono scorgere nello spettro della luce emessa in queste condizioni sono un sensibile indebolimento delle bande del cianogeno, specialmente del secondo gruppo, ed una maggiore intensità acquistata dalle righe delle impurezze metalliche nella fiamma che avvolge il carbone negativo, e che diventa sempre più estesa a misura che la pressione diminuisce.

Riducendo ancora più, fino a pochi mm. di mercurio, la pressione dell'aria che circonda l'arco, questo cambia gradatamente d'aspetto; esso cioè non presenta più ben distinte, e nettamente limitate, le due regioni, nucleo (costituito dalle due fiamme, l'anodica e la catodica) e mantello; questo ultimo diventa quasi invisibile, mentre quello si trasforma in una massa luminosa diffusa in cui si possono distinguere varie parti; e veramente sul catodo una piccola regione molto brillante, che costituisce il punto di appoggio dell'arco sul carbone ed un piccolo pennacchio meno luminoso, che parte dalla prima; sull'anodo pure una piccola regione molto brillante, che fa da un punto d'attacco dell'arco, alla quale segue prima un piccolo spazio oscuro, e poi una regione luminosa a contorni diffusi, che rimane separata dal pennacchio che parte dal catodo da un secondo spazio oscuro, più grande del primo.

In sostanza l'arco assume, ad un di presso, l'aspetto ben noto, caratteristico delle scariche a bassa pressione.

In queste condizioni esso raggiunge lunghezze alquanto maggiori di quelle che presenta a pressioni più basse, ed in complesso la sua luminosità, come anche quella degli elettrodi, è molto diminuita.

Tutti questi particolari si possono bene osservare, o guardando direttamente l'arco attraverso filtri opportuni, o raccogliendone l'immagine (che nella disposizione ottica impiegata veniva proiettata sul piano della fenditura) sopra uno schermo bianco. In questo caso si rileva ad occhio un cambiamento di tinta della massa luminosa, che si presenta di un azzurro pallido, tendente al verde, invece che azzurro-violacea come di consueto.

Evidentemente queste apparenze corrispondono ad un nuovo regime, a cui l'arco passa spontaneamente, quando la pressione è ridotta.

È notevole il fatto che questo cambiamento di regime dell'arco si verifica senza brusche variazioni negli elementi elettrici che lo caratterizzano. Così, nelle condizioni delle mie esperienze (nelle quali si può riguardare come imposta la condizione  $i = \text{cost.}$  per il tipo di regolatore elettromagnetico di cui la lampada è dotata <sup>(1)</sup>) gli apparecchi di misura degli elementi elet-

(1) Come ho già detto, questo regolatore ha un solo rocchetto in serie che agendo per

trici non accusavano quasi variazione, mentre l'arco cambiava regime, e la lunghezza, il solo elemento variabile, cresceva a grado a grado. P. es. in una esperienza si ebbe:

	i	V	L
press. atmosf. . . .	5,1 amp.	54 volt	2,5 mm.
" 5 mm. Hg . . .	5,2 "	53 "	14 "

È fuor di dubbio, però, che le descritte apparenze corrispondano veramente ad un regime diverso da quello dell'arco ordinario; me ne sono assicurato con la seguente esperienza: Cambiando la resistenza del circuito d'alimentazione, e precisamente accrescendola un poco, l'arco cambiava bruscamente d'aspetto — tornava cioè corto, a contorni netti, ecc. — e cambiava bruscamente anche la differenza di potenziale ai suoi poli. Così in ambiente a 5 mm. di pressione ho avuto:

Resistenza esterna	i	V	L
19 ohm circa . . . .	5,1	53	14
22 " " . . . .	5,3	34	2 circa

Riportando la resistenza al valore primitivo si ristabiliva l'altro regime e con gli stessi valori i, V, L di prima.

Le condizioni elettriche sotto cui avviene il cambiamento di regime sono intimamente connesse con la pressione dell'ambiente in cui l'arco è acceso. Così, in un'altra esperienza, in cui la pressione ambiente era di 13 mm., persisteva ancora il primo regime quando la resistenza del circuito era già ridotta a 13,5 ohm; con questa resistenza potevano presentarsi sia l'uno che l'altro regime, ma il primo sembrava più stabile.

Lo spettro della luce che l'arco emette in questo secondo regime differisce da quello della luce emessa nelle condizioni ordinarie per le seguenti particolarità:

1) Una diversa distribuzione delle intensità fra i vari elementi che compongono lo spettro dell'arco ordinario.

2) La presenza di elementi che in questo spettro non compariscono.

Paragonando una fotografia dello spettro dell'arco nel primo regime, con un'altra dell'arco nel secondo, scelta in modo che le bande del carbonio abbiano in entrambe la medesima intensità — grossolanamente stimata <sup>(1)</sup> —

attrazione sopra un nucleo di ferro allontana i carboni. La forza che si oppone è data principalmente da una lunga molla a spirale, che ad arco spento si trova già sotto una grande deformazione.

(<sup>1</sup>) Le durate di posa occorrenti nelle condizioni del 2° regime erano più lunghe (3 e anche più volte) di quelle che bastano per il primo.

si vede che nella seconda le bande del cianogeno si presentano molto più deboli che nella prima. L'indebolimento non avviene però in egual misura per tutti i gruppi. Fortemente indebolito è il secondo gruppo (il primo non è stato fotografato) di cui alla pressione di qualche mm. non riescono quasi più apprezzabili neanche le teste; gli altri (III e IV) sono pure alquanto indeboliti, ma lasciano sempre scorgere, insieme con le teste, molte delle righe di cui sono composti.

Dallo stesso confronto si ricava, che molto indeboliti sono anche gli spettri delle impurezze metalliche, di cui a pressioni di pochi mm. non riescono visibili che poche righe, come le D del sodio e le g, H, K del calcio.

Ma il particolare più rimarchevole, che si osserva in queste condizioni, ci è offerto dalla presenza delle bande comunemente attribuite a composti del carbonio coll'idrogeno (<sup>1</sup>). Si sa che queste bande sono state osservate nelle fiamme degli idrocarburi, nelle scariche elettriche in seno all'alcool ed in seno ad alcuni idrocarburi liquidi, e in certe scariche con correnti di alta frequenza prodotte in ambiente di gas illuminante a bassa pressione; esse però finora non sono state mai trovate nell'arco.

Se si opera a pressione di pochi mm. di mercurio, insieme con queste bande, si presentano molto splendidi le righe  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ , del primo spettro dell'idrogeno, e la loro intensità appare più grande di quelle possedute da tutti gli altri elementi spettrali. A pressioni più elevate, fra 1 e 2 cm., si osservano ancora bene le bande  $C + H$ , mentre le righe dell'H ( $H_{\gamma}$  sparisce) diventano così deboli, che potrebbero totalmente sfuggire all'esame della spettrografia, se su di esse non fosse stata già prima richiamata l'attenzione.

La presenza di queste righe dell'idrogeno nello spettro dell'arco fra carboni è stata altre volte accertata, sia spingendo sull'arco una corrente di questo gas, o di vapor d'acqua, sia lasciando cadere sopra uno dei carboni qualche goccia d'acqua, sia accendendo l'arco in atmosfera d'idrogeno; ma nelle nostre esperienze, questa constatazione è specialmente importante, poichè s'accorda bene con l'ipotesi che attribuisce le bande delle quali precedentemente fu detto a composti della forma  $C + H$ .

Ad ogni modo ho voluto assicurarmi se fosse possibile ottenere la produzione di queste bande, senza la contemporanea comparsa dello spettro dell'idrogeno.

Ho fatto perciò la seguente esperienza:

Ho disseccato con molta cura l'ambiente in cui era racchiusa la lampada, lavandolo per sei volte con aria secca (passata per un triplice essiccatore a cloruro di calcio, acido solforico ed anidride fosforica), e nello stesso tempo ho tenuto acceso l'arco per liberare le estremità degli elettrodi da tracce di acqua o di idrogeno eventualmente occluse. In tal modo ho

(<sup>1</sup>) Cfr. Kayser. Hand. d. Spectr. Bd. V, pag. 231 e segg.

tentato di allontanare la sorgente più importante dell'idrogeno che si manifestava nello spettro.

Ma dopo queste cure una spettrografia, fatta a due mm. circa di pressione, mostrava, insieme con le bande C + H, ancora brillantissime le righe dell'idrogeno. A pressioni più elevate queste righe scomparivano quasi del tutto, come nelle esperienze fatte con aria umida.

È molto probabile che le piccole quantità d'idrogeno occorrenti per la reazione spettrale, provengano dalla decomposizione di tracce di idrocarburi contenute dagli elettrodi, e lasciatevi indietro dal processo di fabbricazione.

Nelle condizioni ordinarie dell'arco questi composti non emettono, probabilmente, per l'inefficienza da parte di questa forma di scarica di portarli all'emissione; a pressioni più basse, essi troverebbero nella scarica condizioni più favorevoli e si manifesterebbero tanto con le bande C + H, che con le righe dell'idrogeno.

È molto interessante il fatto, che bastano piccoli mutamenti di pressione nell'ambiente in cui l'arco accende, mutamenti che producono in questo, effetti inafferrabili dal punto di vista elettrico, perchè si passi da uno stato di cose in cui l'emissione delle bande C + H, o delle righe dell'idrogeno, ha luogo in tutta la sua pienezza, ad un altro in cui l'emissione più non avviene.

Esso ci porta a pensare che l'arco alla pressione di due cm. circa non è lo stesso che alla pressione di 1 cm., e questo non è lo stesso che alla pressione di 5 mm.; lo spettroscopio infatti ci avverte che mentre nel primo mancano le condizioni necessarie per la emissione del centro delle bande C + H e delle righe dell'idrogeno, nel secondo sono già raggiunte quelle che occorrono per l'emissione di quel centro ma non ancora quelle che bisogna per l'altro e solo nel terzo anche queste ultime vengono raggiunte.

Dal punto di vista elettrico invece nulla o quasi ci può fare avvertiti di una modificazione avvenuta.

E non è possibile imputare le differenze spettrali a variazioni della composizione dell'ambiente in cui l'arco si trova, cioè ascrivere p. es. l'assenza, o quasi, delle righe dello idrogeno, ad assenza di questo corpo, per mancata dissociazione degli idrocarburi, da cui proviene. La seguente esperienza ci toglie ogni dubbio in proposito:

Nella campana che racchiudeva la lampada ho introdotto un pezzetto di fosforo acceso, e dopo aver eliminato così l'ossigeno, ho fatto penetrare dell'idrogeno fino a ristabilire la pressione atmosferica, poi ho acceso l'arco. dopo aver ridotta la pressione complessiva a circa mezza atmosfera (1).

Lo spettro ottenuto in queste condizioni mostrò debolissime le bande C + H, e non mostrò quasi traccia delle righe dell'idrogeno.

(1) Questa parziale rarefazione era necessaria per rendere ben stabile l'arco.

Ma se si abbassava la pressione dell'atmosfera che avvolgeva l'arco, senza mutarne la composizione, lo spettro di questo corpo si ripresentava brillantissimo; e questa volta ad una pressione alquanto più grande di quella, che, per la comparsa delle medesime righe, occorreva nelle esperienze fatte con aria.

Ciò appare naturale se si pensa che l'arco in seno all'idrogeno ha proprietà diverse che quello nell'aria, come una caratteristica più ripida, differenze di potenziali più grandi, e, come si può direttamente accertare, una maggiore facilità a cambiare di regime.

In conclusione i risultati esposti porterebbero ad affermare l'esistenza di più regimi di arco, non tutti nettamente distinguibili mediante l'esame elettrico, ma perfettamente caratterizzabili dal punto di vista spettrale. Esse illustrano, ancora una volta, la squisitezza del metodo spettroscopico come mezzo d'indagine, specialmente in questo difficile campo dello studio di tutta la serie (probabilmente lunga) di differenti stati per cui passa il complesso fenomeno della scarica elettrica in seno ai gas.

*Fisica terrestre. — Il terremoto del 24 gennaio 1912 nelle Isole Jonie e sua velocità di propagazione.* Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

In una Nota preliminare <sup>(1)</sup> mi affrettai a comunicare le osservazioni eseguite a Rocca di Papa ed in altri pochi Osservatori italiani ed esteri, relative ad un violento terremoto, il cui epicentro doveva trovarsi vicinissimo all'isola di Zante; e non mancai dal ricordare i memorandi fenomeni sismici che si svolsero in quest'isola nel 1893, e dall'espore il risultato di un tentativo di calcolo per la velocità delle onde sismiche. Senonchè, dopo pochi giorni, dovetti convincermi che questa volta non aveva agito lo stesso focolare sismico del 1893, bensì altro situato dalla parte opposta dell'Isola; e siccome nel frattempo ho potuto conoscere i dati orari di molti altri osservatori, così ora mi propongo di dare un'idea più concreta del recente terremoto e della sua velocità di propagazione.

Da notizie inviatemi cortesemente dal signor Ed. G. Bonavia <sup>(2)</sup>, capo dell'Ufficio telegrafico di Zante, dipendente dalla *Eastern Telegraph Com-*

<sup>(1)</sup> G. Agamennone, *Sul violento terremoto a Zante nel pomeriggio del 24 gennaio 1912* (Rend. della R. Accad. dei Lincei, seduta del 18 febbraio 1912).

Questa Nota era stata presentata, insieme ad altra, nella seduta del 4 febbraio; ma la pubblicazione venne rimandata al 18 febbraio.

<sup>(2)</sup> Il signor Bonavia, degno successore del compianto G. W. Forster che si occupò del periodo sismico di Zante del 1893, ha inviato all'Ufficio Centrale di Meteorologia e Geodinamica di Roma una breve Memoria che riassume e discute i fenomeni svoltisi nel recente periodo sismico e sarà tra poco pubblicata nel Bollettino della Società Sismologica italiana.



pany, risulta che l'epicentro s'è trovato tra l'isola di Zante e quella di Cefalonia, e probabilmente più vicino a quest'ultima, a giudicare dalle maggiori rovine prodotte nella parte SE di Cefalonia in confronto di quelle nella parte settentrionale ed orientale dell'isola di Zante e nella stessa sua città principale (1). I danni cagionati dalla recente catastrofe ammontano ad ingenti somme, ma fortunatamente non s'ebbe a lamentare alcuna vittima nell'isola di Zante; soltanto a Cefalonia vi fu la perdita di 9 vite umane, delle quali 8 nelle prime due scosse.

La grande commozione sismica del 24 gennaio fu sentita verso nord fino a Corfù e sulla costa prospiciente dell'Albania, e verso ovest fino a Patrasso. La medesima non fu preannunziata da alcuna scossa premonitrice e fu seguita, fin verso la fine d'aprile, da un'ottantina di repliche tra forti e più o meno leggiere (2).

Possiamo dunque concludere, anzitutto, che si tratta d'una catastrofe ben minore di quelle avutesi nel 1893, come appunto io avevo già preveduto nella mia Nota preliminare, e poi che l'epicentro anzichè cadere alquanto a sud dell'isola di Zante, come dapprima s'era ritenuto in seguito alle prime affrettate notizie dei giornali politici, deve esser collocato tra quest'isola e quella vicina di Cefalonia. Anzi, stando ad informazioni che debbo alla cortesia dell'Osservatorio di Atene, l'epicentro si troverebbe presso la costa SE di Cefalonia, ad una distanza approssimativa di 5 km. Per il calcolo sulla velocità di propagazione, io riterrò che il medesimo cada a mezza via tra l'estremità nord dell'isola di Zante e quella SE di Cefalonia; le sue coordinate geografiche sono all'incirca:

$$\varphi = 38^{\circ} 0' N \quad , \quad \lambda = 20^{\circ} 45' \frac{1}{2} E \text{ da Gr.}$$

Disgraziatamente non è stato possibile conoscere l'ora esatta in cui la scossa del 24 gennaio ebbe luogo a Zante (3) o in altra località della Grecia, tranne Atene, in cui la scossa fu registrata da un sismografo a pendoli orizzontali con massa di kg. 135.

(1) La città di Zante avrebbe dovuto essere risparmiata, per trovarsi a sufficiente distanza dal presunto epicentro; ma ciò non avvenne per due ragioni: anzitutto perchè il sottosuolo manca di stabilità, per essere costituito di terra di riporto; in secondo luogo perchè gli edifici erano rimasti assai danneggiati dai precedenti terremoti, specie quelli del 1893, e disgraziatamente non erano state prese in considerazione le norme edilizie allora suggerite dal chiarissimo prof. A. Issel.

(2) La scossa fortissima della sera del 25 gennaio fu registrata a Rocca di Papa col principio a 19<sup>h</sup> 54<sup>m</sup> 37<sup>s</sup> (t. m. Gr.), e l'altra forte del pomeriggio del 26 gennaio cominciò a perturbare gli strumenti dello stesso Osservatorio a 15<sup>h</sup> 28<sup>m</sup> 47<sup>s</sup>.

(3) Esiste un sismografo in questa città, ma da molto tempo non più in azione. Il signor Bonavia comunicò al nostro Ufficio Centr. di Met. e Geod., che l'orologio a pendolo dell'Ufficio telegrafico di Zante si arrestò a 17<sup>h</sup> 57<sup>m</sup> (t. m. Atene) cioè a 16<sup>h</sup> 22<sup>m</sup> 7<sup>s</sup> c. (t. m. Gr.); ma non si può garantire se l'orologio fosse ben regolato, poichè non sempre viene controllato con l'ora di Atene, con la quale città si è in diretta comunicazione telegrafica.

Anche il sismografo di Eghion non potè funzionare; e così per la Grecia, a quanto ci ha scritto l'egregio Direttore dell'Osservatorio di Atene, non è possibile avere altra ora precisa all'infuori di quella della Capitale.

TABELLA

Distanza dal- l'epicentro	Località	O r a		$\Delta$ (o. - c.)	Osservazioni
		osservata	calcolata		
Km. 260	Atene . . .	h m s 16 23 27	h m s 16 23 46	— 19 <sup>s</sup>	
420	Mileto . . .	" 24 16	" 24 7	+ 9	
500	Catania . . .	" 24 13	" 24 17	— 4	$P_{NW} = 16^h 24^m 13^s$ ; $P_{NE} = 16^h 24^m 15^s$
530	Mineo . . .	( <sup>n</sup> 20 48)	" 24 21	(— 3 <sup>m</sup> 33 <sup>s</sup> )	
570	Sofia . . .	" 24 31	" 24 26	+ 5	Principio ben deciso (iP)
660	Ischia . . .	" 24 48	" 24 38	+ 10	
680	Sarajevo. . .	" 24 38	" 24 41	— 3	Principio ben deciso (iP)
810	Rocca di Papa.	" 24 58	" 24 57	+ 1	Principio ben deciso (iP)
830	Roma (U.C.M.)	" 25 5	" 25 0	+ 5	
950	Pola . . .	" 25 17	" 25 16	+ 1	Principio ben deciso (iP)
950	Agram . . .	" 25 18	" 25 16	+ 2	
960	Kalocsa . . .	" 25 19	" 25 17	+ 2	Principio ben deciso (iP)
990	Siena (Univ.) .	( <sup>n</sup> 26 40)	" 25 21	+ (1 <sup>m</sup> 19 <sup>s</sup> )	
1020	Firenze (Xim.).	" 25 25	" 25 25	0	
1030	Trieste . . .	" 25 25	" 25 26	— 1	Principio indeciso (eP)
1040	Lubiana . . .	" 25 24	" 25 27	— 3	
1090	Carloforte . .	" 25 34	" 25 34	0	
1100	Graz . . .	" 25 35	" 25 35	0	
1110	Padova . . .	" 25 36	" 25 36	0	
1190	Vienna . . .	" 25 48	" 25 47	+ 1	Principio ben deciso (iP)
1330	Moncalieri . .	" 26 9	" 26 5	+ 4	
1340	Lemberg. . .	" 26 10	" 26 6	+ 4	Principio ben deciso (iP)
1480	Breslavia . .	" 26 22	" 26 25	— 3	$eP = 16^h 27^m 22^s$ ; $iP = 16^h 27^m 24^s$
1580	Strasburgo . .	( <sup>n</sup> 27 35)	" 26 38	+ (57)	Principio ben deciso (iP)
1590	Heidelberg . .	" 26 36	" 26 39	— 3	Principio ben deciso (iP)
1630	Jugenheim . .	" 26 40	" 26 44	— 4	
1730	Gottinga. . .	" 26 54	" 26 57	— 3	$eP = 16^h 27^m 54^s$ ; $iP = 16^h 27^m 0^s$
1820	Aachen . . .	" 27 7	" 27 9	— 2	$eP = 16^h 27^m 7^s$ ; $iP = 16^h 27^m 10^s$
1920	Amburgo . . .	" 27 18	" 27 22	— 4	Principio ben deciso (iP)

Nella precedente tabella sono riuniti, nella 3<sup>a</sup> colonna, i dati orari osservati nelle varie località, i quali fino ad oggi sono pervenuti a mia conoscenza e tutti espressi in t. m. Gr. I medesimi si riferiscono all'inizio della perturbazione provocata negli strumenti sismici e si possono ritenere, *a priori*, tutti quasi dello stesso peso. Sono state racchiuse tra parentesi le ore di *Mineo*, *Siena* e *Strasburgo*, come quelle che sono troppo anomale per essere prese in considerazione (<sup>1</sup>).

Mi propongo ora di utilizzare i 26 dati orari sopra riportati, per calcolare tanto l'ora corrispondente all'epicentro, quanto la velocità delle onde sismiche nell'ipotesi che le medesime siansi propagate alla superficie terrestre con velocità costante in ogni direzione. Ma per risparmiare il grande lavoro che risulterebbe, col metodo de' *minimi quadrati*, dal prendere in considerazione ben 26 equazioni di condizione, ho creduto di ripartire le 26 località in sei gruppi nel modo che è indicato nella tabella stessa. Il gruppo I è costituito dalla sola Atene, distante km. 260 dell'epicentro; il II da 5 località, la cui distanza varia da 420 a 680 km.; il III da 5 altre distanti da 810 a 960 km.; il IV da 7 osservatori le cui distanze variano da 1020 a 1190 km.; il V da sole 4 località con distanze da 1330 a 1590 km.; il VI pure da 4 località, la cui distanza è variabile da 1630 a 1920 km. Poi ho trattato questi sei gruppi nel modo già tenuto in altro mio precedente lavoro, al quale senz'altro rinvio (<sup>2</sup>). Dalle sei equazioni di condizione vengon fuori i seguenti valori:

ora all'epicentro . . . 16<sup>h</sup> 23<sup>m</sup> 12<sup>s</sup>  
 velocità . . . . . km. 7,68 c. al secondo.

In base a queste cifre ho calcolato le ore che si sarebbero dovute ottenere nei vari osservatori; le medesime si trovano riportate nella 4<sup>a</sup> colonna della precedente tabella. Un colpo d'occhio alla 5<sup>a</sup> colonna, che dà le differenze tra le ore osservate e quelle calcolate, persuade immediatamente della necessità dell'esclusione già avvenuta dei dati di *Mineo*, *Siena* e *Strasburgo*. Le altre differenze risultano generalmente assai piccole e perfino nulle; tra le medesime le meno insignificanti sono quelle di Atene (— 19<sup>s</sup>), di Mileto (+ 9<sup>s</sup>) e d'Ischia (+ 10<sup>s</sup>) e richiedono alcune considerazioni.

(<sup>1</sup>) Per l'ora di *Mineo* già dissi nella mia precedente Nota. L'ora di *Siena* si riferisce forse alla 2<sup>a</sup> fase dei tremiti preliminari, e ciò è assai probabile se si consideri la poca potenzialità di quel microsismografo « Vicentini » con massa pendolare di soli Kg. 50. Nell'ora di *Strasburgo* si è commesso probabilmente l'errore d'un intero minuto in più, nell'enumerazione dei minuti sul sismogramma.

(<sup>2</sup>) G. Agamennone, *Sulla velocità di propagazione del terremoto Emiliano del 4 marzo 1898* (Boll. della Soc. Sism. Ital., vol. VI, pag. 43).

Tutte le altre oscillano tra  $-4^s$  e  $+5^s$  e sono spiegabilissime anzitutto se si rifletta a qualche, sia pure piccola, incertezza nel tempo campione o nell'andamento degli orologi, destinati a segnare il tempo sulle zone di carta, poi si abbia presente la difficoltà nel precisare il vero inizio della perturbazione sismica, specialmente su tracciati non perfettamente tranquilli, e nel rilevare l'ora esatta sui sismogrammi in ispecie quando le zone sono dotate d'insufficiente velocità o il loro scorrimento non è ben regolare, e infine si consideri la dannosa influenza d'una imperfetta conoscenza della cosiddetta *parallasse*, allorchè se ne debba tener conto, e forse per alcuni osservatori anche la poca potenzialità o sensibilità dei sismografi.

Si potrebbe a tutta prima credere che le sensibili differenze per Atene, Mileto ed Ischia fossero venute fuori in seguito all'ipotesi fatta della velocità costante; ma come spiegare allora che l'anomalia per Atene è proprio in senso inverso a quelle di Mileto ed Ischia, pure abbastanza vicine all'epicentro? Ad ogni modo, l'ora di Mileto è in evidente contrasto con quella di Catania, poichè ritarda di  $3^s$  nonostante la minor distanza di km. 80 per rispetto all'epicentro. Vi sono quindi serie ragioni per sospettare che le ore anormali in questione siano da imputarsi a qualcuna delle cause, sopra accennate, piuttosto che all'insufficienza dell'ipotesi da noi ammessa sulla propagazione delle onde sismiche.

Tra le località del gruppo III spicca la differenza di  $+5^s$  per Roma; ma per le ragioni già da me esposte l'altra volta, l'ora di Roma deve ritenersi effettivamente troppo alta in confronto di quella esattissima della vicina Rocca di Papa. Per ben 4 sulle 7 località del gruppo IV, le ore calcolate coincidono perfettamente con quelle osservate; per le tre rimanenti, le differenze variano soltanto da  $+1^s$  a  $-3^s$ . Per le 4 località del gruppo V, le differenze sono pure lievissime, e precisamente 2 positive e 2 negative. Anche per il gruppo VI le differenze sono della stessa entità, ma si fanno rimarcare per essere tutte negative e, trattandosi appunto dei 4 osservatori più distanti, lasciano sospettare che siasi fatta sentire l'influenza delle distanze misurate sul circolo massimo anzichè lungo la corda; ma se si rifletta che le differenze di lunghezza tra gli archi e le corde non possono variare che da 7 a 10 km. per le 4 località le più lontane, si rimane convinti che questa causa d'errore non avrebbe potuto contribuire che per  $1^s$  o  $1^s \frac{1}{2}$  al più.

In seguito a queste riflessioni, mi pare lecito poter concludere, come da molti e molti anni vado facendo in altri lavori consimili, che la velocità si possa ritenere costante, almeno fino alla massima distanza da noi qui considerata, e che se realmente la curva della velocità (*odografo*) non è esattamente una linea retta, assai poco se ne deve discostare, e ciò in evidente contraddizione con i risultati a cui altri sono pervenuti non solo nel passato, ma anche negli ultimi anni. Quando saranno conosciuti i dati

orari di molti altri osservatori, e soprattutto distanti oltre i 2000 km., sarà interessante ripetere il calcolo della velocità (<sup>1</sup>).

La cifra ora ottenuta di circa km. 7,7 al secondo è veramente di poco inferiore alla velocità di circa km. 8<sup>1</sup>/<sub>2</sub> trovata nella mia Nota preliminare. La differenza è in parte imputabile all'inesatta posizione dell'epicentro, allora presa in considerazione, ciò che produsse l'effetto di accrescere da 10 a 30 km. le varie distanze, ma più di tutto è dovuta all'ora di Mileto la quale per essere probabilmente troppo alta, come sopra s'è visto, ha potuto influire in modo sensibile sul risultato, tenuto conto del numero ristrettissimo delle osservazioni di cui allora si potè disporre. Ad ogni modo, l'attuale velocità è sempre più che doppia di quella (km. 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>) che venne fuori per le scosse più violente del 1893 e rimando, per la spiegazione del fatto, a quanto ho già esposto nella mia precedente Nota.

Qui mi preme di porre in evidenza, relativamente all'Osservatorio di Catania, che questa volta la sua ora si accorda benissimo con le migliori ottenute negli altri osservatori italiani ed esteri, e sta a provare che le onde sismiche, generate presso l'isola di Zante, hanno impiegato effettivamente poco più di un minuto per propagarsi fino alla costa Sicula, percorrendo la distanza di circa 500 km. colla velocità di quasi 8 km. al secondo. Ben altrimenti era risultato per le scosse di Zante del 1893, poichè l'intervallo era stato in media di m. 6<sup>m</sup> <sup>1</sup>/<sub>4</sub> per Catania, ciò che faceva concludere ad una velocità di neppure km. 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> al secondo, tanto che il chiarissimo prof. Riccò, per spiegare la forte anomalia in confronto di altri osservatori, non aveva esitato ad ammettere che i terremoti di Zante si fossero allora propagati a Catania per mezzo delle acque del Mar Jonio e che le vibrazioni attraverso la parte solida della crosta terrestre fossero state impedito da qualche frattura sulla costa orientale della Sicilia (<sup>2</sup>).

Io non mancai allora dall'esporre le varie ragioni che militavano contro tali ipotesi (<sup>3</sup>); e che io fossi nel vero è adesso provato luminosamente dal risultato ottenuto col recente terremoto. Tutto ciò mostra la giustezza delle mie idee, allorchè io mi esprimeva così fin dal 1894 nella Nota testè indicata: « . . . . man mano che nei recenti terremoti vediamo perfezionati gli « strumenti ed i metodi per la determinazione delle ore, troviamo sempre

(<sup>1</sup>) Stando al giornale inglese *Nature*, il terremoto perturbò pure gli strumenti sismici di *Eskdale* nel Dumfriesshire (Scozia), alla distanza di ben 2630 Km. dall'epicentro; ma l'ora precisa non viene riportata.

(<sup>2</sup>) A. Riccò, *Velocità di propagazione delle principali scosse del terremoto di Zante a Catania* (Rend. della R. Accad. dei Lincei, seduta del 4 marzo 1894).

(<sup>3</sup>) G. Agamennone, *Alcune considerazioni sulla velocità di propagazione delle principali scosse di Zante nel 1893* (Rend. della R. Accad. dei Lincei, seduta del 15 aprile 1894).

« minore la divergenza tra le medesime; ciò fa intravedere la possibilità  
« che alcune notevoli discrepanze, ancora oggi osservate, nei valori della ve-  
« locità, siano forse da imputarsi più alla poca precisione degli stessi dati  
« del tempo che a vere e forti irregolarità nella propagazione delle scosse ».  
E credo di non sbagliarmi ancora mantenendo lo stesso punto di vista a  
proposito delle divergenze, sebbene molto ridotte, che ancor oggi sussistono.

Da ultimo è da notare che, anche escludendo l'ora di Atene, come quella  
che apparisce la più anomala, e ripetendo il calcolo sulle 5 equazioni di  
condizione, relative ai soli ultimi 5 gruppi sopra considerati, si giunge quasi  
ad un valore identico per la velocità, ciò che del resto era da prevedersi,  
dato il numero rilevante delle rimanenti osservazioni.

Quando poi, supposta affatto inappuntabile l'ora d'Atene, la si volesse  
senz'altro confrontare con i dati orari medi relativi agli ultimi cinque gruppi,  
si otterrebbero velocità superficiali gradatamente e notevolmente crescenti,  
e cioè da Km. 4,94 (Atene - II gruppo) a Km. 7,14 (Atene - VI gruppo).  
Ciò contrasta non solo con le tenui discordanze che possono risultare, per  
il valore della velocità, dal confronto dei vari gruppi tra di loro, ma anche  
col fatto che la cifra di neppure 5 Km., ottenuta dalla combinazione di  
Atene col gruppo II, resta bene al di sotto di quella dai 6 agli 8 Km. che  
io stesso ottenni recentemente (terremoto Laziale del 10 aprile 1911) per  
distanze ben minori e potendo disporre di un'ora sicurissima, determinata  
quasi proprio all'epicentro.

*Meteorologia.* — *Andamento diurno della temperatura a Tripoli.* Nota di FILIPPO EREDIA, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

*Geologia.* — *Gli inclusi nella lava etnea di Rocca S. Paolo presso Paternò.* Nota del dott. S. DI FRANCO, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione degli alcoolati sodici sugli eteri carbopirrolici* (1). Nota di U. COLACICCHI e G. BERTONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In un lavoro precedente uno di noi (Colacicchi) (2) facendo agire l'etilato sodico sul trimetilacetilpirrolo e la corrispondente chetazina, ha ottenuto il fillopirrolo o trimetiletilpirrolo. Dai lavori di Knorr (3) e di Fischer (4) risultava fino allora che l'etilato sodico operasse la riduzione del residuo idrazinico o chetazinico trasformandolo in  $C_2H_5$ ; la sintesi del fillopirrolo a mezzo dell'acetiltrimetilpirrolo ha dimostrato invece che l'etilato sodico provoca la eliminazione del gruppo acetilico o rispettivamente chetazinico, ed agisce di poi come nel caso in cui vi siano posti liberi nel nucleo pirrolico. Plancher e Zambonini (5) facendo agire il metilato sodico sul trimetilacetilpirrolo ottennero il tetrametilpirrolo e vennero a meglio dimostrare che le cose, in questi casi, andavano così.

Questi fatti facevano prevedere che gli alcoolati avrebbero avuto un analogo comportamento verso gli eteri carbopirrolici, che si sarebbe avuta cioè anche in questi ultimi la eliminazione dei gruppi carbossietilici e poi la solita sostituzione del radicale corrispondente all'alcool impiegato.

Per invito e d'accordo col prof. Plancher, il quale ci ha fornito una parte dei prodotti di partenza da lui preparati e posseduti abbiamo intrapreso queste reazioni.

L'esperienza ci ha dimostrato infatti che questo avviene, e noi abbiamo ottenuto sia dall'etere di Korschun (6) o 2-3-5-trimetil-4-pirroldicarbonico, sia da quello di Knorr (7) o 2-4-dimetil-3-5-pirroldicarbonico, rispettivamente

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., pag. 489 (1912).

(3) Ber. 44, 2758 (1911).

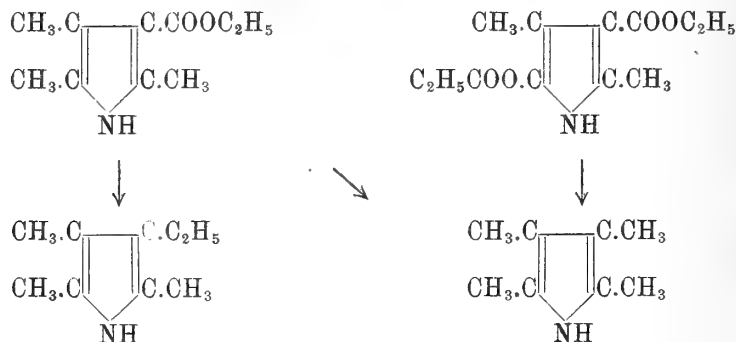
(4) H. Fischer und Bartholomäus, Ber. 44, 3316, e Zeitschrift für Physiologische chemie, 77, 185, 201; anzichè Harchiv für Hygien, 77, come per errore di interpretazione delle abbreviazioni H, era detto nell'altra Nota (Vedi F e B, Berichte 45, 466).

(5) Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, seduta 5 maggio.

(6) Rend. Acc. Lincei, vol. XIV, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., pag. 392.

(7) Ann. d. chem., 256, 318.

per azione del metilato e etilato sodico, il tetrametilpirrolo ed il fillopirrolo.



I gruppi carbossietilici vengono eliminati con maggiore difficoltà degli acetili, cosicchè, per quelli occorre prolungare un po' più il riscaldamento perchè la sostituzione abbia luogo completamente. Noi cercheremo di utilizzare questo fatto, per la preparazione dei pirroli parzialmente sostituiti come l'emopirrolo, il fonopirrolo ecc., ed abbiamo a questo scopo iniziate le nostre ricerche partendo dai due eteri dimetilacetilpirrolocarbonici isomeri di Zanetti <sup>(1)</sup>



Inoltre, è nostra intenzione di estendere questa reazione anche ai C- benzoiderivati del pirrolo, poichè il gruppo benzoilico dovrebbe presentare una maggiore resistenza dell'acetile, ad essere eliminato e dar luogo per questo, con più facilità alla formazione di prodotti parzialmente alchilati.

Nelle esperienze preliminari, che verremo notando, noi abbiamo avuto di mira essenzialmente la separazione dei prodotti principali della reazione, tetrametilpirrolo e fillopirrolo, benchè avessimo accertato che insieme a questi si formano in piccola quantità anche altri prodotti che possono venire convenientemente separati per mezzo del fosfato monosodico o dell'ossalato acido di potassa. Noi ritorneremo però in questo argomento e daremo in seguito maggiori particolari.

*Tetrametilpirrolo dall'etere 2-4-5-trimetil-3-pirrolocarbonico.*

Grammi 4 di etere di Korschun vennero chiusi in un tubo con 4 gr. di sodio sciolti in 40 gr. di alcool metilico secco e riscaldati per circa 30 ore

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. it., vol. 24, pp. 546-554 (1894).



alla temperatura di 200-225°. All'apertura, il tubo in cui dominava una forte pressione, lasciò sfuggire dei gas brucianti con fiamma luminosa, e di odore particolare di idrocarburi non saturi. La massa semisolida, poco colorata in giallo, contenuta nel tubo, venne diluita con acqua e in tal modo si separò una certa quantità di una poltiglia di minutissimi cristalli aghi-formi giallastri e colorantisi rapidamente all'aria. Vennero separati filtrandoli su carta da filtro e poi cristallizzati dall'etere di petrolio leggero. Da questo solvente il tetrametilpirrolo si separa per raffreddamento in bei cristalli aciculari splendenti, o in scagliette, e fonde dopo ripetute cristallizzazioni a 110-111°.

Per l'analisi venne tenuto nel vuoto su anidride fosforica per qualche ora

	Calcolato per $C_8H_{12}N$	Trovato
N %	11,39	11,64

Possiede odore fecale, si altera rapidamente all'aria specialmente se umida, trasformandosi in una resina bruna. Non dà allo stato di purezza come già avevano constatato Plancher e Zambonini la reazione del fuscello d'abete e neppure quella di Ehrlich colla dimetilamminobenzaldeide. Abbiamo potuto accertare anche noi che il tetrametilpirrolo dà in soluzione eterea un picrato difficilmente purificabile; in ogni modo noi non abbiamo voluto addentrarci molto nello studio di questo derivato poichè sappiamo che stanno attualmente completandolo gli autori suddetti.

*Tetrametilpirrolo dall'etere (2-4)dimetil(3-5)pirroldicarbonico.*

Grammi 4 di etere di Knorr chiusi in tubo con 4 gr. di sodio sciolto in 40 gr. di alcool metilico secco vengono riscaldati per 36 ore circa alla temperatura di 215-225°. I gas che si svolgono all'apertura del tubo hanno il solido odore particolare e bruciano con fiamma luminosa. Il prodotto della reazione è costituito da una massa semisolida intensamente colorata in bruno. Venne ripresa con acqua, poi estratta con etere. La soluzione eterea fu lavata alcune volte con acqua e poi sbattuta in imbuto a rubinetto con una soluzione di ossalato acido di potassa fino a che questa asportava sostanze colorate. L'estratto etereo dopo tale trattamento si schiarì di molto, benchè rimanesse però ancora alquanto colorato. Venne seccato con solfato sodico deacquificato e poscia concentrato, distillando la maggior parte dell'etere a bagnomaria. Le ultime tracce di etere vennero allontanate con una corrente di azoto secco e in tal modo si ottenne un residuo cristallino che venne filtrato alla pompa e lavato con poco etere di petrolio leggero raffreddato. Il prodotto così ottenuto, è abbastanza pulito ed appena colorato in giallastro. Cristallizzato una volta dall'etere di petrolio diventa bianchissimo e fonde a 110°.

Per l'analisi fu tenuto 2 ore nel vuoto su anidride fosforica

Calcolato per $C_8H_{13}N$	Trovato
N % 11,39	11,52

Presenta i medesimi caratteri e si mostra identico col prodotto precedentemente descritto.

*Fillopirrolo dall'etere (2-4-5)-trimetilpirrol-3-carbonico.*

Grammi 2 di etere di Korschun vennero chiusi in un tubo con 20 gr. di alcool etilico secco in cui erano sciolti 2 gr. di sodio, e riscaldati per circa 20 ore a 215-230°. All'apertura del tubo si notano i medesimi fatti accertati nei casi precedenti. La massa cristallina bianca costituente il prodotto della reazione, viene diluita con acqua e lo strato oleoso che si separa, dopo estratto con etere, distillato in corrente di vapor d'acqua. Il fillopirrolo passa allo stato oleoso e cristallizza subito per lieve raffreddamento. Separato dal liquido per filtrazione e spremuto su carta da filtro è incolore e fonde senza ulteriore purificazione a 66-67°. Tenuto nel vuoto un'ora su anidride fosforica ha dato all'analisi il seguente risultato:

Calcolato per $C_8H_{13}N$	Trovato
N % 10,22	10,48

Il rendimento in fillopirrolo dall'etere di Korschum è più elevato che con l'acetilderivato e si formano meno prodotti secondari; il tetrametilpirrolo invece si ottiene nel modo migliore dall'acetiltrimetilpirrolo.

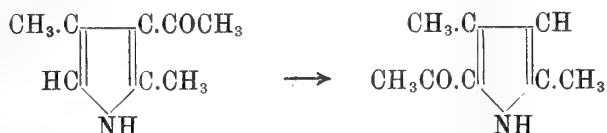
**Chimica.** — *Sul peso molecolare del selenio in soluzione.*  
Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sopra una nuova trasposizione pirogenica nel gruppo del pirrolo, e sulla relativa stabilità al calore dei derivati isomeri.* Nota di U. COLACICCHI (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel corso dei miei lavori sopra la scissione pirogenica di alcuni corpi della serie del dipirrilmetano (2) ho avuto campo di osservare una trasposizione assai interessante, perchè differisce da tutte quelle finora riscontrate nel gruppo del pirrolo, pel fatto che riguarda uno spostamento di radicale da un atomo di carbonio ad un altro nel nucleo, mentre le altre si riferiscono tutte a spostamenti di radicali dell'azoto al carbonio.

Scomponendo col calore il derivato che si forma dalla paraldeide col 2-4. dimetil-3-acetilpirrolo ho ottenuto insieme ad altri prodotti il 2-4. dimetil-5-acetilpirrolo, formatosi probabilmente in seguito a trasposizione del primitivo acetilderivato che si rigenera nel momento in cui avviene la rottura del legame etilidenico.



Ma il fatto che nessuno fra quelli che si occuparono fin'ora di questo argomento, aveva osservato trasposizioni di radicali analoghe a quella da me accennata, poteva far supporre che nel caso succitato essa potesse essere dovuta a una causa particolare; per esempio la presenza del legame etilidenico, da cui sono uniti i due nuclei pirrolici, avrebbe potuto conferire una maggiore mobilità ad alcuni gruppi sostituenti ed essere perciò questo la causa della trasposizione.

Per indagare se il fatto da me accertato doveva proprio attribuirsi a questa speciale condizione ho scaldato in tubo chiuso a 300° circa il 2-4 dimetil-3-acetilpirrolo, ed ho osservato che si trasforma quantitativamente nell'isomero coll'acetile in  $\alpha$ .

Grammi 5 di dimetil-3-acetilpirrolo (3) puro fondente a 139° vennero riscaldati, in tubo chiuso, alla temperatura di 300° gradi circa per un ora. Il contenuto del tubo che per raffreddamento si presenta come una massa

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

(2) Questi Rend. vol. XXI, serie 5ª, 1° sem., pag. 410.

(3) Zanetti, Gazz. chim. Ital. Vol. 24-I pag. 549 (1894).

crystallina nerastra, mista a piccole quantità di carbone, viene sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua fino a che il distillato passa incolore. Estraeendo con etere fino ad esaurimento ed eliminando quindi il solvente si ottiene un residuo cristallino costituito da aghetti gialli solubilissimi in alcool, abbastanza solubili in acqua e in ligroino bollenti; quasi insolubili a freddo in questi solventi.

Purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito o dal ligroino si ottiene in aghi o prismetti mescolati fondenti a 122°.

All'analisi ha dimostrato di avere la composizione  $C_8H_{11}NO$ .

Calcolato per	$C_8H_{11}NO$	Trovato
C %	70,06	69,89
H	8,03	8,10
N	10,22	10,42

Questo prodotto sia per l'aspetto, punto di fusione, volatilità al vapore d'acqua, si mostra identico col dimetil-5-acetilpirrolo di Magnanini <sup>(2)</sup> e Zanetti <sup>(1)</sup>. Fondendo il miscuglio dei due prodotti non si ha alcuna depressione.

Possiede deboli proprietà basiche poste in evidenza dal comportamento della sua soluzione cloridrica coi reattivi generali degli alcaloidi: da un sale argentario sotto forma di un precipato bianco che è però poco stabile e si riduce prontamente diventando nero. Dà pure un picrato in bellissime pagliette rosso arancio, abbastanza stabile che fonde a 126°, mentre il picrato del dimetil-3-acetil pirrolo cristallizza in prismetti fusibili con decomposizione a 144° circa.

Il fatto dunque che la trasposizione da me per la prima volta osservata non sia dovuta a nessun'altra speciale condizione se non a quella di un opportuno innalzamento di temperatura, fa prevedere che possa verificarsi anche per altri derivati, e cercherò perciò di generizzarla.

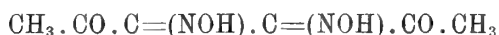
Inoltre mi pare che essa serva bene a dimostrare la maggiore stabilità al calore degli  $\alpha$ -acilderivati del pirrolo in confronto dei  $\beta$ , ed  $n$ , derivati. Se una semplice osservazione dei fatti fin ad ora accertati, e riguardanti sempre spostamenti di radicali da  $n$  ad  $\alpha$ , e mai da  $n$  a  $\beta$ , ammenochè ambedue i posti  $\alpha$  non fossero già sostituiti, portava alla facile conclusione che gli  $\alpha$ -derivati dovessero rappresentare la forma più stabile al calore fra le tre possibili isomere; e se a conclusione analoga portava anche il comportamento delle anidridi, degli acicloruri, e degli ioduri alchilici verso il pirrolo, mediante i quali si formano sempre gli  $\alpha$ -derivati in prevalenza degli  $n$ -, e mai prodotti di sostituzione in  $\beta$ , mancava però la conferma sperimentale di questa ipotesi. Ciò che io ho accertato viene appunto a colmare tale lacuna.

<sup>(1)</sup> Magnanini, Gazz. chim. ital. vol. 18. pag. 445.

<sup>(2)</sup> Zanetti, loc. cit.

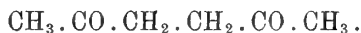
Chimica. — *Il diacetilfurazano*. Nota del dott. LUIGI ALESSANDRI <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio A. ANGELI.

Le notizie, che si trovano nella letteratura sul comportamento della diacetilgliossima:

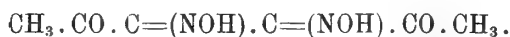


sono quanto mai scarse ed incomplete: tutt'al più W. Sloan Mills <sup>(2)</sup> ne descriveva il perossido, liquido, ottenuto dall'isonitrosoacetone mediante biossido d'azoto.

Non si sapeva invece se la stessa gliossina potesse perdere una molecola d'acqua per dare la corrispondente anidride, vale a dire il furazano, che avrebbe dovuto essere identico al prodotto, che J. Schmidt e K. Th. Widmann <sup>(3)</sup> asseriscono di aver preparato facendo agire l'acido nitrico rosso, fumante sull'acetilacetone:



Per le mie esperienze son partito dal prodotto di struttura sicuramente stabilita che K. Thal <sup>(4)</sup> preparò facendo agire l'acido nitroso sull'etere etilico dell'acido diacetilsuccinico, e che perciò deve esser considerato appunto come diisonitrosoacetilacetone o diacetilgliossima:



Ora io ho trovato che questo composto si anidrifica con sorprendente facilità: per semplice fusione perde acqua ed assieme a piccole quantità di acido cianidrico ed acetico, fornisce un prodotto, che contiene una molecola d'acqua in meno: nettamente poi e con ottimo rendimento questa anidride si ottiene sciogliendo la gliossima in anidride acetica.

La reazione avviene dunque secondo l'uguaglianza:



Il nuovo derivato è liquido, reagisce facilmente con due molecole di fenilidrazina, di idrossilammina e di semicarbazide e perciò contiene due carbonili; con iodio e potassa dà jodoformio ed ossidato infine con perman-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

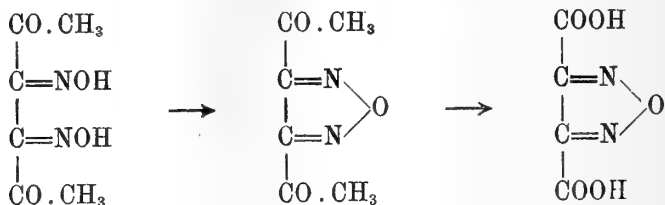
<sup>(2)</sup> Chemical News vol. 88, pag. 227.

<sup>(3)</sup> Berliner Berichte XLII (1909), pag. 1869.

<sup>(4)</sup> Berliner Berichte XXV (1892), pag. 1718.

ganato nelle condizioni opportune fornisce una sostanza identica all'acido furazandicarbonico già descritto da L. Wolff <sup>(1)</sup>.

La serie di trasformazioni subite dalla gliossima si deve dunque esprimere così:



Mentre tutti i fatti sovraesposti non lasciano alcun dubbio sull'andamento della reazione e sulla struttura della nuova sostanza è da porsi in rilievo quanto essa sia diversa dal prodotto che, come ho detto sopra, Schmidt e Widmann ottennero dall'acetonilacetone. Il prodotto di Schmidt e Widmann fonde a 127°-129°, fornisce solamente un monofenilidrazone, un monosemicarbazone e, reagendo con idrossilammina, soltanto in condizioni speciali dà un derivato, al quale essi assegnarono la struttura della diossima in base ai risultati della sola determinazione di azoto, ma che è profondamente diverso, anche esso, dal corrispondente composto da me ottenuto.

Era noto d'altra parte che già nel 1891 Angeli <sup>(2)</sup>, studiando l'azione dell'acido nitrico concentrato sull'acetonilacetone, ottenne una sostanza, i caratteri della quale corrispondono invece assai bene a quelli del prodotto di Schmidt e Widmann, ma egli n'ebbe però risultati analitici alquanto diversi e le assegnò corrispondentemente una diversa costituzione.

Volli quindi ripetere delle esperienze comparative allo scopo di chiarire questa contraddizione.

I risultati del confronto fra i prodotti ottenuti seguendo le indicazioni di ciascuno degli autori sopra citati non lasciarono alcun dubbio che in entrambi i casi non s'arrivi ad un'unica sostanza. Tutte le proprietà fisiche coincidono perfettamente: la loro mescolanza fonde esattamente alla medesima temperatura a cui fonde ciascuno di essi: ripetendo infine le analisi del prodotto preparato secondo le norme indicate da Schmidt e Widmann ebbi numeri che stanno in ottimo accordo soltanto con le analisi già eseguite da Angeli sul suo prodotto.

In conclusione, pur lasciando impregiudicata la questione della struttura da assegnarsi al derivato ottenuto per azione dell'acido nitrico sopra l'acetonilacetone, la quale esige studi ulteriori, mi pare risulti in modo sicuro da quanto ho esposto, che è da escludersi assolutamente che abbia quella

<sup>(1)</sup> Berliner Berichte XXVIII (1895), pag. 69.

<sup>(2)</sup> Gazz. Chim. It. XXI (1891), vol. II, pag. 36.

del diacetilfurazano dal momento che il prodotto descritto da Schmidt e Widmann non ne possiede nè la composizione nè i caratteri.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Preparazione della diacetilgliossima.* — Gr. 5. dell'etere etilico dell'acido diacetilsuccinico venivano sospesi, secondo le indicazioni di Thal, nella soluzione di gr. 3 di potassa caustica in 100 cc. d'acqua. Lasciando a sè a temperatura ordinaria, dopo 6 a 7 ore i cristalli dell'etere erano passati completamente in soluzione: aggiungevo allora gr. 4 di nitrito sodico sciolti pure in 100 cc. d'acqua ed agitando rendevo il liquido nettamente acido al metilorange mediante acido solforico al 25 %.

A questo punto ho trovato che per estrarre la gliossima dal liquido è molto conveniente saturarlo con solfato ammonico, avanti di sbatterlo con etere solforico: in tali condizioni, anche impiegando non molto solvente, con tre a quattro estrazioni si ricava tutto il prodotto formatosi ed assai puro.

Al contrario estraendo senz'altro la soluzione solforica, in specie se si è ecceduto nell'aggiunta d'acido, si ottiene prodotto reso impuro da molto olio giallo, e per ricavarlo tutto occorre estrarre molte più volte.

Il liquido acido, una volta ch'era stato saturato con solfato ammonico, non presentava più reazione acida, ma trovai che, acidificandolo di nuovo dopo esaurimento con etere, non se ne estraeva ulteriormente che un olio giallo, denso e vischioso.

Operando in tal modo anche il rendimento si avvicinò al massimo indicato da Thal (30 % ca. del teorico), nè venne diminuito sensibilmente riunendo i liquidi di 3 a 5 preparazioni di 5 gr. ciascuna d'etere diacetilsuccinico, dopo averli resi acidi e prima di saturarli con solfato d'ammonio.

Il prodotto greggio, quale l'ottennevo lasciando evaporare in capsula, a temperatura ordinaria, l'estratto eterico fortemente concentrato, era una massa cristallina appena colorata in giallo, che non era necessario affatto di pressare fra carta da filtro, come operava Thal ottenendo prodotto assai meno puro. Bastava, secondo le indicazioni di questo autore di bollirla prima con cloroformio per toglierle le tracce d'olio aderenti: la scioglievo poi in acqua, a caldo, a piccole porzioni per volta e badando a non insistere nel riscaldamento perchè la sostanza è assai decomponibile anche in tali condizioni. Per raffreddamento il composto si separa in prismetti incolori, brillanti che a 150°-152° fondono con vivace sviluppo di gas. Le acque madri evaporate nel vuoto su acido solforico danno un'altra piccola porzione di prodotto, impuro per notevoli quantità d'una sostanza che si decompone vivacemente verso 170°.

*Azione del riscaldamento sulla diacetilgliossima.* — Gr. 2. della diacetilgliossima vennero introdotti in porzioni di gr. 0,5 in stortine di vetro:

queste venivano immerse in un bagno di paraffina mantenuto a 160°-165°. Dopo qualche istante la sostanza fondeva svolgendo vapori che si condensavano facilmente: passò così un poco d'acqua, poi gocce oleose dapprima incolore, infine un po' colorate in bruno.

Terminata la distillazione, badando sempre che la temperatura del bagno non superasse 170°, rimase nelle stortine una resina bruna: il distillato era un liquido assai mobile leggermente colorato, che odorava d'acido acetico: tenuto qualche giorno su acido solforico non dette cristalli e pesava gr. 1,00 ca.

*Azione della fenilidrazina sul prodotto ottenuto per riscaldamento della diacetilgliossima.* — L'olio ottenuto com'è detto sopra, fu trattato senz'altro con leggero eccesso di soluzione di fenilidrazina in acido acetico glaciale. Il liquido ingiallì, si scaldò notevolmente e depose subito dei cristallini gialli. Questi vennero separati alla pompa, lavati con acido acetico e molta acqua e sciolti in alcool bollente, nel quale sono assai poco solubili. Per raffreddamento si ebbero cristallini tozzi, colorati in giallo chiaro, rifrangentissimi, che fondono a 210° con leggero sviluppo gassoso.

gr. 0,1382 di sostanza dettero cc. 29,0 di azoto a 11°,5 e 762 mm. di pressione

per  $C_{18}H_{18}N_6O$     N calcolato 25,15    trovato 25,24.

*Azione dell'anidride acetica sopra la diacetilgliossima.* — Il prodotto ben secco veniva sospeso in anidride acetica (4 cc. di questa per ogni grammo di sostanza) e lasciato a sè a temperatura ordinaria o intiepidendo a b. m., sino a completa soluzione. Riprendevo allora il liquido agitando con soluzione di carbonato sodico e carbonato sodico secco fino a che si aveva effervescenza e la soluzione acquosa mostrava reazione neutra o lievemente alcalina. L'olio, che rimane sospeso nel liquido, viene estratto subito con etere ed il liquido sbattuto ancora una volta o due con etere, impiegando sempre il solvente recuperato. La soluzione eterea, seccata infine con cloruro di calcio, lascia per evaporazione del solvente un olio appena colorato: tenuto su acido solforico e raffreddato con ghiaccio e sal marino non dette cristalli, mantenendosi anzi assai mobile. Ha odore chetonico non sgradevole ed a caldo si scioglie un poco in acqua.

A pressione ordinaria comincia a bollire a 180°: distilla un olio chiaro e mobile, mentre la temperatura d'ebullizione sale gradatamente fino a 195°: a questa temperatura il piccolo residuo rimasto si decompone assai violentemente sviluppando vapori bruni e densi e rimane indietro un carbone spugnoso. A pressione ridotta (12 a 13 mm. di mercurio) distilla quasi completamente bollendo da 85° a 91°: passa un olio chiaro ed incolore, ma il residuo si decompone infine imbrunendo gradatamente, mentre passa un liquido meno denso, che odora d'acido acetico, e la temperatura d'ebullizione discende ad 80°.



L'olio così rettificato a pressione ridotta, bolle a pressione ordinaria, (754 mm.) a 185° ca. e passa quasi totalmente da 185° a 195°: a questa temperatura si ha la decomposizione violenta già descritta con svolgimento d'acido acetico e d'acido cianidrico.

Che anche a pressione ordinaria distilli nella massima parte inalterato lo riscontrai preparando da esso con ottimo rendimento del fenilidrazone identico a quello che descriverò.

L'olio medesimo si scioglie in soluzione di potassa con notevole ingiallimento e la soluzione alcalina trattata con jodio sciolto nella soluzione di joduro potassico dà jodoformio.

*Difenilidrazone del diacetilfurazano ottenuto nel precedente trattamento.* — Ad una piccola quantità dell'olio greggio diluita con acido acetico glaciale si aggiunge soluzione acetica di fenilidrazina in lieve eccesso. Precipita subito una polvere cristallina gialla, che venne spremuta alla pompa, lavata con acido acetico, molta acqua, ed infine sciolta in alcool all'ebullizione. Per raffreddamento il prodotto si separa in bei cristallini tozzi, rifrangentissimi, di color giallo pallido, che fondono a 210° con leggero sviluppo gassoso. gr. 0,2112 di sostanza dettero gr. 0,5011 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1037 di H<sub>2</sub>O. gr. 0,1381 di sostanza dettero cc. 28,8 di azoto a 11°,5 e 762 mm. di pressione

per C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O	calcolati C 64,67	H 5,39	N 25,15
	trovati " 64,71	" 5,50	" 25,09

La mescolanza di essa col fenilidrazone, preparato dall'olio ottenuto per azione del calore sulla diacetilgliossima, fonde esattamente a 210°, ciò che insieme all'uguaglianza di tutti i loro caratteri conferma l'identità dei due prodotti. Dunque anche per riscaldamento della diacetilgliossima si forma del diacetilfurazano in notevole quantità.

*Diossima del diacetilfurazano ottenuto con anidride acetica.* — A gr. 1,0 dell'olio distillato a pressione ridotta, diluito con poco alcool, venne aggiunta la soluzione acquosa concentratissima di gr. 1,4 di cloridrato di idrossilammina e di gr. 1,06 di carbonato sodico secco. La soluzione fu diluita quindi con acqua ed alcool in modo che tutto stesse in soluzione ed intiepiditala a b. m., fu lasciata a sè a temperatura ordinaria per qualche ora. Distillando via tutto l'alcool si separò una goccia d'olio incolore e denso, una piccola porzione del quale distesa su vetro d'orologio si rapprese in cristalli. Avendo messi questi a contatto con l'olio, esso si rapprese tutto in una massa cristallina, che venne separata dal liquido acquoso su filtro e lavata bene con acqua. Il prodotto greggio è alquanto solubile in acqua, poco in benzina, assai in benzolo a caldo non molto a freddo.

Contiene un po' d'un composto che fonde a 85° ca, da cui venne separata la sostanza pura per cristallizzazioni ripetute dal benzolo. Il punto

di fusione del derivato si mantenne infine costante a 128° ed i prismi schiacciati, incolori, vennero seccati a 100° e dettero all'analisi i seguenti numeri: gr. 0,1174 di sostanza dettero cc. 29,6 d'azoto a 11°,5 e 759 mm. di pressione

per  $C_6H_8N_4O_3$     N calcolato 30.43    trovato 30.21.

*Disemicarbazone del diacetilfurazano ottenuto con anidride acetica.* — Gr. 1,0 dell'olio greggio, diluito con poco alcool, venne trattato con la soluzione acquoso-alcoolica di gr. 2 d'acetato sodico cristallizzato e di gr. 1,5 di cloridrato di semicarbazide, in modo che tutto infine formasse una soluzione limpida.

Nel mescolare le due soluzioni si notò riscaldamento e presto si depose una polvere cristallina incolora. Dopo aver lasciato a sè per molte ore a temperatura ordinaria, la soluzione venne diluita con eccesso d'acqua, lasciata nuovamente a sè ed infine i cristalli vennero asciugati alla pompa, lavati con acqua e purificati per l'analisi sciogliendoli in acqua bollente, nella quale si disciolgono pochissimo. La sostanza, che è pochissimo solubile anche in alcool, s'ottiene da ambedue i solventi in aghi corti, minuti ed incolori. Si decompone a 239°-240° con svolgimento di gas.

gr. 0.1235 di sostanza dettero cc. 43,1 di azoto a 12°,5 e 754 mm. di pressione

per  $C_8H_{12}N_8O_3$     N calcolato 41.79    trovato 41,40

*Ossidazione con permanganato del diacetilfurazano ottenuto con anidride acetica.* — A gr. 3,5 dell'olio rettificato a pression ridotta, sospesi in 50 cc. d'acido solforico diluito (1:1) aggiunsi agitando e raffreddando con acqua corrente, a piccole porzioni, gr. 9 di permanganato potassico finamente polverizzato: insistendo molto nell'agitare e lasciando a sè infine per 12 ore non rimasero che tracce di permanganato indecomposto. Avendo riguardo alla decomponibilità del prodotto della reazione, notata da Wolff, non insistei oltre nell'aggiunta d'ossidante e, dopo aver diluito il liquido con 50 cc. di acqua, eliminai il permanganato residuo con alcool metilico. Separai quindi per filtrazione l'ossido di manganese, lo spremetti bene e lo lavai con poca acqua e con dell'etere, che unii poi a quello che mi servì ulteriormente per l'estrazione. Saturai il filtrato con solfato ammonico badando che conservasse reazione acida e lo sbattei più volte con etere. Il primo estratto consisteva in un olio leggermente colorato (probabilmente furazano inalterato) e dette pochi cristalli: le estrazioni successive dettero residui cristallini incolori. Purificai tutte le porzioni cristalline disciogliendole in etere ed aggiungendo benzolo alla soluzione eterea filtrata: cacciando l'etere a b. m. e concentrando il liquido cominciano a deporsi già a caldo dei piccoli cristalli prismatici e tabulari, incolori che fondono con decomposizione e sviluppo gassoso a

176°-177° rammollendosi diversi gradi avanti <sup>(1)</sup>. Le acque madri benzoliche dettero un altro poco di prodotto meno puro. I cristalli sono assai igroscopici: i loro caratteri di solubilità coincidono con quelli descritti da Wolff.

Ne preparai il caratteristico sale d'argento disciogliendone una piccola quantità in acqua: la soluzione limpida resa lievemente ammoniacale dette con soluzione di nitrato d'argento un precipitato bianco di fiocchetti cristallini, che vennero raccolti lavati con acqua e seccati nel vuoto su acido solforico sino a peso costante.

Sciolsi la quantità di sale pesata, sospesa in acqua, con acido nitrico e nella soluzione dosai l'argento come cloruro col procedimento consueto. gr. 0,2953 di sostanza dettero gr. 0,2261 di AgCl

per  $C_4O_5N_2Ag_2$  Ag calcolato 58,04 trovato 57,63

Il sale scaldato su lamina di platino esplose violentemente.

*Azione dell'acido nitrico sull'acetilacetone.* — Trattai successivamente con acido nitrico della densità indicata gr. 5 d'acetilacetone attenendomi alle norme date da A. Angeli. Terminata la reazione diluivo il liquido con eccesso d'acqua onde si separasse subito tutto il prodotto: lo lavai bene con acqua su filtro alla pompa e lo purificai infine dal benzolo. Ottenni così le grosse tavole incolori e brillanti, che fondevano a 126°, per ulteriore riscaldamento la massa fusa svolgeva gas ed imbruniva: tutto ciò esattamente come descrive l'autore nominato.

Ripetei due volte anche l'esperienza così minutamente descritta da Schmidt con le quantità da lui indicate e seguendo esattamente le sue indicazioni. Il prodotto cristallino, che si separava per diluizione con la quantità voluta d'acqua ed in realtà aveva aderente solo pochissimo olio, lo asciugai senz'altro alla pompa, lavai con acqua e successivamente con etere: infine venne ripetutamente cristallizzato da benzolo.

I cristalli, identici ai già descritti fondevano pure a 126°: li seccai nel vuoto su acido solforico fino a peso costante ed uniformandomi a quanto raccomanda Schmidt condussi le analisi con tutta cautela, facendo passare i prodotti della combustione, nella determinazione di carbonio ed idrogeno, sopra due spirali di rame ridotte tenute ben roventi.

I gr. 0,1939 di sostanza dettero gr. 0,3376 di  $CO_2$  e gr. 0,0505 di  $H_2O$ .  
gr. 0,1510 di sostanza dettero cc. 23,3 di azoto a 12°,5 e 762 mm.  
di pressione

II gr. 0,1938 di sostanza dettero gr. 0,3365 di  $CO_2$  e gr. 0,0495 di  $H_2O$

	per $C_5H_4N_2O_3$	calcolati	C 47,37	H 2,63	N 18,42
I		trovati	" 47,48	" 2,92	" 18,50
II		"	" 47,36	" 2,86	—

<sup>(1)</sup> L. Wolff scrive che l'acido da lui preparato a 174° si contrae e fonde con sviluppo gassoso a 178°.

La mescolanza del prodotto analizzato con quello preparato secondo Angeli fondeva ancora esattamente a 126°.

La sostanza non è stabile al permanganato, ma non assorbe i vapori di bromo nè a contatto d'esso entra in reazione almeno a temperatura ordinaria.

*Azione dell'idrossilammina sul composto p:f: 126°.* — Gr. 1 di cloridrato d'idrossilammina e gr. 2 d'acetato sodico cristallizzato sciolti in cc 3 d'acqua vennero aggiunti a gr. 1 del prodotto, sospeso in 5 cc. d'alcool. Scaldai a b. m. fino all'ebullizione dell'alcool e tutto passò in soluzione: lasciando poi a sè a temperatura ordinaria diverse ore e neppure cacciando tutto l'alcool non depose cristalli. Per la solubilità in acqua del prodotto della reazione convenne evaporare in capsula nel vuoto su acido solforico la soluzione primitiva e quindi estrarre ripetutamente la massa cristallina bollendo a ricadere con etere solforico. Riprendendo con acqua i residui degli estratti eteri, quasi tutto il prodotto passa facilmente in soluzione: rimane indietro una polvere cristallina leggermente colorata in giallo, pochissimo solubile anche in alcool: lavata ancora con acqua e con alcool a 191° si decompone assai violentemente con sviluppo gassoso (¹).

La soluzione acquosa del prodotto principale della reazione concentrata fortemente nel vuoto su acido solforico dette infine bei cristalli incolori, che asciugati su piastra porosa furono purificati per analisi dallo xilolo, seccati a 100° e fino a peso costante nel vuoto su acido solforico. Fondono a 153° con sviluppo di gas

gr. 0,0740 di sostanza dettero gr. 0,1223 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0322 di H<sup>2</sup>O

gr. 0,0939 di sostanza dettero cc. 15,9 d'azoto a 12° e 750 mm.

per C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	calcolati	C 45,49	H 4,26	N 19,90
	trovati	" 45,08	" 4,88	" 20,01

I risultati della determinazione d'azoto ed anche quelli della determinazione di carbonio ed idrogeno, che risultò meno precisa perchè eseguita sulla troppo piccola quantità di sostanza pura che m'era rimasta, concordano assai bene con le percentuali calcolate per il derivato acetilico della monosima del prodotto diidrogenato. Per la scarsità del prodotto non ho potuto per ora confermar tale ipotesi con altre esperienze.

Aggiungerò infine che la diacetilgliosima trattata con acido nitrico concentrato in diverse condizioni di temperatura e di concentrazione non fornì del prodotto p:f: 126°, ma altri composti ben diversi; alcuni liquidi, altri cristallini in piccola quantità, che sarà interessante di studiare.

(¹) Corrisponde bene per le sue proprietà al prodotto, che si decompone a 197°, analizzato da Schmidt, ed al quale egli attribuisce la costituzione della diossima del derivato p:f: 126°. Nelle condizioni sopra descritte formandosene soltanto pochissimo non potei farne l'analisi.

Chimica. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura* (1).

Nota I<sup>a</sup> di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Continuando lo studio sul comportamento reciproco di coppie di sali aventi spiccate analogie chimiche e cristallografiche (2), intrapreso specialmente allo scopo di confrontare, dove è possibile, il loro comportamento a varie temperature, ho preso in esame le coppie fornite dai sali potassici degli ossiacidi degli elementi del sesto gruppo del sistema periodico: zolfo, cromo, molibdeno, wolframio.

Dalle sei coppie  $K_2SO_4$ - $K_2CrO_4$ ,  $K_2CrO_4$ - $K_2MoO_4$ ,  $K_2SO_4$ - $K_2MoO_4$ ,  $K_2MoO_4$ - $K_2WO_4$ ,  $K_2CrO_4$ - $K_2WO_4$ ,  $K_2SO_4$ - $K_2WO_4$  era stata studiata in modo particolare quella  $K_2SO_4$ - $K_2CrO_4$ , per la quale infatti esistono esperienze termiche di Groschuff (3) ed esperienze di solubilità di Hertz (4) e di Fock (5); Mallard (6) precedentemente aveva eseguito determinazioni ottico-cristallografiche su alcuni cristalli misti. Delle altre 5 coppie era stato osservato qualitativamente l'isomorfismo da Retgers (7).

Ho voluto compiere lo studio di questi sali in modo, per quanto possibile, completo; e siccome tutti questi sali sono dimorfi, ho sempre cercato di determinare tanto il diagramma di solidificazione, che quello di trasformazione, inoltre quello di solubilità in acqua a temperatura ordinaria. Quest'ultimo non si potè stabilire per le tre coppie con il wolframato perchè le soluzioni acquose di questo sale non sono abbastanza stabili e hanno tendenza a deporre sali diversi dal wolframato normale  $K_2WO_4$ .

Una serie di esperienze ad alta temperatura era stata compiuta da Boeke (8) che aveva studiato termicamente le coppie costituite dai tre sali  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2MoO_4$ ,  $Na_2WO_4$ ; i sali sodici però non si prestavano a determinazioni a bassa temperatura perchè cristallizzano con acqua; i sali potassici al contrario cristallizzano anidri.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Questi Rendiconti, XX, II, 473 e 572 (1911).

(3) Zeit. f. anorg. Ch., 53, 102 (1908).

(4) Inaug. Dissertation Berlin, 1895, pag. 24.

(5) Zeit. f. Krystall. u. Mineral., 23, 378 (1897).

(6) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, III, 178.

(7) Zeit. f. phys. Ch., 8, 6 (1891).

(8) Zeit. f. anorg. Ch., 50, 355 (1906).

## I. — Ricerche di solubilità.

Il metodo seguito in queste ricerche è quello comunemente usato e descritto nella Nota precedente. Le ricerche furono eseguite alla temperatura di 25°.

La solubilità dei sali puri in acqua a 25° risultò:

in 100 gr. acqua :	$K_2SO_4$	gr. 12.10	corrisp. mgrmol.	69.88
	$K_2CrO_4$	" 64.62	" "	332.3
	$K_2MoO_4$	" 184.6	" "	774.7

Alla stessa temperatura la solubilità del solfato in 100 gr. acqua, è secondo Trevor 12.04 gr., la solubilità del cromato pure in 100 gr. è 62.5 gr. secondo Etard, 64.2 gr. secondo Alluard, 64.5 gr. secondo Nordenskjold e Lindstrom. (1).

Per il molibdato mancavano dati precisi di solubilità.

Ho voluto anzitutto accertarmi se il molibdato potassico a 25° cristallizzasse anidro e se si mantenesse stabile in soluzione; infatti secondo Svanberg e Struve (2) esso cristallizza con  $\frac{1}{2} H_2O$ , secondo Ullik (3) esso conterrebbe solo piccole quantità di acqua incluse meccanicamente. Ho fatto esperienze a questo proposito facendo cristallizzare soluzioni sature alla temperatura di 25°; i cristalli ottenuti, essiccati a freddo su cloruro di calcio, non diedero per riscaldamento a 140° perdita di peso apprezzabile. Anche il sale tenuto a contatto a 25° con acqua si mantenne anidro e analizzato successivamente diede un contenuto in  $MoO_3$  del 60.36 % (teorico 60.43 %).

### 1. Solfato-Cromato.

Come ho accennato precedentemente l'equilibrio fra questa coppia di sali a bassa temperatura era stato studiato da Hertz e da Fock. I risultati di questi autori, mentre concordano sulla completa solubilità allo stato solido fra i due sali, sono discordi sulla relazione che esiste tra le composizioni delle soluzioni e quella dei cristalli con esse in equilibrio; secondo Hertz essa è del tipo II di Roozeboom (4), secondo Fock del tipo I, cioè il sale più solubile, il cromato, si troverebbe costantemente in rapporto superiore nella soluzione che nei cristalli.

(1) Seidell, *Solubilities*, 1911.

(2) Gmelin-Krant, *Handbuch anorg. Chemie*, III, 1°, 977.

(3) *Ibidem*.

(4) *Zeit. f. phys. Ch.* 8, 304 (1891).

Date queste diversità di risultati e perchè i due autori avevano espresso le quantità di sale sciolte riferendole al volume della soluzione e non al peso del solvente, ho stimato opportuno ripetere anche lo studio di questa coppia.

L'analisi dei cristalli e del residuo d'evaporazione delle soluzioni venne compiuta titolando il cromato con ioduro potassico e iposolfito sodico: per differenza venne dedotta la quantità di solfato presente.

I risultati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

TABELLA I.

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso		Concentrazioni molecolari	
	grammi		mgrmolecole		% $K_2CrO_4$		% $K_2CrO_4$	
	$K_2SO_4$	$K_2CrO_4$	$K_2SO_4$	$K_2CrO_4$	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	12.10	0.00	69.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	10.86	1.94	62.28	10.21	15.09	0.33	13.75	0.29
3	10.25	4.36	58.78	22.44	29.86	0.66	27.64	0.60
4	8.98	7.81	51.50	40.20	46.53	1.47	43.84	1.32
5	7.12	14.65	40.86	75.34	67.27	2.55	64.84	2.29
6	5.72	20.83	32.80	107.15	78.46	4.04	76.64	3.64
7	4.82	27.36	27.65	140.7	84.22	6.28	82.72	5.66
8	3.33	40.93	19.10	210.6	92.46	11.98	91.66	10.88
9	2.36	51.81	13.53	266.5	95.65	21.89	95.17	20.06
10	1.84	58.40	10.55	300.4	96.94	38.69	96.60	36.14
11	1.17	61.89	7.51	315.7	97.94	62.28	97.72	59.70
12	0.76	63.09	4.35	324.5	98.54	82.84	98.40	81.24
13	0.00	64.62	0.00	332.3	100.00	100.00	100.00	100.00

Nelle soluzioni miste i due sali hanno concentrazioni intermedie a quelle delle soluzioni dei singoli sali: la isoterma di solubilità (fig. 1) è

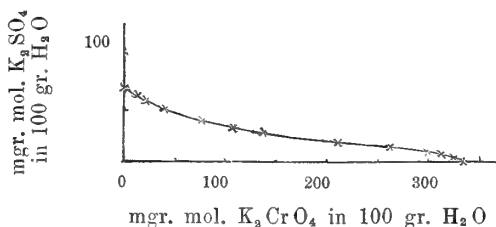


FIG. 1.

una curva continua che congiunge i due punti rappresentanti le soluzioni sature dei singoli sali.

Se si considera la variazione del rapporto tra i due sali nelle soluzioni e nei cristalli si osserva che variando il rapporto tra i sali nei cristalli, varia sempre anche quello nella soluzione. Graficamente questa variazione è data da una curva del tipo rappresentato dalla figura 2 (schematica: tipo I

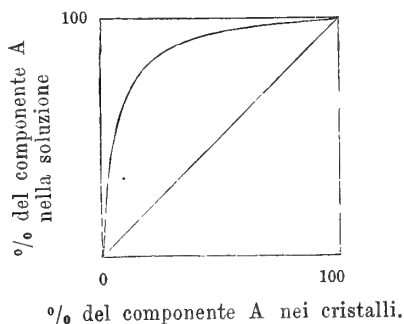
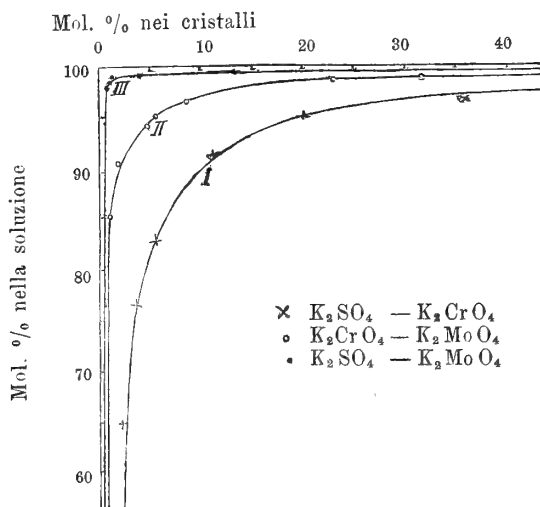


FIG. 2.

di Roozeboom): la curva è continua e giace tutta a sinistra della diagonale: la solubilità allo stato solido tra i due sali è completa e dei due sali il più solubile è sempre in maggior proporzione nella soluzione che nei cristalli. Le mie esperienze confermano quindi i risultati di Fock. Nella figura 3,



Le curve sono riferite al sale più solubile cioè al secondo della coppia.

FIG. 3.

curva I, è tracciato in base ai dati d'analisi il tratto di curva (reale) intermedio; facilmente si può figurare come questa si prolunghi ai punti di concentrazione massima e nulla di cromato nei cristalli e nella soluzione.



2. *Cromato-Molibdato.*

L'analisi del residuo d'evaporazione dei cristalli fu eseguita determinando nell'insieme dei due sali il molibdato: venne precipitato dalle soluzioni acide il molibdeno con idrogeno solforato e il solfuro così ottenuto venne trasformato per moderato riscaldamento in anidride molibdica e come tale pesato.

I risultati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

TABELLA II.

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso		Concentrazioni molecolari	
	grammi		mgrmolecole		% $K_2MoO_4$		% $K_2MoO_4$	
	$K_2CrO_4$	$K_2MoO_4$	$K_2CrO_4$	$K_2MoO_4$	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	64.62	0.00	332.3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	49.59	15.37	255.1	64.50	23.66	0.35	20.18	0.28
3	38.90	38.79	204.7	162.0	49.90	0.57	44.34	0.46
4	33.21	50.96	170.8	213.0	60.54	0.94	55.56	0.76
5	14.13	98.72	72.68	414.3	87.50	1.25	85.10	1.02
6	10.07	118.8	51.79	498.5	92.19	2.58	90.57	2.11
7	10.24	119.9	52.67	503.1	92.20	2.98	90.58	2.44
8	7.12	137.8	36.66	578.1	95.10	5.32	94.20	4.70
9	6.32	157.2	32.51	659.7	96.14	6.74	95.32	5.56
10	4.92	165.4	25.31	694.1	97.12	10.34	96.49	8.59
11	2.14	180.8	11.01	758.7	98.89	26.80	98.58	23.00
12	1.70	183.0	8.74	767.9	99.08	36.21	98.89	31.64
13	0.00	184.6	0.00	774.7	100.00	100.00	100.00	100.00

Malgrado parecchi tentativi non fu possibile preparare soluzioni in equilibrio non cristalli contenenti più di 36.21 %  $K_2MoO_4$ . Dalle esperienze

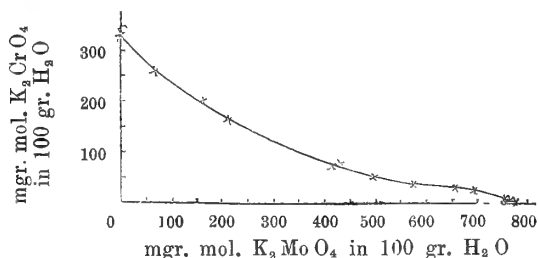


FIG. 4.

che fu possibile compiere risulta che anche per questa coppia i due sali hanno nelle soluzioni miste concentrazioni intermedie e l'isoterma di solubilità (fig. 4) è una curva continua di forma simile alla precedente.

Anche il rapporto tra i due sali nella soluzione e nei cristalli varia in modo analogo che per il solfato-cromato (fig. 3, curva II): in questa coppia la curva s'avvicina alla ordinata e alla parallela all'ascissa, il che mostra una maggiore tendenza d'un componente della coppia a passare in soluzione.

### 3. Solfato-Molibdato.

La composizione dei cristalli e delle soluzioni fu determinata analizzando gli uni e le altre come per la coppia precedente.

I risultati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

TABELLA III.

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso		Concentrazioni molecolari	
	grammi		mgrmolecole		% $K_2MoO_4$		% $K_2MoO_4$	
	$K_2SO_4$	$K_2MoO_4$	$K_2SO_4$	$K_2MoO_4$	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	12.10	0.00	69.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	8.55	4.73	49.04	19.85	35.62	0.25	28.80	0.18
3	3.95	17.48	22.65	73.35	81.57	0.42	76.41	0.30
4	2.13	45.89	12.21	192.6	95.57	0.82	94.35	0.60
5	1.50	99.49	8.60	417.5	98.52	1.02	98.00	0.74
6	1.27	107.5	7.28	451.1	98.80	1.45	98.40	1.06
7	0.98	127.2	5.62	533.8	99.22	1.67	98.96	1.22
8	0.72	177.0	4.13	742.8	99.60	5.25	99.44	3.90
9	0.46	180.7	2.64	758.3	99.75	17.24	99.66	13.20
10	0.00	184.6	0.00	774.7	100.00	100.00	100.00	100.00

A causa della grande differenza di solubilità tra i due sali la composizione massima ottenuta dei cristalli in equilibrio con la soluzione fu di

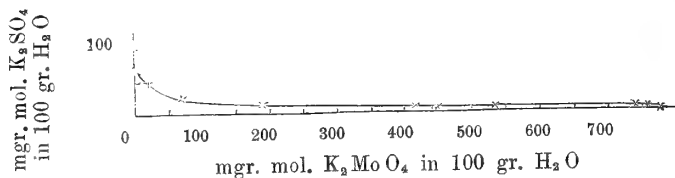


FIG. 5.

17.24 %  $K_2MoO_4$ . Siccome però la soluzione in equilibrio con questi cristalli contiene 99.75 %  $K_2MoO_4$ , le concentrazioni in molibdato delle soluzioni in equilibrio con cristalli di contenuto superiore a 17.24 % sarebbero tali che le differenze sfuggirebbero ai possibili errori d'analisi.

Anche per questa coppia le esperienze che si poterono eseguire mostrerebbero che l'isoterma di solubilità (fig. 5) è una curva continua di forma simile alle precedenti.

Il rapporto tra i due sali nelle soluzioni e nei cristalli varierebbe in modo analogo che per le precedenti coppie (fig. 3, curva III): qui la curvatura della curva è molto minore, e la curva è quasi parallela all'asse delle ordinate e delle ascisse appunto per la grande differenza di solubilità fra i due sali.

Non si può affermare in via assoluta che l'isoterma di solubilità e la curva rappresentatrice la relazione tra le concentrazioni dei due sali nei cristalli e nelle soluzioni sieno continue, o che invece la prima sia costituita di due rami, di cui uno brevissimo, incontrantisi in un punto multiplo, e la seconda sia per qualche tratto parallela alle ascisse: mi sembra però che l'andamento generale delle curve sia piuttosto favorevole alla prima interpretazione.

Chimica. — *Il sistema ternario Sb + As + I.* Nota I di E. QUERCIGH, presentata dal Corrispondente A. PIUTTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. M.



- 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-XXI. (1892-1912). 1<sup>o</sup> Sem. Fasc. 10.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XX (1892-1911). Fasc. 12<sup>a</sup>.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-IX. Fasc. 1<sup>o</sup>.  
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.<sup>o</sup> — Roma. Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 19 maggio 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

<i>Bianchi</i> . Sopra certi sistemi di superficie pseudosferiche collegati ai sistemi di Weingarten. Pag.	609
<i>Lauricella</i> . Sulla chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali e dei nuclei delle equazioni integrali (*)	618
<i>Ciamician</i> e <i>Silber</i> . Azioni chimiche della luce	619
<i>Balbiano</i> e <i>Angeli</i> . Ancora sopra la reazione Angeli-Rimini	622
<i>Giorgi</i> . Sulla commutabilità del segno <i>lim</i> col segno <i>integrale</i> , nei campi finiti (pres. dal Socio <i>Volterra</i> )	628
<i>Maddalena</i> . Osservazioni chimico-mineralogiche su alcuni berilli elbani (pres. dal Socio <i>Struever</i> )	633
<i>Cisotti</i> . Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> ) (*)	640
<i>Amoroso</i> . Sopra un'estensione del teorema di Riesz Fischer (pres. dal Corrisp. <i>Lauricella</i> ) (*)	"
<i>Bompiani</i> . Sopra una trasformazione classica di Sophus Lie (pres. dal Corrisp. <i>Castelnuovo</i> ) (*)	"
<i>La Rosa</i> . Ricerche spettrali sull'arco fra carboni a piccole pressioni (pres. dal Corrisp. <i>Macaluso</i> )	"
<i>Agamennone</i> . Il terremoto del 24 gennaio 1912 nelle Isole Jonie e sua velocità di propagazione (pres. dal Socio <i>Millosevich</i> )	646
<i>Eredia</i> . Andamento diurno della temperatura a Tripoli (pres. dal Socio <i>Millosevich</i> ) (*)	652
<i>Di Franco</i> . Gli inclusi nella lava etnea di Rocca S. Paolo presso Paternò (pres. dal Socio <i>Struever</i> ) (*)	"
<i>Colacicchi</i> e <i>Bertoni</i> . Azione degli alcoolati sodici sugli eteri carbopirrolici (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> )	652
<i>Olivari</i> . Sul peso molecolare del selenio in soluzione (pres. <i>Id.</i> ) (*)	654
<i>Colacicchi</i> . Sopra una nuova trasposizione pirogenica nel gruppo del pirrolo, e sulla relativa stabilità al calore dei derivati isomeri (pres. <i>Id.</i> )	657
<i>Alessandri</i> . Il diacetilfurazano (pres. dal Socio <i>Angeli</i> )	659
<i>Amadori</i> . Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati a bassa e ad alta temperatura (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> )	667
<i>Quercigh</i> . Il sistema ternario $Sb + As + I$ (pres. dal Corrisp. <i>Piutti</i> ) (*)	673

(\*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

Abbonamento postale.

Publicazione bimensile.

Roma 1° giugno 1912.

N. 11.

# ATTI

DELLA

## REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

### RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 1° giugno 1912.*

Volume XXI. — Fascicolo 11°

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRITÀ DEL CAVAL. SABBIOCCI

1912

## 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 stranieri, 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 stranieri presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli stranieri; 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 stranieri, 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 stranieri. 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 1° giugno 1912.*

P. BLASERNA Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Sulla chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali e dei nuclei delle equazioni integrali.* Nota del Corrispondente G. LAURICELLA.

Nella presente Nota mi propongo di dimostrare che per ogni sistema  $\Phi$  non chiuso di funzioni ortogonali esiste un sistema  $\Psi$  (che diremo *complementare*) finito od infinito e numerabile di funzioni ortogonali, il quale, associato al sistema  $\Phi$ , forma un sistema  $\Omega = \Phi + \Psi$  di funzioni ortogonali chiuso; di dimostrare ancora l'unicità, intesa in un certo senso, del sistema complementare  $\Psi$ ; e di dare un metodo per realizzare in ogni caso questo sistema. Dalle considerazioni che avrò occasione di fare nella discussione di tale metodo, seguirà in modo del tutto immediato la condizione necessaria e sufficiente affinché un sistema di funzioni ortogonali sia chiuso. Questa condizione richiede, come sarà dimostrato, il *minimum* di condizioni; e potrebbe servire a dedurre in altro modo gli importanti risultati contenuti nella recente Memoria del sig. Stekloff: *Sur la théorie de fermeture des systèmes de fonctions orthogonales dépendant d'un nombre quelconque de variables* (<sup>1</sup>).

Infine applicherò la teoria svolta allo studio della chiusura dei nuclei delle equazioni integrali di 1<sup>a</sup> specie.

(<sup>1</sup>) Mémoires de l'académie impériale des sciences de St.-Pétersbourg, VIII série, vol. XXX, n. 4, année 1911.

Per semplicità di notazioni parlerò sempre di funzioni ortogonali di una sola variabile indipendente; ma nessuna modificazione speciale si richiede nel caso di funzioni ortogonali di più variabili indipendenti; sicchè i risultati qui ottenuti valgono senz'altro qualunque sia il numero di queste variabili. Per la medesima ragione considererò solamente nuclei contenenti, in ciascuno dei due gruppi di variabili, una sola variabile indipendente; ma i ragionamenti ed i risultati valgono senza modificazione alcuna, qualunque sia il numero delle variabili contenute in ciascuno dei due gruppi.

È superfluo che io qui insista sull'ufficio che i risultati di questa Nota possono avere nello sviluppo delle funzioni in serie di funzioni ortogonali <sup>(1)</sup> e nella risoluzione delle equazioni integrali di 1<sup>a</sup> specie <sup>(2)</sup>.

ESISTENZA DI UN SISTEMA COMPLEMENTARE.

1. Sia

$$\Phi = \varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots,$$

un sistema finito od infinito di funzioni ortogonali, definite in un certo campo  $\overline{ab}$ , ed integrabili in questo campo nel senso di Lebesgue insieme ai loro quadrati ed ai loro prodotti due a due. Se questo sistema non è chiuso, vuol dire che esisterà almeno una funzione  $\theta_1(x)$ , che supporremo integrabile <sup>(3)</sup> insieme al suo quadrato, tale che

$$\int_a^b \varphi_i(x) \theta_1(x) dx = 0, \quad (i = 1, 2, \dots).$$

Si determini la costante  $c_1$  in modo che, posto:

$$\psi_1(x) = c_1 \theta_1(x),$$

risulti:

$$\int_a^b \{\psi_1(x)\}^2 dx = 1;$$

e si consideri il sistema di funzioni ortogonali:

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots \\ \psi_1(x). \end{array} \right\}$$

Se questo sistema non è chiuso, vuol dire che esisterà almeno una funzione  $\theta_2(x)$ , che supporremo integrabile insieme al suo quadrato, tale che

$$\int_a^b \psi_1(x) \theta_2(x) dx = 0, \quad \int_a^b \varphi_i(x) \theta_2(x) dx = 0, \quad (i = 1, 2, \dots).$$

<sup>(1)</sup> Ved. la mia Nota: *Sopra gli sviluppi in serie di funzioni ortogonali*. Rendiconti del Circ. mat. di Palermo, tomo XXIX, anno 1910, 1<sup>o</sup> sem.

<sup>(2)</sup> Ved. la mia Nota: *Sulla risoluzione dell'equazione integrale di 1<sup>a</sup> specie*. Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, ser. 5<sup>a</sup>, vol. XX, aprile 1911.

<sup>(3)</sup> Intenderemo sempre nel senso di Lebesgue.

Si determini la costante  $c_2$  in modo che, posto:

$$\psi_2(x) = c_2 \theta_2(x),$$

risulti:

$$\int_a^b \psi_2(x)^2 dx = 1;$$

e si consideri il sistema di funzioni ortogonali:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots \\ \psi_1(x), \psi_2(x). \end{array} \right.$$

Seguitando a ragionare nella stessa guisa o arriveremo ad un sistema finito di funzioni ortogonali:

$$\Psi = \psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x),$$

tale che il sistema ortogonale:

$$\Omega = \left\{ \begin{array}{l} \varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots \\ \psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x) \end{array} \right.$$

risulti chiuso, oppure si avrà un sistema  $\Psi$  infinito di funzioni ortogonali.

Ora, in virtù di un teorema di Schmidt (<sup>1</sup>), qualunque sistema di infinite funzioni ortogonali è numerabile, sicchè il sistema  $\Psi$  deve necessariamente essere numerabile; e perciò, indicate con  $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$  le funzioni che lo compongono, si avrà che il sistema di funzioni ortogonali:

$$(1) \quad \Omega = \left\{ \begin{array}{l} \varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots \\ \psi_1(x), \psi_2(x), \dots \end{array} \right.$$

deve risultare necessariamente chiuso. Riepilogando si ha quindi il seguente teorema: *ogni sistema non chiuso di funzioni ortogonali, può rendersi chiuso associando ad esso un sistema finito o infinito e numerabile di funzioni ortogonali e tali che il sistema totale, che ne risulta, oltre ad essere chiuso, sia anche ortogonale.*

#### TEOREMA DI UNICITÀ.

2. Vogliamo ora dimostrare che *il sistema  $\Psi$ , il quale associato al sistema  $\Phi$  lo rende chiuso, è unico.* Qui l'unicità deve intendersi nel senso

(<sup>1</sup>) *Sur la puissance des systèmes orthogonaux de fonctions continues.* Comptes rendus de l'Ac. de Sc. Paris, tom. CXLIII, 2<sup>o</sup> sem. 1906, pp. 955-957.

che qualunque altro sistema di funzioni  $\chi_1(x), \chi_2(x), \dots$ , il quale, associato al sistema  $\Phi$ , lo rende chiuso, è una combinazione lineare ed omogenea, intesa in un certo senso che sarà ora precisato, delle funzioni  $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$  del sistema  $\Psi$ .

Per dimostrare questo teorema basterà provare che qualunque funzione  $\chi(x)$ , integrabile insieme al suo quadrato nel campo  $\overline{ab}$ , la quale soddisfa alle equazioni:

$$(2) \quad \int_a^b \chi(x) \varphi_i(x) dx = 0, \quad (i = 1, 2, \dots)$$

si può sempre esprimere linearmente ed omogeneamente, nel senso che ora sarà spiegato, per mezzo delle  $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$

Precisamente noi dimostreremo che, posto:

$$a_j = \int_a^b \chi(x) \psi_j(x) dx,$$

si può sempre determinare una serie finita od infinita di numeri interi, positivi e crescenti  $n_1, n_2, \dots$  tali che sia:

$$(3) \quad \chi(x) = \sum_1^{n_1} a_j \psi_j(x) + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_j \psi_j(x) + \dots,$$

la serie al secondo membro essendo convergente uniformemente in generale in tutto il campo  $\overline{ab}$  nel senso di Weyl <sup>(1)</sup>.

A tal uopo si ponga <sup>(2)</sup>:

$$f_p(x) = \sum_1^p a_j \psi_j(x);$$

e si osservi che dalla nota disuguaglianza di Bessel:

$$0 \leq \int_a^b \left\{ \chi(x) - \sum_1^m a_j \psi_j(x) \right\}^2 dx = \int_a^b \chi(x)^2 dx - \sum_1^m a_j^2,$$

risulta la convergenza della serie  $\sum_1^{\infty} a_j^2$ , in virtù della quale sarà per qual-

<sup>(1)</sup> Ueber die Konvergenz von Reihen, die nach Orthogonalfunctionen fortschreiten. Math. Annalen, Bd. LXVII, 1909; cfr. Plancherel, Contribution à l'étude de la représentation d'une fonction, ecc. Rendic. del Circolo Mat. di Palermo, tomo XXX; e G. Lauricella, Sulla risoluzione dell'equazione integrale di 1<sup>a</sup> specie. Rend. della R. Acc. dei Lincei, ser. 5<sup>a</sup>, vol. XX, anno 1911, 1<sup>o</sup> semestre.

<sup>(2)</sup> Cfr. Lauricella, Sopra i nuclei reiterati, § 2, Rend. della R. Acc. dei Lincei, ser. 5<sup>a</sup>, vol. XX, anno 1911, 1<sup>o</sup> semestre.

siasi valore intero e positivo di  $q$ :

$$\begin{aligned} \lim_{p \rightarrow \infty} \int_a^b \{f_{p+q}(x) - f_p(x)\}^2 dx &= \\ &= \lim_{p \rightarrow \infty} \int_a^b \left\{ \sum_{j=p+1}^{p+q} a_j \psi_j(x) \right\}^2 dx = \lim_{p \rightarrow \infty} \sum_{j=p+1}^{p+q} a_j^2 = 0. \end{aligned}$$

Questa ci dice che il sistema delle funzioni  $f_p(x)$  è *convergente in media*; ed allora dal teorema di Weyl si avrà che è possibile determinare una serie infinita di numeri interi, positivi e crescenti  $n_1, n_2, \dots$ , tali che la serie

$$(4) \quad \theta(x) = \sum_{j=1}^{n_1} a_j \psi_j(x) + \sum_{j=n_1+1}^{n_2} a_j \psi_j(x) + \dots$$

converga uniformemente in generale in tutto il campo  $\overline{ab}$  verso una certa funzione  $\theta(x)$  sommabile nel campo  $\overline{ab}$  insieme al suo quadrato.

Notiamo che si ha:

$$\int_a^b \theta(x) \psi_j(x) dx = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_a^b f_{n_t}(x) \psi_j(x) dx = a_j;$$

e per conseguenza:

$$(5) \quad \int_a^b \{\chi(x) - \theta(x)\} \psi_j(x) dx = 0, \quad (j = 1, 2, \dots).$$

Notiamo ancora che, integrando per serie, come qui è pur lecito di fare, si ottiene, in virtù della ortogonalità del sistema (1):

$$\begin{aligned} \int_a^b \theta(x) \varphi_i(x) dx &= \sum_{j=1}^{n_1} a_j \int_a^b \psi_j(x) \varphi_i(x) dx + \\ &+ \sum_{j=n_1+1}^{n_2} a_j \int_a^b \psi_j(x) \varphi_i(x) dx + \dots = 0; \end{aligned}$$

sicchè avremo, in virtù della (2),

$$\int_a^b \{\chi(x) - \theta(x)\} \varphi_i(x) dx = 0.$$

Questa e la (5) ci danno, rammentando che il sistema (1) delle  $\varphi_i(x)$  e delle  $\psi_j(x)$  è chiuso,

$$\chi(x) - \theta(x) = 0$$

in tutto il campo  $\overline{ab}$ , eccettuati al più i punti di un insieme di misura nulla. Di qui, avuto riguardo alla (4), si ricava la (3), appunto come volevamo dimostrare.

È evidente che le considerazioni precedenti si semplificano notevolmente nel caso in cui il sistema  $\Psi$  di funzioni  $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$  sia finito.

#### COSTRUZIONE DEL SISTEMA COMPLEMENTARE.

3. Vediamo ora in qual modo, dato un sistema  $\Phi$  non chiuso di funzioni ortogonali si possa realizzare ogni volta un sistema  $\Psi$  di funzioni ortogonali, che diremo *complementare*, il quale, associato al sistema  $\Phi$ , dia luogo ad un sistema  $\Omega = \Phi + \Psi$  ortogonale e chiuso.

Si consideri un qualsiasi sistema chiuso H di funzioni ortogonali, integrabili insieme ai loro quadrati e ai loro prodotti due a due (1):

$$(6) \quad H = \chi_1(x), \chi_2(x), \dots$$

Poichè la funzione  $\chi_1(x)$ , come tutte le altre del sistema H, è integrabile insieme al suo quadrato, posto:

$$a_{1j} = \int_a^b \chi_1(x) \varphi_j(x) dx,$$

risulterà, come al § precedente, che si può determinare, in virtù del teorema di Weyl, una serie infinita di numeri interi, positivi e crescenti  $n_1, n_2, \dots$ , tali che la serie:

$$\sum_1^{n_1} a_{1j} \varphi_j(x) + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_{1j} \varphi_j(x) + \dots$$

sia convergente uniformemente in generale nel campo  $\overline{ab}$ . Allora, indicata con  $c_1$  una costante indeterminata, avremo che l'espressione:

$$\psi_1(x) = c_1 \left[ \chi_1(x) - \left\{ \sum_1^{n_1} a_{1j} \varphi_j(x) + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_{1j} \varphi_j(x) + \dots \right\} \right]$$

risulterà integrabile insieme al suo quadrato nel campo  $\overline{ab}$ , e la serie al

(1) Ad esempio, si potrebbe prendere la serie ( $a=0, b=1$ ):

$1, \cos 2\pi x, \sin 2\pi x, \dots, \cos 2n\pi x, \sin 2n\pi x, \dots$

secondo membro sarà pure integrabile termine a termine; per cui si potrà scrivere:

$$\int_a^b \psi_1(x) \varphi_i(x) dx = c_1 \int_a^b \chi_1(x) \varphi_i(x) dx +$$

$$- c_1 \left\{ \sum_1^{n_1} a_{1j} \int_a^b \varphi_j(x) \varphi_i(x) dx + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_{1j} \int_a^b \varphi_j(x) \varphi_i(x) dx + \dots \right\}$$

$$= 0, \quad (i = 1, 2, \dots);$$

e se si determina la costante  $c_1$  in modo che sia

$$\int_a^b \{\psi_1(x)\}^2 dx = 1,$$

avremo una prima funzione della serie complementare cercata, a meno che in tutto il campo  $\overline{ab}$  (i punti di un insieme di misura nulla al più esclusi) non sia identicamente:

$$\chi_1(x) = \sum_1^{n_1} a_{1j} \varphi_j(x) + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_{1j} \varphi_j(x) + \dots$$

Nel caso che ciò avvenga, si operi sulla funzione  $\chi_2(x)$ , appunto come si è operato sulla  $\chi_1(x)$ ; e così si seguiti ad operare, se occorre, sulla  $\chi_3(x)$ , sulla  $\chi_4(x)$ , ... Con questo procedimento deve necessariamente ottenersi una prima funzione  $\psi_1(x)$ . Infatti nel caso contrario, posto:

$$a_{ij} = \int_a^b \chi_i(x) \varphi_j(x) dx,$$

si dovrebbe avere per  $i$  numero intero qualsiasi (1):

$$(I) \quad \chi_i(x) = \sum_1^{n_1} a_{ij} \varphi_j(x) + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_{ij} \varphi_j(x) + \dots;$$

ed allora, poichè il sistema  $\Phi$  non è chiuso, indicando con  $f(x)$  una soluzione effettiva delle infinite equazioni:

$$\int_a^b f(x) \varphi_j(x) dx = 0, \quad (j = 1, 2, \dots),$$

(1) S'intende che i numeri  $n_1, n_2, \dots$  potranno variare al variare di  $i$ .

risulterebbe per  $i$  qualsiasi, integrando per serie,

$$\int_a^b f(x) \chi_i(x) dx = 0.$$

Ciò che è in contraddizione con l'ipotesi che il sistema  $H$  delle funzioni ortogonali (6) sia chiuso.

Ottenuta una prima funzione  $\psi_1(x)$ , la si associi al sistema dato  $\Phi$ ; e se il nuovo sistema, così ottenuto, non è chiuso, si operi con esso sul solito sistema  $H$  (1), appunto come si è già operato su di esso col sistema dato  $\Phi$ .

Procedendo sempre nella stessa maniera, o si otterrà un sistema finito  $\Psi$  di funzioni  $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x)$ , il quale associato al sistema dato  $\Phi$  lo rende chiuso, oppure si otterrà un sistema infinito numerabile  $\Psi$  di funzioni  $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$ , che associato al sistema dato  $\Phi$  darà luogo ad un sistema  $\Omega = \Phi + \Psi$  ortogonale, il quale pure sarà chiuso, come risulta ripetendo il ragionamento precedente ai sistemi  $H$  ed  $\Omega$  (2).

#### CONDIZIONE NECESSARIA E SUFFICIENTE PER LA CHIUSURA.

4. Dalle considerazioni del § precedente risulta ovviamente il seguente teorema: *condizione necessaria e sufficiente affinché un sistema  $\Phi$  di funzioni ortogonali sia chiuso è che per tutte le funzioni  $\chi_i(x)$ , di un solo sistema chiuso qualsiasi  $H$  di funzioni ortogonali, valga uno sviluppo della forma (7).*

Infatti se il sistema  $\Phi$  è chiuso, le espressioni:

$$\psi_i(x) = c_i \left[ \chi_i(x) - \left\{ \sum_1^{n_1} a_{ij} \varphi_j(x) + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_{ij} \varphi_j(x) \right\} \right]$$

devono per qualsiasi valore di  $i$  essere uguale allo zero in tutto il campo  $\overline{ab}$  (esclusi al più i punti di un insieme di misura nulla); mentre d'altra parte se la (7) ha luogo qualunque sia il valore di  $i$ , il procedimento del § precedente non ci dà alcuna funzione  $\psi_i(x)$  per il sistema complementare  $\Psi$ , e perciò il sistema  $\Phi$  deve essere necessariamente chiuso.

(1) Naturalmente è inutile operare sulle funzioni  $\chi_1(x), \chi_2(x), \dots$ , che già sono state adoperate nell'operazione precedente per ottenere la  $\psi_1(x)$ .

(2) Da tutto ciò risulta nuovamente dimostrato il teorema del § 1.



Valendosi della nozione di *equazione di chiusura*, introdotta dallo Stekloff <sup>(1)</sup>, il precedente teorema può mettersi sotto l'altra forma seguente: *condizione necessaria e sufficiente affinché un sistema  $\Phi$  di funzioni ortogonali sia chiuso, è che l'equazione di chiusura relativa al sistema  $\Phi$  sia soddisfatta da tutte le funzioni di un solo sistema chiuso qualsiasi H di funzioni ortogonali.*

5. Vogliamo ora dimostrare che la precedente condizione necessaria e sufficiente richiede il *minimum* di condizioni affinché un qualsiasi sistema  $\Phi$  sia chiuso; e precisamente vogliamo dimostrare che *le condizioni enunciate per le  $\chi_i(x)$  del sistema H, affinché un sistema  $\Phi$  sia chiuso, sono indipendenti tra di loro.* Naturalmente basterà verificare questa proposizione per un particolare sistema  $\Phi$ , ad esempio per il sistema

$$\varphi_1(x) = \chi_1(x), \varphi_2(x) = \chi_2(x), \dots, \varphi_{l-1}(x) = \chi_{l-1}(x),$$

$$\varphi_l(x) = \chi_{l+1}(x), \varphi_{l+1}(x) = \chi_{l+2}(x), \dots,$$

cioè per il sistema  $\Phi$  che si ottiene dal sistema H togliendovi la funzione  $\chi_l(x)$ .

Ora relativamente a questo sistema  $\Phi$  si ha, se  $i < l$ ,

$$a_{ij} = \int_a^b \chi_i(x) \varphi_j(x) dx = \begin{cases} 0 & \text{per } j \neq i, \\ 1 & \text{per } j = i, \end{cases}$$

se  $i > l$ ,

$$a_{ij} = \int_a^b \chi_i(x) \varphi_j(x) dx = \begin{cases} 0 & \text{per } j \neq i-1, \\ 1 & \text{per } j = i-1; \end{cases}$$

mentre se  $i = l$  si ha:

$$a_{ij} = \int_a^b \chi_l(x) \varphi_j(x) dx = 0 \quad (j = 1, 2, \dots).$$

Quindi, limitandoci per esempio alla seconda forma del teorema, si ha che l'equazione di chiusura:

$$\int_a^b \{\chi_i(x)\}^2 dx = \sum_j a_{ij}^2$$

mentre è verificata per le  $\chi_i(x)$  del sistema H con indice  $i$  diverso da  $l$ , non è verificata per la funzione  $\chi_l(x)$ ; e ciò dimostra appunto l'enunciata indipendenza.

<sup>(1)</sup> Loc. cit., pag. 3.

SISTEMA COMPLETO  
DI SOLUZIONI DELL'EQUAZIONE DI CHIUSURA DEI NUCLEI.

6. La teoria di Schmidt c'insegna <sup>(1)</sup> che, dato un nucleo qualsiasi  $K(x, y)$  integrabile insieme al suo quadrato nel proprio campo di variabilità, sono determinati due sistemi di funzioni ortogonali:

$$\Phi = \varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots$$

$$F = f_1(y), f_2(y), \dots$$

ed una corrispondente serie di costanti

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots,$$

tali che, indicato con  $\overline{cd}$  il campo di variabilità della  $y$ , si ha:

$$f_i(y) = \lambda_i \int_a^b K(x, y) \varphi_i(x) dx \quad , \quad \varphi_i(x) = \lambda_i \int_c^d K(x, y) f_i(y) dy.$$

Essa c'insegna ancora che se  $\theta(x)$  soddisfa all'equazione:

$$\int_a^b K(x, y) \theta(x) dx = 0,$$

che chiameremo *equazione di chiusura del nucleo  $K(x, y)$  rispetto al gruppo  $x$* , si avrà:

$$\int_a^b \theta(x) \varphi_i(x) dx = 0, \quad (i = 1, 2, \dots);$$

e viceversa. Similmente se  $h(y)$  soddisfa all'*equazione di chiusura del nucleo  $K(x, y)$  rispetto al gruppo  $y$* :

$$\int_c^d K(x, y) h(y) dy = 0,$$

si avrà:

$$\int_c^d h(y) f_i(y) dy = 0, \quad (i = 1, 2, \dots);$$

e viceversa.

<sup>(1)</sup> Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen, § 16, Math. Annalen, Band LXIII, Heft 4.

Ciò premesso, i teoremi dei §§ 1 e 2 ci danno: *se il nucleo  $K(x, y)$  non è chiuso rispetto al gruppo  $x$  (o al gruppo  $y$ ), esiste un sistema  $\Psi$  finito od infinito e numerabile di funzioni ortogonali, le quali soddisfano alla equazione di chiusura di questo nucleo rispetto al gruppo  $x$  (o al gruppo  $y$ ) e sono tali che qualunque altra soluzione dell'equazione di chiusura si può esprimere linearmente ed omogeneamente (nel senso spiegato al § 2) per mezzo delle funzioni del sistema  $\Psi$ .*

Il sistema  $\Psi$  sarà detto *sistema completo di soluzioni* dell'equazione di chiusura del nucleo  $K(x, y)$  rispetto al gruppo  $x$  (o al gruppo  $y$ ).

Il metodo, indicato al § 3 per la costruzione dei sistemi complementari, vale naturalmente per la costruzione dei sistemi completi di soluzioni dell'equazione di chiusura del nucleo  $K(x, y)$ , tanto rispetto al gruppo  $x$ , quanto rispetto al gruppo  $y$ .

Chimica-fisica. — *Per la storia della spettrochimica.* Nota del Socio R. NASINI.

È stata pubblicata nell'aprile nei Rendiconti della Società chimica tedesca <sup>(1)</sup> la bella necrologia del prof. J. W. Brühl scritta dal prof. K. Auwers. In essa il prof. Auwers, in modo veramente imparziale e obiettivo, mette in evidenza i servizi resi alla scienza, e specialmente alla chimica ottica, dal prof. Brühl. Il prof. Brühl fu senza dubbio un instancabile lavoratore, al quale dobbiamo un estesissimo materiale di osservazioni fatte e raccolte con grandissima precisione e con immensa cura. Nei diversi campi della chimica fisica, specialmente in quello della spettrochimica, i suoi lavori hanno portato contributi veramente validi ed il nome del Brühl resta onorevolmente legato non solo alla grande messe di osservazioni e misure da lui fatte, ma anche ad alcuni concetti fondamentali e a profonde considerazioni di larga portata nei riguardi delle relazioni tra il potere rifrangente e la costituzione chimica dei composti organici.

L'Auwers parlando dei lavori del Brühl si è dovuto occupare anche dei miei ed in questo riguardo mi sembra che egli non sempre sia stato nel vero; e così per l'interesse della storia della spettrochimica mi credo in dovere di insistere sopra alcuni punti. Non è la prima volta che lo faccio, ma sembra che sia necessario di farlo ancora, giacchè, specialmente per parte degli uomini di scienza tedeschi, anche quando si occupano proprio della storia dell'argomento, si cade in veri errori di fatto.

L'Auwers parlando delle obiezioni da me fatte al Brühl circa la generalizzazione delle sue prime leggi, riconosce che esse obiezioni erano serie

<sup>(1)</sup> K. Auwers, Julius Wilhelm Brühl, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 44, 3757.

perchè si fondavano sul fatto indiscutibile che le regole del Brühl per i derivati naftalici non erano applicabili, e prosegue poi « Den Schluss von Nasini, dass es demnach stark zu bezweifeln sei, ob die Molrefraktion überhaupt ein Hilfsmittel für Konstitutionsbestimmung sei, kann Brühl in überzeugender Weise als ungerechtfertigte Verallgemeinerung kennzeichnen, aber eine befriedigende Erklärung für jene Ausnahmen von seinen Regeln vermag er zunächst nicht zu geben ». Ora questo lo disse più volte a quei tempi il Brühl, il quale affermava anzi che io voleva discreditare tutto il campo delle indagini sul potere rifrangente. Ma l'accusa era veramente strana dal momento che per molti e molti anni io mi occupai quasi esclusivamente del potere rifrangente, stabilendo anzi alcune regole che sono state delle più fruttuose in questo campo di ricerche. La differenza tra me e il Brühl stava in questo: che io era molto più *costitutivo*, ed egli allora molto più *additivo*: e l'avvenire era dei costitutivi, come poi diventò in modo così eminente il Brühl!

Come pure l'Auwers, dopo aver detto che il Brühl da principio credette la dispersione un'influenza nociva, di cui non si poteva tener conto e di cui bisognava liberarsi, aggiunge che egli studiò poi le formule di dispersione arrivando alla conclusione che nessuna poteva dare un valore indipendente dalla lunghezza d'onda e che quindi tutte erano da rigettarsi. Or bene a questa conseguenza giunse il Brühl nel 1886 <sup>(1)</sup>. io invece vi era giunto sino dal 1884 affermando che non si poteva in nessun modo adottare la costante A della formula del Cauchy, così cara al Brühl nei suoi primi lavori <sup>(2)</sup>. Sembra inoltre che l'Auwers creda che il Landolt ed io fossimo contrarii alla formula in  $n^2$ : invece sta il fatto che io per il primo l'usai nei miei lavori sui composti dello zolfo comparsi nel 1882 e che poi l'ho sempre usata insieme coll'altra: solamente, tanto il Landolt che io, abbiamo sostenuto — e lo sostengo anche adesso — che le due formule, quella in  $n$  e quella in  $n^2$  conducono sempre su per giù agli stessi risultati.

Riguardo alla dispersione l'Auwers riconosce che io aveva ragione nel mettere in evidenza la sua grande importanza e torto il Brühl che per molto tempo sostenne, come se fosse un assioma, la seguente tesi:

« La dispersione non sta in nessun rapporto nè col potere rifrangente delle sostanze nè colla loro costituzione chimica » <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> J. W. Brühl, *Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln*. Liebig's Annalen Bd., 236, 233, 1886.

<sup>(2)</sup> R. Nasini, *Sulle costanti di rifrazione*. Atti R. Acc. Lincei, Memorie della Classe di sc. fis. ecc., 3<sup>a</sup>, XIX, 1884.

<sup>(3)</sup> J. W. Brühl, *Untersuchungen über die Molekularrefraction organischer flüssiger Körpern von grossem Farbenzerstreuungsvermögen*. Liebig's Annalen, Bd. 235, 1, 1886 (la frase citata si trova a pag. 104).

Relativamente alla misura della dispersione, che secondo l'Auwers è stata introdotta nella scienza del Brühl, veramente l'espressione adottata dal Brühl è quella stessa di cui si servì il Gladstone nei suoi lavori, salvo che quest'ultima si riferiva alla formula in  $n$  e l'altra alla formula in  $n^2$ . E il Gladstone aveva già calcolato anche le dispersioni atomiche degli elementi. Non c'è poi dubbio che il Brühl, riconosciuto il suo errore, mostrò in modo mirabile e con larghissimo materiale sperimentale quante importanti e quante utili conclusioni si potevano dedurre dal potere dispersivo dei composti organici.

Ma un altro punto — il più importante — mi preme di mettere in evidenza. Scrive l'Auwers: « *Endlich sei noch des optischen Einflusses der Konjugation gedacht, auf den Brühl zwar nicht zuerst, aber am nachdrücklichster und bestimmtesten hingewiesen hat. Geahnt wurde er schon von Gladstone, doch nicht richtig erkannt. Dies est vielmehr das Verdienst Egkman's* » il quale « *feststellte, dass regelmässige die Substanzen in denen die Doppelbindung in der Seitkette dem Benzolkern benachbart ist, durch höhere Refraktion und Dispersion ausgezeichnet sind* ».

Or bene la supposizione vaga e indeterminata del Gladstone fui proprio io che la sottoposi ad una rigorosa prova sperimentale, che fu un vero *experimentum crucis*: esaminai composti isomeri, alcuni preparati appositamente da me per la prima volta, negli uni dei quali la catena laterale non satura era unita al nucleo benzolico per un atomo di carbonio non saturo, negli altri per un atomo di carbonio saturo e stabili, prendendo in considerazione anche i derivati naftalici, che da tutti questi fatti si poteva concludere « *che l'unione di una catena non satura al nucleo del benzolo fa aumentare notevolmente la rifrazione e la dispersione quando tale unione avviene per l'atomo di carbonio non saturo; quando invece il gruppo laterale si salda al fenile per un atomo saturo non si nota aumento alcuno: la rifrazione del composto è la somma della rifrazione dei componenti* ». Questo io dimostrai nel 1885 <sup>(1)</sup> e l'Eykman, che sembra ignorasse completamente i miei lavori, pubblicò la sua Memoria nel 1889 <sup>(2)</sup> e non fece che applicare estesamente e ad interessanti composti quanto io aveva stabilito. Ma sebbene le cose sieno tanto evidenti, pure tutti coloro che in genere si occupano di spettrochimica ed anche quelli che ne fanno la storia in Germania, hanno sempre detto e seguitano a dire come dice il prof. Auwers <sup>(3)</sup>; il che vuol dire che tutti si sono abbeverati e si abbeve-

<sup>(1)</sup> R. Nasini, *Sul valore più elevato della rifrazione atomica del carbonio*. Rend. Acc. Lincei, serie 4<sup>a</sup>, vol. I, anno 1885.

<sup>(2)</sup> Berl. Ber., 22, 2736, a. 1889.

<sup>(3)</sup> Vedi p. es., Rimbach, *Ueber die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischen Zusammensetzung der Körpern* (nel trattato del prof. Landolt), e la mia Nota *A proposito di un recente trattato*, ecc. Atti R. Istit. Veneto, tom. 59, p. 2<sup>a</sup>, 211, 1899.

rano ad una sola e medesima fonte. Un tempo si rimproveravano gli scienziati francesi di non conoscere che la letteratura dei lavori francesi: sembra che adesso questo rimprovero possa indirizzarsi agli uomini di scienza tedeschi. È in fondo poco male: ma non è troppo chiedere a chi vuol fare la storia di un argomento che prima di scriverla studi i diversi lavori che ad esso si riferiscono! E sì che dei miei lavori furono fatti estesi sunti in tedesco!

Il Brühl si mostrò da prima contrario a quel mio modo di vedere e disse che io voleva render conto dell'alto potere rifrangente e dispersivo dei derivati naftalici, dell'antolo ecc. ecc., con *ipotesi strane e contorte*: poi, comparsi i lavori dell'Eykman, che erano di natura puramente confermativa, della mia spiegazione divenne uno dei più caldi fautori; solamente che la attribuì sempre all'Eykman, sebbene sapesse che era mia dal momento che come mia l'aveva combattuta! Ed è così che l'Auwers attribuisce anche al Brühl l'esplicazione dell'alto potere rifrangente e dispersivo della naftalina coll'esaltamento prodotto dall'unione dei gruppi fenilici. E riguardo pure all'esaltamento debbo ancora una volta mettere in evidenza che questo concetto sono proprio io che l'ho introdotto nella scienza e precisamente a proposito del solfocianato di fenile e dei derivati benzolici a catena laterale non satura, di quelli naftalici ecc. Così io insieme con A. Scala ci esprimevamo nel 1886.

*« In questa combinazione (solfocianato di fenile) l'unione del gruppo  $S = E = N$  dotato di forte potere rifrangente produce, diremo così, un esaltamento della rifrangibilità: questo fenomeno è assai analogo all'altro, messo in rilievo da uno di noi, dell'aumento di rifrazione quando al gruppo benzolico si unisce una catena laterale non satura e per un atomo di carbonio non saturo »* <sup>(1)</sup>. E su questo io insisteva nel 1886, tre anni prima cioè che l'Eykman pubblicasse i suoi lavori. Anche la parola *« esaltamento »* tradotta in tedesco è rimasta nella scienza, del che io sono veramente lieto <sup>(2)</sup>.

Come anche fui io il primo che misi in evidenza che nei nuclei eterociclici l'elemento estraneo produce una *depressione* del potere rifrangente e dispersivo, importante a notarsi adesso che su questa depressione si lavora e si specula, riproducendosi delle idee da me e dal Carrara già emesse sino dal 1894 <sup>(3)</sup>. Finalmente poi debbo aggiungere, giacchè siamo a discorrere

<sup>(1)</sup> R. Nasini e A. Scala, *Sulla rifrazione molecolare dei solfocianati, degli isosolfocianati e del tiofene*. Rend. R. Acc. Lincei, 1886, pag. 617 (seduta del 20 giugno 1886).

<sup>(2)</sup> Già mi occupai di questo argomento, a proposito di due Note del Brühl, *Die optische Wirkungen aneinander (konjugirter) ungesättigter Atomgruppen* (Berl. Ber. XL, 878 e 1153, 1907), nella mia Nota: *Azioni ottiche di gruppi atomici non saturi in immediata vicinanza*. Gazz. chim., 37, 2<sup>a</sup>. 1907

<sup>(3)</sup> R. Nasini e G. Carrara, *Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici*. Gazz. chim., 24, p. 1<sup>a</sup>, 256, a. 1894.

della storia della spettrochimica, che si deve alle indagini mie e dei miei allievi d'aver dimostrato come nell'idrogenazione dei nuclei condensati, l'entrata dei primi due atomi di idrogeno p. es. nel nucleo naftalico o antracenicico è sufficiente a fare sparire l'aumento del potere rifrangente dovuto alla presenza degli atomi di carbonio Gladstone-Nasini, o se vogliamo all'unione immediata di due gruppi fortemente rifrangenti e dispersivi. E mi propongo di esaminare alcuni dei lavori più recenti su questi argomenti in quanto han relazione colla costituzione dei nuclei condensati e di quelli eterociclici.

Chimica. — *Sulla presenza dell'uranio in rocce italiane. Graniti dell'isola di Montecristo e tufo radioattivo di Fiuggi* (1).  
Nota del Socio R. NASINI e di F. AGENO.

La pubblicazione dell'interessante Nota del prof. F. Millosevich: *Zeunerite ed altri minerali dell'isola di Montecristo* (2), ci spinge a far note alcune esperienze da noi eseguite già da varî anni e riguardanti la presenza dell'uranio in rocce italiane (3).

Minerali di uranio in Italia e, in genere, rocce contenenti uranio, sembrava non esistessero; o almeno non si trovava nessuna indicazione, sia nei trattati di mineralogia sia in alcuni lavori riassuntivi. Nondimeno, Matteo Spica, sino dal 1894, in una sua Memoria intitolata: *Intorno all'analisi di un minerale di molibdeno e sull'esistenza di un tetramolibdato ferreo* (4), analizzando alcuni minerali di molibdeno provenienti dalla regione metallifera di Stilo in Calabria, in una sostanza gialla di aspetto ceroso, asserisce di aver trovato il 50 % circa di uranio e il 30 % circa di molibdeno, da cui risulterebbe la composizione  $U_3O_3 \cdot 3MoO_3$ , ossia quella di un trimolibdato di uranio. Ma il prof. Panichi, nella sua Nota: *Molibdenite ed altri*

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

(2) Questi Rend., vol. XXI, 1, pag. 594. Seduta del 5 maggio 1912.

(3) Queste ricerche furono annunziate all'Accademia dei Lincei nella seduta del 7 novembre 1909 (Rend. Acc. Lincei, 1909, 2, pag. 312); ma la relativa Nota non venne mai pubblicata. Un cenno di esse si trova però nella Nota pubblicata da uno di noi (Nasini) con M. G. Levi, intitolata: *Sopra la radioattività di materiali italiani*, comparsa nella Gazzetta Chimica, anno XL, part. II, 1910. Viene detto in questa Nota, a proposito dei materiali esaminati: « quelli dell'isola di Montecristo ci vennero cortesemente inviati dall'Amministrazione della Casa Reale per ordine diretto di S. M. il Re. Essi presentavano speciale interesse per la presenza, intravveduta in materiali dell'isola stessa dal prof. G. Roster, di tracce di uranite, che, come è noto, è fosfato di uranio e di rame ». In nota a piè di pagina è poi detto: « Questo granito contiene rame e tracce di uranio; vedi a tale proposito: R. Nasini e F. Ageno, *Sulla presenza dell'uranio in rocce italiane* (Rend. Acc. Lincei, 1909).

(4) Gazz. chim., XXIV, 1, 1894, pag. 97.

*minerali di Bivongi e di Pazzano* <sup>(1)</sup>, riscontrò pure una sostanza analoga a quella descritta dallo Spica; però, esaminandone la radioattività, la trovò piccolissima, e poté stabilire che non si tratta certo di un composto di uranio. Ma poichè assoluta sicurezza non vi è che lo Spica e il Panichi abbiano avuto tra le mani l'identica sostanza, così altri studî sui minerali di quell'importante regione sarebbero certo desiderabili.

Allorchè uno di noi (Nasini) cominciò i suoi studî per indagare se esistono in Italia rocce o minerali molto radioattivi da cui potesse ricavarsi il radio o altro elemento simile, si rivolse naturalmente a ricercare se vi erano rocce contenenti uranio e, da principio, proprio nulla fu trovato nella letteratura; confessiamo che sfuggì la Memoria dello Spica, giacchè, tanto dal titolo di essa, quanto dall'indice della Gazzetta, nulla appariva che si riferisse all'uranio. Invece si ebbe la fortuna — per puro caso — di esumere un lavoro di G. Roster, in cui si parla della presenza dell'uranio nei graniti dell'isola di Montecristo. Crediamo utile di riportare per intero questa breve Nota, pubblicata sino dal 1876 col titolo: *Note mineralogiche su l'isola d'Elba*, del dott. Giorgio Roster, parte 1<sup>a</sup>, 1875 <sup>(2)</sup>: « *Uranite*. Formula:  $U_2Ph_2O_8$ , «  $U_2H_2O_4$ ,  $CuH_2O_2$ .  $4H_2O$ . Sist. crist. dimetrico. Da un saggio di granito « dell'isola di Montecristo, che ebbi in dono dal sig. Foresi, fra cristalli di « ortose che spiccano sulle pareti di una piccola geode, si mostra un mine- « rale assai raro, nuovo affatto per le nostre isole dell'Arcipelago e forse « per l'Italia; voglio dire l'Uranite o fosfato cuprifero di uranio.

« Il minerale può riconoscersi anche al solo guardarlo, avendo l'appa- « renza caratteristica della specie a cui appartiene. Somigliantissimo agli « esemplari di Johanngeorgenstadt in Sassonia, è, come quello, cristallizzato. « I cristalli, piccoli e resi tabulari per il grande predominio delle basi, « sono dicroici, di splendore adamantino e di un vago color di mela, vol- « genti alcuni al giallo. Le lamine sono alquanto flessibili e assai facili a « sfaldarsi nella direzione della base.

« Nel tubo chiuso svolge acqua. Al cannello fonde annerendo e colora « in verde la fiamma. Con sale di fosforo, perla leggermente azzurrognola. « Sul carbone e con soda, tenuissimo globetto di rame. La soluzione con « ammoniaca dà precipitato fioccoso e giallastro, e, sotto l'azione tanto del- « l'acido solfidrico quanto del ferrocianuro di potassio e degli altri reagenti, « offre principalmente le proprietà dei sali di uranio e, in tenuissima misura, « anche quelle del rame: non però quelle della calce, che dovrebbero trovare « qualora si trattasse di calcouranite.

« Altre prove non ho potuto fare, causa la tenuità della materia; ma quelle « tentate parmi sieno sufficienti a non lasciar dubbio sulla vera natura del « minerale che ho scoperto nel granito di Montecristo ».

<sup>(1)</sup> Rend. Acc. Lincei, XX, 2, 1911, 654. Seduta del 3 dicembre 1911.

<sup>(2)</sup> Bollettino del R. Comitato geologico d'Italia, anno 1876, pag. 317.



È probabile che i cristalli esaminati dal prof. Millosevich sieno uguali o molto simili a quelli studiati dal Roster.

Avuta notizia della presenza di questo minerale uranifero, pensammo subito che nell'isola di Montecristo potessero trovarsi altri minerali più ricchi in uranio e che ci fosse la speranza di trovare anche minerali molto radioattivi: eventualmente pechblenda, autunite ed altri adatti per la estrazione del radio. E subito fu fatta domanda a S. M. il Re perchè volesse permetterci l'accesso nell'isola, e, intanto si compiacesse di far mettere a nostra disposizione alcuni dei minerali dell'isola stessa. S. M. il Re accolse benevolmente l'una e l'altra domanda, del che fummo e siamo a Lui profondamente grati e subito dalla Amministrazione della Real Casa ci fu inviata una ricca raccolta delle più importanti rocce di Montecristo, che furono immediatamente esaminate dal punto di vista della loro radioattività. Veramente, questa — contro le nostre speranze — non fu trovata molto grande, bensì dello stesso ordine di quella di altre rocce di analoga natura o di natura diversa: maggiore radioattività, ad es., presentano le trachiti e i tufi del M. Amata, e molte rocce vulcaniche dei Monti Cimini. Riportiamo qui i risultati delle nostre ricerche, già riferiti nella sopra citata Nota di R. Nisini e M. G. Levi. Le misure furono eseguite con un elettroscopio a campana di Elster e Geitel avente una capacità elettrica di cm. 14,5. Per ogni prodotto viene data la dispersione in volt-ora prodotta nell'apparecchio da 125 gr. di sostanza polverizzata e secca, ed inoltre i valori, in ampères, delle intensità della corrente di saturazione provocata nell'apparecchio stesso:

	Volt-ora	Ampères
Granito di Montecristo rossastro . . . .	15	67 $\times 10^{-15}$
” con tracce di sostanze verdastre. .	10.5	47 $\times 10^{-15}$
” a struttura porfirica . . . . .	7.6	34 $\times 10^{-15}$
” a struttura compatta . . . . .	1.0	4.4 $\times 10^{-15}$
” metamorfico per contatto . . . .	12.9	57.7 $\times 10^{-15}$

È nel granito a struttura porfirica che apparivano, o almeno apparivano meglio, le macchie verdognole della mica di uranio. Cercammo di accumulare il materiale che ci pareva più adatto, lo portammo in soluzione con acido cloridrico concentrato, e dal precipitato del terzo gruppo ricercammo l'uranio, servendoci di vari metodi e principalmente di quello consigliato anche dallo Spica, facendo cioè digerire con carbonato ammonico e ricercando poi l'uranio con acqua ossigenata e con ferrocianuro potassico. Avemmo sempre risultati positivi, come li avemmo anche positivi attaccando circa due chilogrammi di roccia. Restava quindi accertata la presenza dell'uranio nei graniti di Montecristo.

Data però la piccola radioattività delle rocce, e l'esiguo contenuto in uranio dovuto a disseminazioni della mica uranifera, non credemmo utile di pro-

seguire ulteriormente questi studî nè di recarci a fare esplorazioni sul posto. A tutto ciò devesi aggiungere anche il fatto che uno di noi, avendo lasciato l'Università di Padova per quella di Pisa, dovette interrompere parecchi dei lavori in corso. Non escludiamo che altri minerali a più grande contenuto in uranio — e anche, eventualmente, radiiferi — possano trovarsi nelle rocce di Montecristo, come lo suppone anche il Millosevich: e per quanto le esperienze da noi fatte non sieno molto incoraggianti, pure qualche saggio più esteso, e su rocce scavate a maggior profondità, sarebbe desiderabile.

Accertammo poi la presenza dell'uranio nel tufo radioattivo dal quale scaturisce la celebre acqua di Fiuggi, nel quale tufo sono pure contenuti rame, titanio, vanadio, bario, acido fosforico. Questo tufo è molto radioattivo; è, senza dubbio, tra le rocce comuni, la più radioattiva conosciuta in Italia. I risultati di queste indagini furono già pubblicati nella Nota di R. Nasini e M. G. Levi: *Studio chimico-fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna* (1).

Chimica. — *Analisi di una molibdenite di Calabria*. Nota del Socio R. NASINI e del prof. ENRICO BASCHIERI.

La molibdenite in Italia è stata trovata solo in pochi luoghi.

Il Jervis (2), senza dire di dove ha tratto le informazioni, la cita in provincia di Torino, a Courmayeur (2); a Traversella (2), in granuli nella sienite; a Drusacco (2), associata alla calcopirite; in provincia di Novara a Quittengo (2), associata alla pirite in ganga di quarzo; in provincia di Sondrio (2), in scagliette o laminette minute, affatto insignificanti, nel granito al Bolladore presso Sondalo; in provincia di Cagliari (3) ad Assemini (3), rarissima; a Villaputzu, associata al quarzo (3). In Piemonte la molibdenite venne scoperta per la prima volta verso l'anno 1856 dall'illustre mineralogista Quintino Sella, a Macchetto (Vallone di Rialmosso, comune di Quittengo Biella) e presso Traversella.

Lo studio chimico della molibdenite del Biellese è stato fatto da A. Cossa (4) e, recentemente, anche dallo Zambonini (5).

(1) Gazz. chim. italiana, XXXVIII, 1, pag. , 1908.

(2) G. Jervis, *I tesori sotterranei dell'Italia*, vol. I, pag. 84, 123, 126, 133, 219. Torino, 1873.

(3) G. Servis, *I tesori sotterranei dell'Italia*, vol. II, pag. 36-180.

(4) *Sulla molibdenite del Biellese*. Atti Regia Accad. dei Lincei, Transunti, 1877 (3\*), 1, 206.

(5) I. Zambonini, *Ueber die Drusenminerale des Syenits der Gegend von Biella*. (Zeitschr. f. Krystallographie u. s. w. XL Band, 2 u 3 Heft). pag. 211. Leipzig, 1905.

In Toscana, questa specie fu menzionata da Giuseppe Giuli <sup>(1)</sup> nella miniera del Bottino presso Serravezza nelle Alpi Apuane; però il d'Achiardi <sup>(2)</sup> pone in dubbio la sua esistenza, inchinando piuttosto a credere essere il Giuli caduto in equivoco con la boulangerite compatta, che per il suo colore e per la sua particolare lucentezza somiglia molto alla molibdenite. La molibdenite è stata trovata inoltre al M. Somma, sempre associata alla galena <sup>(3)</sup>; alle Isole dei Ciclopi <sup>(4)</sup> nel basalto, molto rara, ed infine in Sardegna nel vallone Ospe, non lungi da Oliena <sup>(5)</sup>.

Della presenza di molibdenite presso Bivongi in Calabria dava notizia il Cortese nel 1894 <sup>(6)</sup>, e questa molibdenite fu analizzata da M. Spica <sup>(7)</sup>.

La molibdenite di Bivongi è stata recentissimamente studiata dal professore U. Panichi <sup>(8)</sup>.

Pure proveniente dalla Calabria e dalla stessa regione metallifera di Stilo è il campione da noi esaminato.

In esso la molibdenite è disseminata nel quarzo, associata ad ocria molibdica formatasi, secondo ogni probabilità, in seguito a decomposizione del solfuro di molibdeno. Si presenta sotto forma di laminette facilmente sfaldabili, di splendore metallico, colore bleu grigio; sulla carta lascia il caratteristico tratto verde-giallastro. Quasi tutti gli autori affermano <sup>(9)</sup> che la molibdenite, anche se ridotta in lamine molto sottili, riesce perfettamente opaca; solo il Knop <sup>(10)</sup> dice di aver notato in questo minerale la trasparenza verde porro, con cui sarebbe in rapporto la traccia verde-giallastra lasciata dal minerale sulla carta.

Noi abbiamo potuto con certezza osservare che le laminette, ridotte convenientemente sottili ed osservate al microscopio, appaiono realmente colorate in verde-porro; ed inoltre, a nicol incrociati ed a luce parallela, appaiono

<sup>(1)</sup> Giuseppe Giuli, *Staz. miner. Tosc.* 1842.

<sup>(2)</sup> A. d'Achiardi, *Mineralogia Toscana*, 2, 328. Pisa, 1873.

<sup>(3)</sup> G. Freda, *Breve cenno sulla composizione chimica e sulla giacitura della molibdenite ecc.*, del M. Somma. Rend. della R. Acc. delle Scienze Fis. e Matemat. di Napoli, fascicolo II, novembre 1883.

<sup>(4)</sup> A. Silvestri, *Sulla molibdenite delle Isole dei Ciclopi*. Boll. Acc. Gioenia di Scienze Naturali di Catania, fasc. XXXII, 19 marzo 1893.

<sup>(5)</sup> D. Lovisato, *Contributo alla mineralogia sarda*. Rend. Acc. Lincei, pag. 258, 4 aprile 1886, Roma.

<sup>(6)</sup> *Descrizione geologica della Calabria*, pubblicata a cura del R. Ufficio Geologico. Roma, 1895.

<sup>(7)</sup> M. Spica, *Intorno all'analisi di un minerale di molibdeno ecc.* Gazz. chimica, XXIV, 1, 1894, pag. 97.

<sup>(8)</sup> U. Panichi, *Molibdenite ecc.* Questi Rend., XX, 2, 654, dicembre 1911.

<sup>(9)</sup> Citiamo fra gli altri: Dana, *The System of Mineralogy*, pag. 41, New York, 1892; C. Hintze, *Handbuch der Mineralogie*, erster Band, Dritte Lieferung, pag. 410 e segg., Leipzig, 1899.

<sup>(10)</sup> Neues Jahrb., (1856), 46.

completamente estinte, e ciò d'accordo con la sfaldatura basale e con la cristallizzazione esagonale del minerale <sup>(1)</sup>.

Una determinazione del peso specifico eseguita col picnometro alla temperatura di 15° 8 C., dette il valore 4.62, che assai si avvicina a quello medio trovato dal Cossa <sup>(2)</sup> su quattro determinazioni: 4.70.

I caratteri chimici del minerale concordano con quelli generalmente ammessi per la molibdenite, e cioè: al cannello ferruminatorio è infusibile; colora la fiamma in giallo verde; anche per aggiunta di aria calda è infusibile, sia nella fiamma di ossidazione sia in quella di riduzione: tuttavia, con ossigeno, fonde, formando vapori-bianco giallastri ed un deposito cristallino bianco <sup>(3)</sup>. In un crogiuolo aperto dà vapori solforosi ed un sublimato giallo pallido di  $\text{MoO}_3$ ; anche sul carbone dà vapori solforosi, e lo ricopre di una polvere bianco-giallastra a caldo, bianca a freddo. Fondendo con nitrato potassico, si ha una viva reazione, con fenomeno luminoso; sciogliendo la massa fusa nell'acqua, si ha una soluzione incolore la quale, trattata con acido cloridrico e zinco, oppure con cloruro stannoso, diventa successivamente azzurra, verde e bruna. È pochissimo solubile in acido solforico concentrato e bollente o, in acido cloridrico; si scioglie invece bene nell'acqua regia e viene ossidato dall'acido nitrico, con formazione di  $\text{MoO}_3$ . In corrente di cloro si scompone completamente, con formazione di cristalli grigi di pentacloruro.

Oltre a queste reazioni, già note, abbiamo osservato che la molibdenite si scioglie in idrato potassico a caldo; ed inoltre che, facendo agire clorato potassico in soluzione su polvere di molibdenite a caldo <sup>(4)</sup>, la temperatura durante il riscaldamento rimane stazionaria circa a 87, ma non si avverte alcuna reazione sensibile. Filtrando, però, dopo alquanto tempo il liquido filtrato dà reazione manifesta di solfato con cloruro baritico. In solfuro sodico invece, a caldo, la molibdenite appare affatto insolubile, pur prolungando il riscaldamento per parecchie ore.

Il minerale, posto in soluzione di cloruro d'oro, si ricopre di uno strato di oro metallico, e ciò conformemente a quanto ha trovato il Cossa <sup>(5)</sup>. Invece non siamo riusciti ad osservare che esso si ricopra, sia pur lentamente, di rame in soluzione di solfato di rame, come riporta l'Hintze <sup>(6)</sup>.

<sup>(1)</sup> La cristallizzazione della molibdenite fu per un certo tempo dubbia, ed essa fu ritenuta esagonale o monoclina ed anche rombica; ma dopo gli studii di Kenngot (Uebers. miner. Forsch., 1855 — 105), quasi da tutti viene considerata esagonale.

<sup>(2)</sup> loco citato.

<sup>(3)</sup> G. Spezia, *Groth's Zeitschr.*, 14, 503.

<sup>(4)</sup> In modo simile a quanto ha fatto lo Spezia per la pirite. Vedi: *Azione chimica del clorato di potassio sulla pirite e sull'haerite*. Rendic. Acc. delle Sc. di Torino, volume XLIII, 5 aprile 1908.

<sup>(5)</sup> loco citato.

<sup>(6)</sup> *Handb ecc.*, pag. 411.

L'analisi qualitativa del minerale non rivelò in esso la presenza di altri elementi, oltre lo zolfo e il molibdeno.

Masataka Ogawa ha recentemente pubblicato due Note <sup>(1)</sup> su alcuni minerali del Giappone, reinite e molibdenite, nei quali avrebbe trovato la presenza di un nuovo elemento, il nipponio, cui competerebbe il peso atomico 100, cioè dell'elemento la cui esistenza e proprietà erano state prevedute dal Mendeleieff.

Il metodo da lui seguito nell'esaminare se nella molibdenite fosse contenuto il nuovo elemento, è il seguente:

Il minerale, polverizzato, fu bruciato all'aria fino a che non mandava più vapori solforosi. Il residuo, giallo a caldo e giallo-verdastro pallido a freddo, fu posto a digerire con soluzione diluita di ammoniacca. Quindi la porzione insolubile in ammoniacca fu posta a digerire con acido cloridrico diluito, e la soluzione venne filtrata dalla parte indecomposta del minerale.

La soluzione acida fu quasi neutralizzata con ammoniacca; e, dopo saturazione con cloruro ammonico e stare a sè, si formò un precipitato giallo pallido. Il precipitato, apparentemente vanadiato ammonico, fu separato per filtrazione.

Nel filtrato giallo-verdastro venne fatto passare idrogeno solforato, fino a saturazione; ed il precipitato nero, con ciò formatosi, fu filtrato. Il filtrato venne liberato dall'idrogeno solforato per ebullizione, e fu aggiunto allora perossido di idrogeno e ammoniacca.

Gli idrossidi precipitati furono ridisciolti in acido cloridrico diluito e riscaldati aggiungendo iposolfito sodico per separare il ferro. Gli stessi furono filtrati, fusi con una miscela di carbonato sodico e di nitrato potassico, e la massa fusa venne sciolta in acqua.

Dopo decomposizione della soluzione con acido, l'ammoniaca dava solo un piccolo intorbidamento, dovuto apparentemente alla presenza di piccole quantità di alluminio. Riducendo con zinco e acido cloridrico, l'ammoniaca dava un abbondante precipitato in presenza di un eccesso di cloruro ammonico. Lo spettro dell'idrossido così ottenuto e sciolto in acido cloridrico, mostrava le stesse linee di quello osservato nella thorianite e reinite. (Lo zinco usato per la riduzione era preparato per elettrolisi di una soluzione pura di solfato di zinco e di ammonio).

La soluzione ammoniacale ottenuta trattando con ammoniacca, il minerale arrostito conteneva anch'essa una porzione dell'elemento in questione. Questa soluzione, dopo acidificazione con acido acetico e separazione dell'acido molibdico come molibdato baritico, non dette alcun precipitato con ammoniacca: ma, dopo riduzione con zinco e acido cloridrico, l'ammoniaca, in pre-

<sup>(1)</sup> *Preliminary note on a new element in thorianite* (The Journal of the College of Sc. Imperial University of Tokyo, agosto 1908, art. 15); *Preliminary note on a new element allied to molybdenum* Ibid., art. 16).

senza di cloruro ammonico, produsse un precipitato simile a quello ottenuto in eguali condizioni dalla soluzione cloridrica del minerale.

Nel modo descritto abbiamo esaminato 20 gr. circa di molibdenite bene polverizzata; ma non si è mai formato il precipitato caratteristico giallo pallido che l'Ogawa ha osservato nell'esaminare la molibdenite del Giappone. Il residuo della calcinazione del minerale era quasi interamente solubile in ammoniaca; e ciò che rimaneva, era costituito da minerale indecomposto e da tracce minime di ferro, quali si possono acquistare facilmente dai reattivi.

A proposito della purezza che ordinariamente presenta la molibdenite, è da notarsi che il de Grammont (1) ha osservato nello spettro della molibdenite solo le linee del molibdeno. Fu fatta l'analisi quantitativa del minerale.

Lo zolfo è stato pesato a solfato baritico, e il molibdeno a triossido. Per l'ossidazione dello zolfo fu seguito il metodo consigliato dal Carnot (2), che consiste nel far passare una corrente di cloro in una soluzione calda di potassa in cui il minerale polverizzato si trova in sospensione.

L'ossidazione del metallo e dello zolfo avviene con molta rapidità, e ben presto tutto è sciolto. Si acidifica con acido cloridrico, si scalcia il cloro scaldando debolmente, e si aggiunge cloruro baritico, lasciando deporre il solfato baritico a temperatura ordinaria, per evitare la precipitazione dell'acido molibdico.

La determinazione del molibdeno come triossido è stata fatta seguendo le norme date dal Treadwell (3).

Dello zolfo fu fatta una sola determinazione: del molibdeno due, avendo nella prima avuto causa di perdita per essere la calcinazione avvenuta a temperatura un po' troppo elevata.

I valori trovati sono riportati nelle colonne I e II; i teorici, nella III.

	I	II	III
Mo . . . .	57.84	59.30	59.95
S . . . .	41.20	41.20	40.04
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99.04	100.50	100.00

Biologia. — *Nuovi contributi allo sviluppo dei Murenoidi.*  
Nota del Socio B. GRASSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) *Analyse spectrale des minéraux.* (Bull. soc. franc. de mineral. 1895, 18, 274.

(2) A. Carnot, *Traité d'analyse des substances minérales*, tom. II, pag. 770. Paris, 1904.

(3) *Kurzes Lehrbuch des analytischen Chemie*, 2, 182.

Anatomia. — *Sopra l'organo di senso laterale delle Salpidae*. Memoria del Socio F. TODARO.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

Cristallografia. — *Determinazione, col metodo della riflessione totale, dei tre indici principali di un cristallo con una sezione qualsiasi*. Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sopra una trasformazione classica di Sophus Lie*. Nota del dott. ENRICO BOMPIANI, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO.

1. Una nota trasformazione di Sophus Lie <sup>(1)</sup> fa corrispondere ai punti di uno spazio  $S(x, y, z)$  le rette isotrope <sup>(2)</sup> di un altro spazio  $S'(X, Y, Z)$ : ai punti di  $S'$  corrispondono in  $S$  le rette di un complesso lineare  $\Gamma$ .

La corrispondenza fra gli elementi nominati dei due spazi è posta analiticamente dalle formole:

$$\begin{cases} X + iY + xZ + z = 0 \\ x(X - iY) - Z - y = 0 \end{cases}, \quad (i = +\sqrt{-1});$$

il complesso  $\Gamma$  ha l'equazione:

$$x dy - y dx + dz = 0.$$

Le proprietà più importanti della trasformazione, delle quali avremo occasione di servirci, sono raccolte nella tabella seguente:

(1) Cfr. S. Lie, *Ueber Complexe, insbesondere Linien- und Kugel-Complexe*,... Math. Ann., Bd. V, 1872, o la redazione di Lie-Scheffers nella *Geometrie der Berührungstransformationen*. Leipzig, 1896, Abschn. II, cap. 10 e 14; o infine la Nota di Cremona, *Sulla corrispondenza fra la teoria dei sistemi di rette e la teoria delle superficie*. Atti Acc. Lincei, ser. 2<sup>a</sup>, tomo III, 1876.

(2) Cioè appoggiate all'assoluto di  $S'$  (« Minimalgeraden » dei Tedeschi).

SPAZIO  $S$ .

- 1) Retta (e sua polare reciproca rispetto a  $\Gamma$ , considerate come direttrici di una congruenza lineare); retta del complesso.
- 2) Faccetta <sup>(1)</sup> (e sua polare reciproca rispetto a  $\Gamma$ ).
- 3) Faccette di una superficie  $\omega_1$  (e le reciproche rispetto a  $\Gamma$ , formanti una superficie  $\omega_2$ ).
- 4) Faccetta di una superficie  $\omega_1$  considerata insieme al fascio delle tangenti ivi (e alle reciproche rispetto a  $\Gamma$ ).
- 5) Asintotiche su  $\omega_1$  (e sulla reciproca  $\omega_2$ ).

SPAZIO  $S'$ .

- Sfera (considerata come luogo dei suoi punti); sfera nulla (cono isotropo).
- Faccetta.
- Faccette di una superficie  $\Omega$ .
- Faccetta di una superficie, considerata insieme al fascio delle sfere tangenti alla superficie nel suo punto di contatto.
- Linee di curvatura su  $\Omega$ .

La proprietà enunciata in 4) fa corrispondere alle tangenti in un punto di  $\omega_1$  le sfere tangenti nel punto corrispondente di  $\Omega$ ; tuttavia la corrispondenza fra punti sulle due superficie subordina una corrispondenza tra i fasci di tangenti ivi. Questa sarà anzi una proiettività, e, per la proprietà 5), essa muterà l'involuzione delle tangenti determinata in un punto di  $\omega_1$  dalle tangenti asintotiche, in quella determinata dalle tangenti di curvatura nel punto corrispondente di  $\Omega$ . E poichè alle linee del complesso lineare  $\Gamma$  su  $\omega_1$  corrispondono linee nulle su  $\Omega$ , ne risulta fissata la corrispondenza fra le due involuzioni nominate.

Riassumendo:

*La trasformazione di Lie fra i punti delle due superficie  $\omega_1$  e  $\Omega$  pone in corrispondenza proiettiva le involuzioni delle tangenti aventi come rette doppie le tangenti asintotiche in un punto di  $\omega_1$ , e rispettivamente le tangenti di curvatura nel punto corrispondente di  $\Omega$ . Questa corrispondenza è tale che al doppio sistema di curve nulle su  $\Omega$  corrisponde su  $\omega_1$  (e su  $\omega_2$ ) il sistema delle curve di  $\Gamma$  e il sistema ad esse coniugato (nel senso di Dupin).*

È scopo della presente Nota l'assegnare una trasformazione geometrica che permetta di costruire, in termini finiti, la nominata corrispondenza fra le due involuzioni (nn. 2 e 3); e l'espone (nn. 4 e 5) alcune proprietà di una superficie considerata in rapporto ai complessi lineari di rette nello spazio. Queste proprietà, come del resto la trasformazione stessa di Lie, sono casi particolari di teoremi più generali che formeranno oggetto di un prossimo lavoro.

<sup>(1)</sup> Locuzione adottata dal Bianchi (v. per es. Atti del IV Congr. intern. dei Matematici, vol. II, pag. 264): traduce il « Flächenelement » dei Tedeschi.



2. Si considerino le rigate contenute in  $\Gamma$ , tangenti ad  $\omega_1$  (e ad  $\omega_2$ ) secondo curve uscenti da un punto della superficie  $\omega_1$  con la stessa tangente: queste rigate hanno in comune una generatrice e, di più, sono raccordate <sup>(1)</sup> lungo essa. Le schiere quadriche (contenute in  $\Gamma$ ) osculatrici a queste rigate lungo la generatrice comune descrivono una congruenza lineare <sup>(2)</sup> le cui direttrici sono tangenti ad  $\omega_1$  e ad  $\omega_2$  nei punti della generatrice scelta. Proviamo questo teorema per via analitica.

Le curve della superficie  $\omega_1$ ,  $z = z(x, y)$ , uscenti da un punto  $(x, y, z)$  con una tangente assegnata (curve di contatto di quelle rigate con la superficie  $\omega_1$ ) sono fissate ponendo  $y = y(x)$ , con la condizione che il valore di  $y' = \frac{dy}{dx}$  relativo al punto fissato  $(x, y, z)$  abbia per tutte queste curve lo stesso valore (saranno invece distinti da curva a curva i valori di  $y'', y'''$ , ecc.). Sia <sup>(3)</sup>  $(x, y, z, p, q)$  la faccetta in esame di  $\omega_2$ ; la faccetta reciproca rispetto a  $\Gamma$  ha le coordinate

$$\xi = -q, \quad \eta = p, \quad \zeta = z - xp - yq, \quad p' = y, \quad q' = -x.$$

La retta di  $\Gamma$  appartenente alle due faccette è definita dai punti  $(x, y, z)$ ,  $(\xi, \eta, \zeta)$ . Proveremo il nostro asserto mostrando che la retta di  $\Gamma$  congiungente i due punti:

$$\left( x + dx + \frac{1}{2} d^2x, \quad y + dy + \frac{1}{2} d^2y, \quad z + dz + \frac{1}{2} d^2z \right),$$

$$\left( \xi + d\xi + \frac{1}{2} d^2\xi, \quad \eta + d\eta + \frac{1}{2} d^2\eta, \quad \zeta + d\zeta + \frac{1}{2} d^2\zeta \right)$$

(i differenziali che compariscono in essi van calcolati prendendo  $x$  come variabile indipendente, quindi  $d^2x = 0$ , e servendosi delle relazioni  $y = y(x)$ ,  $z = z(x, y)$  e delle ultime scritte che danno  $\xi, \eta, \zeta$ ) incontra la faccetta  $(x, y, z, p, q)$  in un punto  $(x + \delta x, y + \delta y, \zeta + \delta \zeta)$  dipendente solo dal valore di  $y'$  e non da  $y''$ : la tangente della faccetta di  $\omega_1$  definita da  $\frac{\delta y}{\delta x}$  sarà una delle direttrici cercate; l'altra si otterrebbe operando nello stesso modo su  $\omega_2$ .

<sup>(1)</sup> Due rigate si dicono raccordate lungo una generatrice comune quando hanno gli stessi piani tangenti in tutti i punti di essa.

<sup>(2)</sup> Questa prima parte del teorema è già nota (cfr. Koenigs, *Sur les propriétés infinitésimales de l'espace réglé*. Ann. de l'Ec. Norm. Sup., 1882 (2), tomo II). Per il nostro scopo è invece essenziale la determinazione delle direttrici della congruenza. La dimostrazione che segue include naturalmente quella del teorema di Koenigs.

<sup>(3)</sup> Le quantità  $x, y, z, p, q, -1$ , sono ordinatamente le coordinate del punto della faccetta, e quantità proporzionali ai coseni direttori della normale al suo piano. Per le formole riportate in questo numero, cfr. Lie-Scheffers, loc. cit., pp. 467 e 468.

La direzione  $\frac{\delta y}{\delta x}$  è individuata dall'annullarsi (dei termini d'ordine più basso) del determinante:

$$\begin{vmatrix} x & y & z & 1 \\ x + \delta x & y + \delta y & z + p\delta x + p\delta y & 1 \\ x + dx & y + dy + \frac{1}{2}d^2y & z + pdx + qdy + \frac{1}{2}d^2z & 1 \\ -\left(q + dq + \frac{1}{2}d^2q\right) & p + dp + \frac{1}{2}d^2p & z - xp - yq - xdp - ydq - \frac{1}{2}\{dx dp + dy dq + xd^2p + yd^2q\} & 1 \end{vmatrix}$$

e, quindi, dall'equazione

$$\begin{vmatrix} 1 & \frac{\delta y}{\delta x} & 0 \\ 1 & y' & \frac{1}{2}(r + 2sy' + ty'^2) \\ -(q + x) & p - y & (p - y)(s + ty') - (q + x)(r + sy') \end{vmatrix} = 0$$

( $p, q, r, s, t$  sono i simboli di Monge per indicare le derivate di  $z$  rispetto ad  $x$  e ad  $y$ ).

Introduciamo la direzione

$$\bar{y}' = -\frac{r + sy'}{s + ty'}$$

coniugata (nel senso di Dupin) alla  $y'$  sulla faccetta  $(x, y, z, p, q)$  di  $\omega_1$ , e la direzione

$$y'_\Gamma = \frac{y - p}{q + x}$$

della retta del complesso  $\Gamma$  appartenente alla faccetta. L'equazione precedente si scrive:

$$\frac{\delta y}{\delta x} y'_\Gamma + y' \cdot \bar{y}' - \frac{1}{2} \left( \frac{\delta y}{\delta x} + y'_\Gamma \right) (y' + \bar{y}') = 0;$$

essa esprime che le quattro rette della faccetta uscenti dal punto  $(x, y, z)$  nelle direzioni  $\frac{\delta y}{\delta x}, y'_\Gamma, y', \bar{y}'$  formano un gruppo armonico; con una nota-

zione abituale scriveremo la relazione che definisce  $\frac{\delta y}{\delta x} = y'_\delta$ :

$$(y'_\delta, y'_\Gamma, y', \bar{y}') = -1.$$

Osserviamo che in essa:

- 1) non è contenuto  $y''$ :
- 2)  $y'$  e  $\bar{y}'$  hanno ufficio scambievole.

Per enunciare brevemente il risultato ottenuto diciamo *schiera quadrica osculatrice ad  $\omega_1$*  la schiera quadrica (di  $\Gamma$ ) osculatrice ad una rigata di  $\Gamma$  circoscritta ad  $\omega_1$ ; si ha così:

*Le schiere quadriche di  $\Gamma$  osculatrici ad  $\omega_1$  secondo una stessa tangente (e ad  $\omega_2$  secondo la tangente reciproca) appartengono ad una congruenza lineare: due tangenti coniugate (nel senso di Dupin) danno origine alla stessa congruenza. Una sua direttrice è coniugata armonica della retta di  $\Gamma$ , appartenente alla faccetta di  $\omega_1$ , rispetto alle due tangenti coniugate; l'altra direttrice si ottiene operando analogamente su  $\omega_2$ .*

3. Osserviamo che il teorema ora stabilito sulle schiere quadriche osculatrici alle rigate di  $\Gamma$ , tangenti ad  $\omega_1$ , e raccordate lungo una generatrice, si muta, con la trasformazione di Lie, nel teorema di Meusnier relativo ai cerchi osculatori alle curve di una superficie uscenti da un suo punto con la stessa tangente: infatti questo teorema afferma che i cerchi nominati appartengono ad una sfera tangente alla superficie nel punto (che dirò sfera di Meusnier relativa alla tangente scelta). Si sa anzi di più che ogni sfera tangente alla superficie in un punto risulta sfera di Meusnier per due tangenti, simmetriche rispetto a quelle di curvatura nel punto stesso.

Siamo ora in grado di completare nel senso accennato, la trasformazione di Lie. Si parta da una coppia di tangenti coniugate ( $y'$  e  $\bar{y}'$ ) in un punto di  $\omega_1$  (e dalle reciproche tangenti ad  $\omega_2$ ): ad esse, considerate in rapporto al complesso lineare  $\Gamma$ , il teorema precedente fa corrispondere una retta pure tangente nel punto ad  $\omega_1$ , e definita dal doppio rapporto:

$$(y'_\delta, y'_\Gamma, y', \bar{y}') = -1.$$

A questa retta (e alla reciproca rispetto a  $\Gamma$ , tangente ad  $\omega_2$ ) la trasformazione di Lie fa corrispondere una sfera tangente ad  $\Omega$ , che riesce sfera di Meusnier per due tangenti simmetriche rispetto a quelle di curvatura nel punto di contatto.

Diremo questa coppia di tangenti (di  $\Omega$ ) *corrispondente* a quella di partenza. La nostra corrispondenza pone dunque in relazione proiettiva l'evoluzione delle tangenti determinata in un punto di  $\omega_1$  (e di  $\omega_2$ ) dalle tangenti asintotiche e quella determinata nel punto corrispondente di  $\Omega$  dalle

tangenti di curvatura. Ma di più, poichè la sfera di Meusnier relativa alle tangenti isotrope in un punto di  $\Omega$  è il cono isotropo con vertice nel punto, ad essa corrisponde nella trasformazione di Lie la retta, tangente ad  $\omega_1, y'_T$ ; quindi  $y'_s \equiv y'_T$  e allora  $y'$  e  $\bar{y}'$  sono, per la relazione precedente,  $y'_T$  stessa e la direzione coniugata.

Questa trasformazione degli interni di due punti corrispondenti è appunto determinata dalla trasformazione di Lie fra i punti stessi: perchè alla retta congiungente dei due punti infinitamente vicini di  $\omega_1$  corrisponde (con la nostra trasformazione) la retta congiungente i due punti corrispondenti su  $\Omega$ .

È così stabilito di nuovo il risultato del n. 1, e di più che la corrispondenza fra le due involuzioni definite al n. 1 si può costruire geometricamente così:

*Data una coppia di tangenti coniugate (nel senso di Dupin) in un punto di  $\omega_1$  si costruisca la quarta armonica dopo esse e la retta ivi tangente del complesso  $\Gamma$ : la trasformazione di Lie muta la retta costruita in una sfera, tangente ad  $\Omega$ , che risulta sfera di Meusnier per due tangenti simmetriche rispetto a quelle di curvatura nel punto di contatto. La coppia di tangenti ottenuta corrisponde a quella di partenza nella proiettività determinata dalla trasformazione di Lie negli interni di due punti corrispondenti di  $\omega_1$  e di  $\Omega$ .*

*E viceversa.*

4. Il teorema del n. 2, nel linguaggio infinitesimale, ci dice che una tangente in un punto di  $\omega_1$  e la retta del complesso  $\Gamma$  ivi tangente ad  $\omega_1$  individuano una congruenza lineare alla quale appartengono le rette di  $\Gamma$  tangenti alla superficie nell'intorno del 1° e del 2° ordine nella direzione della tangente fissata. Ci si può domandare se alla stessa congruenza appartiene qualche retta di  $\Gamma$ , tangente ad  $\omega_1$  nell'intorno del 3° ordine. Seguendo lo stesso procedimento tenuto prima, bisognerà annullare il determinante (1):

$$\begin{vmatrix} 1 & y'_s & 0 \\ 1 & y' + \frac{1}{2} y'' dx + \frac{1}{3!} y''' dx^2 & M \\ -(q+x) - \left( dq + \frac{1}{2} d^2 q + \frac{1}{3!} d^3 q \right) & p - y + dp + \frac{1}{2} d^2 p + \frac{1}{3!} d^3 p & N \end{vmatrix}$$

(1) Il simbolo  $\frac{dz}{dx}$  sta in luogo di  $p + qy'$ ; analogamente vanno calcolati

$$\frac{d^2 z}{dx^2}, \frac{d^2 h}{dx^2}, \frac{d^2 q}{dx^2}, \dots$$

ove:

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{1}{2}(r + 2sy' + ty'^2) + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3z}{dx^3} - qy''' \right) dx \\
 N &= (p - y)(s + ty') - (q + x)(r + sy') - \\
 &- \frac{1}{2} \left[ dp + y'dq + (q + x) \frac{d^2p}{dx^2} dx - (p - y) \frac{d^2q}{dx^2} dx \right] + \\
 &+ \text{termini di 2° ordine.}
 \end{aligned}$$

Si osservi però che il determinante formato con i termini finiti è identicamente nullo (a causa della determinazione di  $y'_6 = \frac{\delta y}{\delta x}$ ) sicchè bisognerà annullare i termini infinitesimi del 1° ordine rispetto a  $dx$ .

Senza scriverli per disteso osserviamo che:

1) In essi non figura la  $y'''$  (poichè entra solo apparentemente nel termine  $\frac{d^3z}{dx^3} - qy'''$ , oppure moltiplicata per infinitesimi del 2° ordine);

2°) La  $y''$  vi comparisce linearmente;

uguagliandoli a zero si ha un'equazione differenziale lineare in  $y''$ : dunque, fissato un punto di  $\omega_1$  e una tangente ivi, esiste, in generale, una ed una sola rigata di  $\Gamma$  tangente ad  $\omega_1$  e tale che quattro sue generatrici consecutive si appoggiano ad una tangente di  $\omega_1$ .

Convieni considerare insieme alla rigata di  $\Gamma$  le due falde della rigata flecnodale e i due rami della curva flecnodale (1) per enunciare in termini finiti il risultato ottenuto.

*Esistono  $\infty^2$  rigate di un complesso lineare  $\Gamma$  circoscritte ad una superficie  $\omega_1$  (e alla reciproca rispetto a  $\Gamma, \omega_2$ ) lungo (un ramo del  $\equiv$ ) la loro curva flecnodale: la rigata flecnodale relativa ad una di esse riesce pure tangente (con una sua falda) ad  $\omega_1$  lungo la curva stessa; una di queste ( $\infty^2$ ) rigate è completamente individuata da un punto di  $\omega_1$  e da una sua tangente ivi (2).*

(1) Rigata flecnodale è il luogo delle tangenti quadripunte della rigata data, curva flecnodale il luogo dei punti di contatto. Cfr. Wilczynski, *Projective differential Geometry of curves and ruled surfaces*, pag. 150, Leipzig, 1906.

(2) Questo risultato è ben d'accordo con un teorema del Wilczynski, loc. cit., pag. 233: « Se in ogni punto della curva flecnodale di una rigata si considera la generatrice della superficie, la tangente quadripunta, la tangente alla curva flecnodale e la coniugata armonica di questa rispetto alle prime due, il luogo di quest'ultima retta è una sviluppabile ». Per il nostro teorema questa è la sviluppabile circoscritta ad  $\omega_1$  lungo la curva flecnodale della rigata in esame (di  $\Gamma$ ).

E tenendo conto dell'arbitrarietà del complesso  $\Gamma$  (variando il quale varia di conseguenza  $\omega_2$ , che non ha per noi interesse) si ha pure:

*Esistono  $\infty^7$  rigate tangenti ad una superficie  $\omega_1$  lungo un ramo della loro curva flecnodale e tali che le generatrici di una di esse appartengono tutte ad un medesimo complesso lineare. La rigata flecnodale di ciascuna di queste rigate è tangente (con una sua falda) ad  $\omega_1$  lungo la curva stessa (1).*

5. Applicando alle rigate del penultimo enunciato la trasformazione del n. 3, si ottengono su  $\Omega$  (in  $S'$ ) curve aventi in ogni punto la sfera osculatrice tangente ivi ad  $\Omega$ . Per queste curve la sfera osculatrice ha un ufficio analogo a quello che ha il piano osculatore per le curve asintotiche; esse sono state considerate dal Darboux (2).

**Meccanica.** — *Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo.* Nota di U. CISORTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

In una recente Nota (2) ho caratterizzato l'intumescenza del pelo libero, in un canale scoperto abbastanza rapido, sul cui fondo è rigidamente connessa (in una determinata sezione trasversale e per tutta la larghezza) una traversa verticale.

Si tratta ora di studiare, in condizioni corrispondenti, l'andamento del pelo libero, quando sul fondo — invece di una sola traversa — abbiamo una periodica distribuzione di traverse, identiche fra loro.

È ovvio che, supposto ancor qui il regime permanente, il moto liquido ha carattere periodico: ripetendosi gli elementi del moto identicamente in punti situati sopra una medesima retta parallela al fondo ed alle sponde del canale, e distanti fra loro di  $\lambda$ ;  $\lambda$  designi l'intervallo fra traversa e traversa.

(1) Vogliamo porre a confronto anche questo teorema con un altro noto (Wilczynski, loc. cit., pag. 232): « Una curva dello spazio può esser considerata come un ramo della curva flecnodale per una famiglia di rigate dipendente da una funzione arbitraria ».

Data una curva sopra  $\omega_1$ , rimane quindi determinata una rigata dalle condizioni di possedere la curva come flecnodale e di riuscire tangente alla superficie  $\omega_1$  lungo essa. Esistono, relativamente alla superficie  $\omega_1$ , infinite di queste rigate, dipendenti da una funzione arbitraria (come la curva su  $\omega_1$ ): fra esse le  $\infty^7$  del teorema sono caratterizzate dalla proprietà che le generatrici di ciascuna rigata appartengono ad uno stesso complesso lineare.

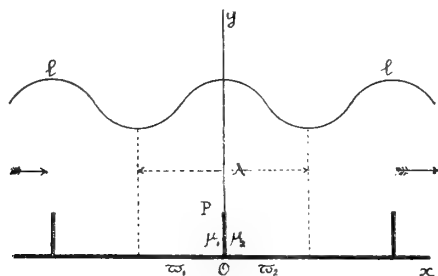
(2) C. R. de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, pag. 732-736, 1871; cfr. pure Enneper, *Bemerkungen über die Differentialgleichungen*... Gött. Nachr., 1871, p. 577-583.

(3) *Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato.* Questi Rendiconti, seduta del 5 maggio 1912.

La questione non sembra priva di interesse: sia in virtù dei risultati semplici ed espressivi cui essa dà luogo, e che presentano una notevole analogia con quelli relativi alla classica teoria di Airy, sui moti ondosi; sia perchè su essa non disdegnarono soffermarsi menti cospicue: basti citare il nome di Lord Kelvin <sup>(1)</sup>.

In questa Nota mi propongo di assegnare l'integrale generale del moto, trattando il problema piano irrotazionale, e supponendo il campo libero da forze. Preciserò in seguito i limiti entro cui si può ritenere valida quest'ultima ipotesi, trattando il caso particolarmente interessante che, nella teoria dei moti ondosi, fa riscontro alle cosiddette *onde brevi*.

1. Indichino, al solito:  $u$  e  $v$  le componenti della velocità nel punto generico  $(x, y)$  — il sistema di riferimento è quello indicato in figura —;  $\varphi$  il potenziale di velocità;  $\psi$  la funzione di corrente.



Se si pone

$$(1) \quad x + iy = z, \quad u - iv = w, \quad \varphi + i\psi = f,$$

$w$  ed  $f$  sono funzioni di  $z = x + iy$ , legate fra loro dalla relazione

$$(2) \quad \frac{df}{dz} = w.$$

Poniamo ulteriormente

$$(3) \quad w = e^{-i\omega} = e^{-i(z + i\tau)} = e^{\tau - iz},$$

convenendo che, per  $z = 0$  [dove  $V = |w| = 0$ ] sia  $\omega = \infty$ .

Come si vede,  $\vartheta$  definisce l'angolo che le linee di flusso fanno in ogni punto con l'asse  $x$ , mentre  $\tau$  è il logaritmo neperiano di  $V = |w|$ . Notiamo

<sup>(1)</sup> *Stationary Waves on the Surface produced by Equidistant Ridges on the Bottom*. Philosophical Magazine, vol. XXIII, 1887, pp. 52-87; oppure Math. and Physical Papers, Cambridge. University Press, 1910, vol. IV, pp. 296-302. Lord Kelvin tratta il problema in prima approssimazione e tiene conto della gravità. Nel suo procedimento si rivelano però dei veri acrobatismi: solo sapendo a quale possente ginnasta intellettuale essi sono dovuti, si può presumere il successo finale. Nel caso nostro, tratteremo il problema rigoroso, ponendoci in condizioni (che preciserò in seguito) in cui è lecito prescindere dalla gravità.

che  $\vartheta$  va contato fra 0 e  $\pi$ , positivamente nel verso  $x \rightarrow y$ , negativamente nell'opposto.

L'ipotesi che le traverse sieno periodicamente disposte sul fondo del canale ad intervalli di  $\lambda$  una dall'altra, porta come naturale conseguenza che il moto (permanente) della corrente abbia carattere periodico, con periodo  $\lambda$ .

Ciò viene analiticamente tradotto nella circostanza che tanto la funzione  $w(z) = u(x, y) - iv(x, y)$ , quanto la  $\omega(z) = \vartheta(x, y) + i\pi(x, y)$  ammettono il periodo reale  $\lambda$ . Segue da (2) che anche la  $f$  ammette allora un periodo reale, che indicheremo con  $\nu$ . A norma della (2) stessa e della (3)  $\lambda$  e  $\nu$  sono legate fra loro dalla seguente relazione

$$(4) \quad \lambda = \int_0^\nu \frac{df}{w} = \int_0^\nu e^{i\omega} df.$$

È facile vedere che  $\nu$  è essenzialmente positiva. Basta notare infatti: a) che  $\nu$  non è altro che la differenza (costante)  $\varphi(x + \lambda, y) - \varphi(x, y)$ , qualunque sia il punto  $(x, y)$  del campo del moto; b) che il fondo  $y = 0$  è linea di flusso; c) che lungo ogni linea di flusso  $\varphi$  va sempre crescendo (nel verso del flusso). Da ciò scende quanto si voleva dimostrare.

2. Giova tenere presenti le condizioni ai limiti. Esse consistono nello esprimere che tanto il fondo quanto il pelo libero  $l$  sono linee di flusso. Analiticamente questo equivale a dire che su ciascuna di esse è  $\psi$  costante. Preso  $\psi = 0$  sul fondo e  $\psi = H > 0$  sopra  $l$ ,  $H$  rappresenta, com'è ben noto, la portata della corrente.

Sopra ogni altra linea di flusso è  $0 < \psi < H$ . Per questo e pel fatto che lungo ciascuna linea di flusso  $\varphi$  varia da  $-\infty$  fino a  $+\infty$ , possiamo concludere che la  $f = f(z)$  consente di rappresentare il campo del moto nella striscia  $\psi = 0, \psi = H$  del piano  $f = \varphi + i\psi$ . Notiamo ancora che, trattandosi di moto irrotazionale, permanente, in assenza di forze, sul pelo libero  $l$ ,  $V = |w|$  dev'essere costante. Prendendo questa costante eguale a 1, dovremo avere, per la (3),

$$(5) \quad \tau = 0, \text{ sopra } l.$$

3. Poniamo ancora

$$(6) \quad \zeta = qe^{-i\frac{2\pi f}{\nu}}; \quad q = e^{-\frac{2\pi H}{\nu}};$$

con che  $q < 1$ .

Come facilmente si vede, ogni funzione  $\omega(f)$ , regolare nella striscia  $0 < \psi < H$  e avente per periodo  $\nu$ , diviene per le (6), funzione dell'argomento  $\zeta$  uniforme e regolare entro la corona circolare  $q < |\zeta| < 1$ .



Alla circonferenza  $|\zeta| < 1$  (considerata una sola volta a partire dal punto  $-1$ , nel senso  $-1, i$ , ecc.) corrisponde, nel piano  $z = x + iy$ , la parte di pelo libero  $l$  compresa tra le verticali  $x = -\frac{1}{2}\lambda$ ,  $x = \frac{1}{2}\lambda$ ; mentre alla circonferenza  $|\zeta| = q$  corrisponde la parte di fondo compresa tra le medesime verticali,

In modo preciso, posto

$$(7) \quad \zeta_1 = qe^{i\sigma_0}, \quad \zeta_2 = qe^{-i\sigma_0} \quad (0 \leq \sigma_0 \leq \pi),$$

agli archi  $(-q, \zeta_1)$ ,  $(\zeta_1, q)$ ,  $(q, \zeta_2)$ ,  $(\zeta_2, -q)$  corrispondono rispettivamente (vedi figura)  $\varpi_1, \mu_1, \mu_2, \varpi_2$ .

Ciò posto, riportandoci alla variabile  $\zeta = \xi + i\eta$  e tenuto conto dell'andamento del fondo del canale nel tratto accennato, nonchè della (5), si ha: la funzione  $\omega(\zeta) = \mathfrak{D} + i\pi$  dev'essere regolare per  $q < |\zeta| < 1$ ; reale per  $|\zeta| = 1$ ; infine sopra la circonferenza  $|\zeta| = q$  la sua parte reale  $\mathfrak{D}$  deve comportarsi nel modo qui sotto indicato:

$$(8) \quad \begin{cases} \mathfrak{D} = 0 & \text{sopra gli archi } (-q, \zeta_1) \text{ e } (-q, \zeta_2); \\ \mathfrak{D} = \frac{\pi}{2} & \text{sopra } (q, \zeta_1); \quad \mathfrak{D} = -\frac{\pi}{2} & \text{sopra } (q, \zeta_2). \end{cases}$$

4. Si tratta ora di costruire la funzione  $\omega$  soddisfacente a tutte le condizioni specificate.

Poichè la  $\omega(\zeta)$  deve essere regolare entro la corona circolare accennata, sarà ad essa applicabile lo sviluppo del Laurent

$$(9) \quad \omega(\zeta) = a_0 + \sum_{1}^{\infty} (a_n \zeta^n + b_n \zeta^{-n});$$

i coefficienti  $a$  e  $b$  (in generale complessi) devono rendere convergente la serie per  $q < |\zeta| < 1$ , e in pari tempo vanno valutati in guisa che la  $\omega$  soddisfi, al contorno, alle condizioni volute. Affinchè  $\omega(\zeta)$  sia reale per  $|\zeta| = 1$  basta manifestamente che  $a_0$  sia reale e che  $a_n$  e  $b_n$  sieno complessi coniugati.

Posto così  $a_n = \alpha_n + i\beta_n$ ,  $b_n = \alpha_n - i\beta_n$ , con  $\alpha_n$  e  $\beta_n$  costanti reali, la precedente espressione di  $\omega(\zeta)$  soddisfa alla condizione relativa al contorno  $|\zeta| = 1$ .

Posto ancora in (9)  $\zeta = qe^{i\sigma}$ , facilmente si vede che alle (8) si soddisfa prendendo

$$a_0 = \alpha_n = 0, \quad \beta_n = \frac{\cos n\sigma_0 - 1}{n(q^n + q^{-n})}.$$

Pertanto la (9) diviene

$$(9') \quad \omega(\zeta) = i \sum_{1}^{\infty} \frac{\cos n\sigma_0 - 1}{n} \frac{\zeta^n - \zeta^{-n}}{q^n + q^{-n}},$$

che rappresenta l'integrale generale della nostra questione.

5. Allo sviluppo (9') si può sostituire uno sviluppo, assai comodo, di prodotti infiniti.

Basta notare che, essendo  $q < 1$ , si può scrivere

$$\frac{1}{q^n + q^{-n}} = \sum_1^{\infty} (-1)^j q^{(2j+1)n};$$

e che inoltre si può sostituire a  $\cos n\sigma_0$  l'equivalente espressione

$$\frac{1}{2}(e^{in\sigma_0} + e^{-in\sigma_0}).$$

Si ottiene così senza nessuna difficoltà il seguente sviluppo

$$(9'') \quad \omega(\zeta) = i \log \frac{(1 - q\zeta) \left(1 - \frac{q^3}{\zeta}\right) (1 - q^5\zeta) \dots}{\left(1 - \frac{q}{\zeta}\right) (1 - q^3\zeta) \left(1 - \frac{q^5}{\zeta}\right) \dots} +$$

$$+ \frac{i}{2} \log \frac{\left(1 - 2\frac{q}{\zeta} \cos \sigma_0 + \frac{q^2}{\zeta^2}\right) (1 - 2q^3\zeta \cos \sigma_0 + q^6\zeta^2) \dots}{\left(1 - 2q\zeta \cos \sigma_0 + q^2\zeta^2\right) \left(1 - 2\frac{q^3}{\zeta} \cos \sigma_0 + \frac{q^6}{\zeta^2}\right) \dots}.$$

Di questa ci varremo in una prossima Nota.

**Meccanica.** — *Onde brevi causate da accidentalità periodiche del fondo.* Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

**Meccanica.** — *Sopra le vibrazioni normali di un corpo elastico immerso in un fluido.* Nota di E. LAURA, presentata dal Socio C. SOMIGLIANA.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Meccanica.** — *Le equazioni generali per la Statica e la Dinamica dei sistemi materiali ad  $n$  dimensioni ed a curvatura costante, nell'analisi di Grassmann.* Nota di A. DEL RE, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. In uno spazio ad  $n$  dimensioni ed a curvatura costante  $S_n$ , i cui punti siano riferiti, alla maniera di Grassmann, ad una piramide di  $n + 1$  vertici indipendenti  $e_1, e_2, \dots, e_{n+1}$  mutuamente normali, e nei loro moduli pure normali  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n+1}$ , e sia perciò

$$(1) \quad x = x_1 e_1 + x_2 e_2 + \dots + x_{n+1} e_{n+1}$$

l'espressione che dà un punto qualunque  $x$  di coordinate  $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$ , sarà

$$(2) \quad (x|x) = \sum_{i=1}^{i=n+1} x_i^2 (e_i|e_i) = 0, \text{ ovvero } \sum_{i=1}^{i=n+1} \frac{x_i^2}{\alpha_i^2} = 0$$

l'equazione della quadrica dei punti a modulo nullo; e noi supporremo che questa rappresenti altresì l'assoluto (quando proprio occorrerà servirsi della ipotesi che  $S_n$  sia ellittico o iperbolico).

Ogni punto  $x$  non giacente su quella quadrica sarà supposto a modulo unitario, finchè non risulti il contrario dal contesto del ragionamento; epperò, quando  $x$  dipende da una variabile indipendente  $t$ , sarà:

$$(3) \quad (x|dx) = 0, \quad (dx|dx) + (x|d^2x) = 0$$

ove è ( $d$  essendo simbolo di differenziale):

$$(4) \quad dx = dx_1 \cdot e_1 + dx_2 \cdot e_2 + \dots + dx_{n+1} \cdot e_{n+1}, \quad d^2x = d^2x_1 \cdot e_1 + \dots$$

Se, in  $S_n$ , si prende come espressione di una forza agente in un punto  $x$  il prodotto  $xy$  di  $x$  per un altro punto  $y$ , come espressione dello spostamento *elementare* dovuto ad un cambiamento di  $x$  in  $x + dx$  il prodotto  $x(x + dx) = xdx$ , come *definizione* del lavoro *elementare* di  $xy$  nello spostamento  $x dx$  la funzione scalare

$$(5) \quad (xy|xdx),$$

che, per essere  $x, y$  nei loro moduli normali, assume la forma semplice

$$(6) \quad \pm (y|dx),$$

e se si tien conto che, negli spazi ellittici o iperbolici, per intervalli infi-

nitamente piccoli, valgono i teoremi della geometria euclidea, si può istituire una teoria generale in  $S_n$  che contiene, per  $n = 3$ , l'ordinaria Statica e l'ordinaria Dinamica.

2. Intanto, a parziale giustificazione delle nozioni qui assunte, si osservi che, se  $S_n$  è euclideo, e per  $y$  si prende il vettore  $u$  della forza  $F$  applicata in  $x$ , sicchè sia  $F = xu$ , e se  $i_1, i_2, \dots, i_n$  sono  $n$  vettori unitari due a due ortogonali fra loro ed  $e$  un punto arbitrario al finito di modulo 1, si potrà all'espressione (1) di  $x$  sostituire la seguente

$$(7) \quad x = e + x_1 i_1 + x_2 i_2 + \dots + x_n i_n,$$

ove  $x_1, x_2, \dots, x_n$  sono le coordinate cartesiane ortogonali di  $x$  rispetto agli  $n$  assi  $ex_1, ex_2, \dots, ex_n$  e prendere per  $u$  l'espressione

$$(8) \quad u = u_1 i_1 + u_2 i_2 + \dots + u_n i_n,$$

ove  $u_1, u_2, \dots, u_n$  sono le componenti di  $u$ , epperò pure quelle della forza  $F$ , secondo i medesimi assi. Allora, come dalla (7) si ricava

$$(9) \quad dx = dx_1 \cdot i_1 + dx_2 \cdot i_2 + \dots + dx_n \cdot i_n,$$

così da (8) e (9) si ricaverà

$$\cos(u, dx) = \frac{(u|dx)}{\sqrt{(u|u)} \sqrt{(dx|dx)}};$$

ovvero, per essere

$$(u|u) = u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2 = F^2$$

$$(dx|dx) = dx_1^2 + dx_2^2 + \dots + dx_n^2 = ds^2:$$

$$\cos(u, dx) = \cos(F, ds) = \frac{(u|dx)}{F ds},$$

avendo messo  $F$  al posto di  $u$ , come usa farsi, ed avendo indicato con  $ds$  l'arco elementare descritto dal punto  $x$  nello spostamento  $dx$ . Da tale equazione si deduce per  $(u|dx)$  che, nel caso presente sostituisce la  $(y|dx)$  del caso generale, la espressione

$$(u|dx) = F ds \cdot \cos(F, ds),$$

che è appunto quella del lavoro elementare della forza  $F$  applicata nel punto  $x$  durante lo spostamento elementare  $ds$ , nel senso dell'ordinaria Statica.

[*N. B.* La determinazione  $+(y|dx)$  conviene agli spazî ellittici; nel caso di spazî iperbolici, la determinazione  $+(y|dx)$  conviene a punti dello spazio propriamente detto, e la determinazione  $-(y|dx)$  ai punti dell'*anti-spazio*, o *spazio ideale*].

3. Consideriamo ora un punto  $x$  in movimento; se, come avvertimmo, teniamo conto che negli spazi ellittici, e iperbolici, per intervalli infinitamente piccoli valgono i teoremi della geometria euclidea, troviamo che, supponendo  $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$  funzioni di una variabile  $t$ , che si dirà *tempo*, le espressioni

$$x \frac{dx}{dt}, \quad x \frac{d^2x}{dt^2}$$

rappresentano *completamente* la *velocità* e l'*accelerazione* del punto  $x$  al tempo  $t$ . Quanto alla *velocità come misura effettiva* del rapporto fra lo spostamento subito dal punto  $x$  ed il tempo  $dt$  nel quale è seguito, va distinto esplicitamente il caso in cui lo spazio è ellittico da quello in cui è iperbolico.

Per fare uno spazio ellittico si supponrà  $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_{n+1} = 1$ ; per farlo iperbolico si prenderà  $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = \sqrt{-1}$ ,  $\alpha_{n+1} = 1$ . Allora, indicando con  $ds$  l'arco elementare di traiettoria descritta dal punto  $x$ , avremo

$$\frac{ds}{\gamma} = \text{sen} \frac{xdx}{\gamma} = \sqrt{(xdx|xdx)} = \sqrt{(dx|dx)} \text{ nel 1° caso}$$

$$\frac{ds}{\gamma} = \text{senh} \frac{xdx}{\gamma} = \sqrt{-(xdx|xdx)} = \sqrt{-(dx|dx)} \text{ nel 2° caso.}$$

Contemporaneamente per la richiesta misura della velocità si avrà

$$(10) \quad v = \gamma \sqrt{\left(\frac{dx}{dt} \middle| \frac{dx}{dt}\right)} = \gamma \sqrt{\left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dx_2}{dt}\right)^2 + \dots + \left(\frac{dx_{n+1}}{dt}\right)^2}$$

nel 1° caso, e

$$(10') \quad v = \gamma \sqrt{-\left(\frac{dx}{dt} \middle| \frac{dx}{dt}\right)} = \\ = \gamma \sqrt{\left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dx_2}{dt}\right)^2 + \dots + \left(\frac{dx_n}{dt}\right)^2 - \left(\frac{dx_{n+1}}{dt}\right)^2}$$

nel 2° caso. Per abbracciare i due casi in una sola scrittura quando non occorre tener presenti gli sviluppi effettivi, e nemmeno la diversità di significato della costante  $\gamma$  nelle due formule, scriveremo

$$(10'') \quad v = \gamma \sqrt{\varkappa \left(\frac{dx}{dt} \middle| \frac{dx}{dt}\right)},$$

dove è stato introdotto il simbolo  $\varkappa$  a rappresentare la differenza dei due casi.

Se  $m$  è una costante durante il moto di  $x$  che si dirà *massa* del punto  $x$ , sarà

$$(11) \quad T = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{my^2}{2} \tau \left( \frac{dx}{dt} \middle| \frac{dx}{dt} \right)$$

ciò che si dirà *energia cinetica*, o *semi-forza viva*, del punto  $x$  all'istante  $t$ .

4. Se, sotto l'azione della forza  $xy$ , il punto  $x$ , supposto libero, assume un moto di accelerazione  $x \frac{d^2x}{dt^2}$ , si riterrà

$$(12) \quad mx \frac{d^2x}{dt^2} = xy,$$

dalla quale segue essere

$$(13) \quad m \frac{d^2x}{dt^2} = \lambda x + y,$$

ove  $\lambda$  è una costante che può essere scelta arbitrariamente.

Questa equazione conduce all'altra

$$(14) \quad m \left( \frac{d^2x}{dt^2} \middle| \frac{dx}{dt} \right) = (y | dx),$$

la quale, per integrazione fornisce il teorema dell'equivalenza fra energia cinetica e lavoro nel moto di un punto.

5. Se il moto di  $x$  deve aver luogo con *determinati vincoli*, sotto l'azione della forza  $xy$ , al moto *libero* del punto, i vincoli offrono una *reazione*, che può essere rappresentata dal prodotto di  $x$  per un punto  $r$ , il quale dipende, oltre che dalla qualità dei vincoli, anche dalla posizione di  $x$  (vale a dire dalle  $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$ ) ed eventualmente anche da  $\frac{dx}{dt}$ .

Il moto di  $x$  si può, dunque, considerare come il moto che avrebbe  $x$  se, essendo libero, fosse sotto l'azione della forza

$$xy + xr = x(y + r),$$

epperò, per la (13)

$$(15) \quad m \frac{d^2x}{dt^2} = \lambda x + y + r.$$

Tenuto conto della dipendenza di  $r$  da  $x$ , si può, al posto di  $\lambda x + r$  scrivere  $r$ , e presentare la (15) nella forma (di *identico contenuto*):

$$(16) \quad m \frac{d^2x}{dt^2} = y + r.$$

6. Consideriamo ora due sistemi di punti: il sistema  $X$  dei punti distinti  $x_1, x_2, \dots, x_p$  ed il sistema  $y$  dei punti  $y_1, y_2, \dots, y_p$  univocamente riferiti a quei primi e tali che siano distinti, o (alcuni, o tutti), coincidenti.

Supponiamo X soggetto al sistema delle forze  $x_1 y_1, x_2 y_2, \dots, x_p y_p$ , ed ammettiamo il *principio delle velocità virtuali*, consistente nell'esistenza dell'equazione ( $\delta$  essendo simbolo di variazione):

$$(17) \quad (y_1 | \delta x_1) + (y_2 | \delta x_2) + \dots + (y_p | \delta x_p) = 0$$

per tutti gli spostamenti  $x_1 \delta x_1, x_2 \delta x_2, \dots, x_p \delta x_p$  compatibili con i vincoli del sistema X; sarà questa l'*equazione generale della Statica*.

Ammettiamo poi la estensione al caso nostro del *principio* di d'Alembert relativamente alle forze *perdute*, ed avremo nella

$$(18) \quad \left( m_1 \frac{d^2 x}{dt^2} - y_1 \right) | \delta x_1 + \\ + \left( m_2 \frac{d^2 x}{dt^2} - y_2 \right) | \delta x_2 + \dots + \left( m_p \frac{d^2 x}{dt^2} - y_p \right) | \delta x_p = 0$$

*l'equazione generale della Dinamica*.

È superfluo avvertire che le (17), (18) contengono le ordinarie equazioni generali della Statica e della Dinamica classica.

7. Tenendo conto dei vincoli, dobbiamo ora cercare come si trasformano le (17), (18).

I. Supponiamo che, in primo luogo, i vincoli siano rappresentati da un sistema di  $\mu$  equazioni, in termini finiti, fra  $x_1, x_2, \dots, x_p$ , e siano queste

$$(19) \quad f_h(x_{1v}, x_{2v}, \dots, x_{pv} \dots) = 0 \quad (h = 1, 2, \dots, \mu).$$

Indicando con  $\mathbf{G}_i f_h$  il *gradiente* della  $f_h$  (secondo una definizione data ed uno studio fatto da me in altro lavoro) *rispetto ad*

$$x_i = x_{i_1} e_1 + x_{i_2} e_2 + \dots + x_{i_{n+1}} e_{n+1},$$

cioè, ponendo

$$(20) \quad \mathbf{G}_i = \alpha_1^2 \frac{\partial}{\partial x_{i_1}} e_1 + \alpha_2^2 \frac{\partial}{\partial x_{i_2}} e_2 + \dots + \alpha_{n+1}^2 \frac{\partial}{\partial x_{i_{n+1}}} e_{n+1} \\ (i = 1, 2, \dots, n + 1),$$

ed operando su  $f_h$  si ha:

$$\delta f_h = \mathbf{G}_1 f_h | \delta x_1 + \mathbf{G}_2 f_h | \delta x_2 + \dots + \mathbf{G}_\mu f_h | \delta x_p = 0$$

per  $h = 1, 2, \dots, \mu$ . Moltiplicando ordinatamente queste equazioni per  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_\mu$  e sommando con la (17) si avrà, dopo di aver posto

$$\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 + \dots + \lambda_\mu f_\mu = f; \\ (21) \quad (\mathbf{G}_1 f + y_1) | \delta x_1 + (\mathbf{G}_2 f + y_2) | \delta x_2 + \dots + (\mathbf{G}_p f + y_p) | \delta x_p = 0.$$

Ora, se determiniamo le  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_\mu$  in guisa che  $\mu$  delle espressioni moltiplicatrici degli  $p(n+1)$  differenziali  $\delta x_{ik}$  ( $i=1, 2, \dots, p; k=1, 2, \dots, n+1$ ) si annullino, la (21) diverrà un'equazione soddisfatta da valori arbitrari dei rimanenti  $p(n+1) - \mu$  differenziali; epperò, per quei valori delle  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_\mu$  dovranno essere nulli anche le corrispondenti espressioni moltiplicatrici.

Ciò equivale ad uguagliare a zero tutte le espressioni moltiplicatrici delle  $\delta x_{ik}$ , e poi a determinare le  $\lambda$  col mezzo di  $\mu$  fra esse. In questa intesa, noi possiamo dunque immaginare scritta la equazione generale della *Statica* in  $S_n$  nella maniera seguente:

$$(22) \quad \sum_{r=1}^{r=p} (\mathbf{G}_r f + y_r) \delta x_r = 0.$$

Con l'enunciato delle forze perdute l'equazione generale della *Dinamica* si può allora scrivere nella forma

$$(23) \quad \sum_{r=1}^{r=p} \left( m_r \frac{d^2 x_r}{dt^2} - \mathbf{G}_r f - y_r \right) \delta x_r = 0.$$

II. Se, invece delle (19), i vincoli fossero dati dando  $x_1, x_2, \dots, x_p$  come funzioni, in termini finiti, di un certo numero  $s$  di parametri indipendenti  $q_1, q_2, \dots, q_s$ ; sicchè sia, ad esempio,

$$(24) \quad x_{ik} = \varphi_{ik}(q_1, q_2, \dots, q_s)$$

per  $i = 1, 2, \dots, p$  e  $k = 1, 2, \dots, n+1$ :

introducendo allora un altro parametro  $q_{s+1}$ , che si dirà parametro di omogeneità con lo scrivere  $q_i:q_{s+1}$  al posto di  $q_i$  ( $i=1, 2, \dots, s$ ) e che si farà poi eguale ad 1, vi saranno da distinguere tre casi, secondochè  $s \leq n$ .

Nel terzo caso si *amplierà* l' $S_n$  costruendo un  $S_s$  con l'aggregare alle  $n+1$  unità  $e_1, e_2, \dots, e_{n+1}$  che hanno servito alla costruzione di  $S_n$  altre  $s-n$  unità  $e_{n+2}, e_{n+3}, \dots, e_{s+1}$  indipendenti da quelle prime, indipendenti fra loro ed a moduli normali  $\alpha_{n+2}, \alpha_{n+3}, \dots, \alpha_{s+1}$ ; negli altri due casi, si indicherà con  $S_s$  lo spazio contenuto in  $S_n$ , o *combaciante* con  $S_n$ , individuato dalle  $s+1$  unità  $e_1, e_2, \dots, e_{s+1}$ .

Ciò fatto, si consideri, in  $S_s$ , il punto

$$(25) \quad q = q_1 e_1 + q_2 e_2 + \dots + q_{s+1} e_{s+1};$$

per ogni punto generico  $x$  del sistema X, si avrà

$$\delta x_r = \delta \varphi_{r1} \cdot e_1 + \delta \varphi_{r2} \cdot e_2 + \dots + \delta \varphi_{r,n+1} \cdot e_{n+1},$$



da cui

$$(26) \quad \sum_{r=1}^{r=p} (y_r | \delta x_r) = \sum_{r=1}^{r=p} \left( \frac{y_{r1}}{\alpha_1^2} \delta \varphi_{r1} + \frac{y_{r2}}{\alpha_2^2} \delta \varphi_{r2} + \dots + \frac{y_{r,n+1}}{\alpha_{n+1}^2} \delta \varphi_{r,n+1} \right).$$

Ora, è  $\delta \varphi_{ri} = \mathbf{G}_q \varphi_{ri} | \delta q$ , ove  $\mathbf{G}_q$  è il simbolo di *gradiente* rispetto a  $q$ , cioè l'operatore

$$\mathbf{G}_q = \alpha_1^2 \frac{\partial}{\partial q_1} e_1 + \alpha_2^2 \frac{\partial}{\partial q_2} e_2 + \dots + \alpha_{s+1}^2 \frac{\partial}{\partial q_{s+1}} e_{s+1};$$

dunque sarà, ritenendo le  $y$  come costanti rispetto a  $\mathbf{G}_q$ , anche quando dipendano dalle  $q$ , e ponendo

$$(27) \quad \frac{1}{\alpha_1^2} \sum_{r=1}^{r=p} y_{r1} \varphi_{r1} + \frac{1}{\alpha_2^2} \sum_{r=1}^{r=p} y_{r2} \varphi_{r2} + \dots + \frac{1}{\alpha_{n+1}^2} \sum_{r=1}^{r=p} y_{r,n+1} \varphi_{r,n+1} = \mathbf{Q}:$$

$$(28) \quad \sum_{r=1}^{r=p} (y_r | \delta x_r) = (\mathbf{G}_q \mathbf{Q} | \delta q).$$

Tenendo conto della (28), scriviamo ora la (18) nella forma

$$(29) \quad (\mathbf{G}_q \mathbf{Q} | \delta q) = \sum_{r=1}^{r=p} m_r \left( \frac{d^2 x_r}{dt^2} | \delta x_r \right),$$

e denotiamo con

$$(30) \quad \mathbf{T} = \frac{\gamma^2}{2} \sum_{r=1}^{r=p} m_r \tau \left( \frac{dx_r}{dt} | \frac{dx_r}{dt} \right)$$

l'*energia cinetica* del sistema  $\mathbf{X}$  all'epoca  $t$  (le  $q_1, q_2, \dots, q_{s+1}$  sono funzioni del tempo); avremo:

$$(31) \quad (\mathbf{G}_q \mathbf{T} | \delta q) = \delta \mathbf{T} = \gamma^2 \sum_{r=1}^{r=p} m_r \tau \left( \frac{dx_r}{dt} | \delta \frac{dx_r}{dt} \right) = \gamma^2 \sum_{r=1}^{r=p} m_r \tau \left( \frac{dx_r}{dt} | \frac{d}{dt} \delta x_r \right).$$

Sommando, membro a membro, questa equazione con la (29), moltiplicata per  $\gamma^2 \tau$ , avremo ancora

$$\mathbf{G}_q (\gamma^2 \tau \mathbf{Q} + \mathbf{T}) | \delta q = \gamma^2 \sum_{r=1}^{r=p} m_r \tau \left[ \left( \frac{d^2 x_r}{dt^2} | \delta x_r \right) + \left( \frac{dx_r}{dt} | \frac{d}{dt} \delta x_r \right) \right],$$

ovvero:

$$(32) \quad \mathbf{G}_q (\gamma^2 \tau \mathbf{Q} + \mathbf{T}) | \delta q = \gamma^2 \frac{d}{dt} \sum_{r=1}^{r=p} m_r \tau \left( \frac{dx_r}{dt} | \delta x_r \right).$$

Introduciamo il punto

$$q' = \frac{dq}{dt} = q'_1 e_1 + q'_2 e_2 + \dots + q'_{s+1} e_{s+1}; \quad \left( q'_h = \frac{dq_h}{dt}, h = 1, 2, \dots, s+1 \right)$$

si avrà:

$$(33) \quad \frac{dx_r}{dt} = \sum_{i=1}^{i=n+1} (\mathbf{G}_q \varphi_{ri} | q') e_i \dots,$$

$$(34) \quad \delta x_r = \sum_{i=1}^{i=n+1} (\mathbf{G}_q \varphi_{ri} | \delta q) e_i \dots,$$

e da queste segue

$$\left( \frac{dx_r}{dt} | \delta x_r \right) = \sum_{i=1}^{i=n+1} \frac{1}{\alpha_i^2} (\mathbf{G}_q \varphi_{ri} | q') (\mathbf{G}_q \varphi_{ri} | \delta q),$$

ovvero:

$$(35) \quad \left( \frac{dx_r}{dt} | \delta x_r \right) = \left[ (\mathbf{G}_q \varphi_{r1} | q') \frac{\mathbf{G}_q \varphi_{r1}}{\alpha_1^2} + \dots + (\mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1} | q') \frac{\mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1}}{\alpha_{n+1}^2} \right] | \delta q.$$

Dal confronto con la (32) viene

$$\begin{aligned} & \mathbf{G}_q(\gamma^2 \tau \mathbf{Q} + \mathbf{T}) | \delta q = \\ & = \gamma^2 \frac{d}{dt} \Sigma m_r \tau \left[ (\mathbf{G}_q \varphi_{r1} | q') \frac{\mathbf{G}_q \varphi_{r1}}{\alpha_1^2} + \dots + (\mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1} | q') \frac{\mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1}}{\alpha_{n+1}^2} \right] | \delta q; \end{aligned}$$

e da questa poichè  $\delta q$  è arbitrario:

$$(36) \quad \begin{aligned} & \mathbf{G}_q(\gamma^2 \tau \mathbf{Q} + \mathbf{T}) = \\ & = \gamma^2 \frac{d}{dt} \Sigma m_r \tau \left[ (\mathbf{G}_q \varphi_{r1} | q') \frac{\mathbf{G}_q \varphi_{r1}}{\alpha_1^2} + \dots + (\mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1} | q') \frac{\mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1}}{\alpha_{n+1}^2} \right]. \end{aligned}$$

Ora, dalla (30) e dalla (33) caviamo

$$(37) \quad \mathbf{T} = \frac{\gamma^2}{2} \Sigma m_r \tau \left[ \frac{(\mathbf{G}_q \varphi_{r1} | q')^2}{\alpha_1^2} + \frac{(\mathbf{G}_q \varphi_{r2} | q')^2}{\alpha_2^2} + \dots + \frac{(\mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1} | q')^2}{\alpha_{n+1}^2} \right]$$

e da questa, considerando la T come funzione quadratica delle  $q'_1, q'_2, \dots, q'_{s+1}$

$$(38) \quad \left( \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial q'_h} \right) = \gamma^2 \Sigma m_r \tau \left[ \frac{(\mathbf{G}_q \varphi_{r1} | q')}{\alpha_1^2} \mathbf{G}_q \varphi_{r1} + \dots + \frac{(\mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1} | q')}{\alpha_{n+1}^2} \mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1} \right] | e_h$$

( $h = 1, 2, \dots, s + 1$ ).

Ne segue, indicando con  $\mathbf{G}_{q'}$  il *gradiente* rispetto al punto  $q'$ , cioè l'operatore

$$(39) \quad \mathbf{G}_{q'} = \alpha_1^2 \frac{\partial}{\partial q'_1} e_1 + \alpha_2^2 \frac{\partial}{\partial q'_2} e_2 + \dots + \alpha_{s+1}^2 \frac{\partial}{\partial q'_{s+1}} e_{s+1}$$

che si avrà

$$(40) \quad \mathbf{G}_{q'} \mathbf{T} = \gamma^2 \sum_{r=1}^{r=p} m_r \tau \left[ (\mathbf{G}_q \varphi_{r1} | q') \frac{\mathbf{G}_q \varphi_{r1}}{\alpha_1^2} + \dots + (\mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1} | q') \frac{\mathbf{G}_q \varphi_{r,n+1}}{\alpha_{n+1}^2} \right],$$

ed allora la (41) diventa

$$(41) \quad \mathbf{G}_q(\gamma^2\tau\mathbf{Q} + \mathbf{T}) = \frac{d}{dt} \mathbf{G}_{q'}\mathbf{T},$$

e questa è l'equazione generale della Dinamica del sistema X nelle condizioni supposte. Quanto all'equazione generale della Statica nelle medesime condizioni, dalla (28) si deduce che essa si presenta nella forma

$$(42) \quad (\mathbf{G}_q\mathbf{Q}|\delta q) = 0,$$

e, per essere  $\delta q$  arbitrario, si riduce alla seguente

$$(43) \quad \mathbf{G}_q\mathbf{Q} = 0.$$

La (41) si scinde nelle seguenti  $s + 1$ :

$$(44) \quad \gamma^2\tau \left( \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial q_h} \right) + \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial q_h} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial q'_h} \right) \quad h = 1, 2, \dots, s + 1,$$

dove le parentesi per le  $\left( \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial q_h} \right)$  e le  $\left( \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial q'_h} \right)$  stanno ad indicare che le derivate vanno prese solo in quanto le  $q_1, q_2, \dots, q_{s+1}$  entrano nelle  $\varphi_{ri}$  (vedi form. 27) e le  $q'_1, q'_2, \dots, q'_{s+1}$  esplicitamente nella  $\mathbf{T}$ .

Le (44) convergono ad ogni spazio nel quale una determinazione metrica conferisca al quadrato dell'elemento lineare la forma

$$ds^2 = \gamma^2\tau(dx|dx) = \gamma^2\tau \sum_{i=1}^{i=n+1} \frac{dx_i^2}{\alpha_i^2},$$

ove  $\gamma, \tau, \alpha_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n + 1$ ) hanno il significato dato innanzi; e sia

$$x = x_1 e_1 + x_2 e_2 + \dots + x_{n+1} e_{n+1}.$$

**Matematica.** — *Sulla teoria delle equazioni integrali generalizzate.* Nota dell'ing. GIOVANNI GIORGI, presentata dal corrisp. G. LAURICELLA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

*Astrofisica.* — *Variazioni nello spettro della Nova (18. 1912) Geminorum 2.* Nota di V. FONTANA, presentata dal Socio A. RICCÒ.

*Fisica.* — *Bussola azimutale ad onde hertziane.* Nota dell'ing. A. TOSI, presentata dal Socio MILLOSEVICH.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

*Chimica.* — *Sul peso molecolare del selenio in soluzione* <sup>(1)</sup>. Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

1. Le determinazioni crioscopiche contenute nella presente Nota sono la continuazione delle ricerche da me istituite sul peso molecolare del selenio in soluzione allo scopo di illustrare il comportamento che questo metalloide presenta nell'iodio fuso. Gli abbassamenti del punto di congelamento forniti dal selenio in soluzione nell'iodio corrispondono infatti, come ho ripetutamente dimostrato <sup>(2)</sup>, ad una grandezza molecolare prossima ad  $\text{Se}_2$  la quale se concorda con quella ricavata dalla densità di vapore a varie temperature <sup>(3)</sup>, è però assai diversa dai valori  $\text{Se}_8$  e  $\text{Se}_{10}$  a cui conducono le depressioni crioscopiche misurate da Beckmann nel fosforo <sup>(4)</sup> e nello ioduro di metilene <sup>(5)</sup>.

Le ragioni di questo diverso contegno osmotico del selenio sono da ricercarsi o nella possibilità che allo stato di soluzione anche gli elementi poliatomici subiscano una dissociazione molecolare dovuta alla speciale azione del mezzo, alla diluizione e alla temperatura, come Timofejeff <sup>(6)</sup> e Popoff <sup>(7)</sup> avrebbero osservato per le molecole ottoatomiche dello zolfo nelle soluzioni diluite di benzolo e dimetilnilina, o nella possibilità che nel campo del fuso e quindi nelle condizioni sperimentali stesse in cui si compie la de-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Univ. di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 389 (1908) e vol. XVIII, 2° sem., pag. 264 (1909).

<sup>(3)</sup> Biltz. Z. f. physik. Chem. 19, pag. 385 (1896); Szarvasy. Ber. 30, pag. 1244 (1897).

<sup>(4)</sup> Z. f. physik. Chem. 22, pag. 614 (1897).

<sup>(5)</sup> Z. f. physik. Chem. 42, pag. 853 (1903).

<sup>(6)</sup> C. C. 1903, II, pag. 1266.

<sup>(7)</sup> C. C. 1903, II, pag. 1265.

terminazione del peso molecolare, si formino composti fra il metalloide e l'iodio (p. es.  $\text{Se}_2\text{I}_2$ ).

Contro quest'ultima ipotesi stanno in parte le esperienze di Pellini e Pedrina (1) sull'equilibrio di solubilità relativo al sistema binario Se-I in seguito alle quali deve escludersi la formazione, per fusione reciproca dei componenti, di ioduri di selenio esistibili come fasi solide. Nemmeno i saggi colorimetrici di Beckmann (2) che si riferiscono già a condizioni sperimentali diverse, provano l'esistenza di combinazioni fra selenio e iodio come ho avuto occasione di far subito rilevare in una precedente Nota (3).

Per portare un ulteriore contributo alla conoscenza dello stato molecolare del selenio in soluzione, sin dal mio primo lavoro sullo stesso argomento ho manifestato il proposito di estendere le misure osmotiche ad altri solventi. A tal fine ho recentemente sperimentato col metodo crioscopico le soluzioni del selenio in cloruro mercurico fuso (4) riconoscendo che in questo mezzo la complessità del selenio va continuamente diminuendo col crescere della diluizione come se la molecola poliatomica subisse una graduale dissociazione.

Ora mi è sembrato non privo di interesse proseguire le ricerche crioscopiche in un solvente analogo: il bromuro mercurico, già studiato da Beckmann e più tardi da Guinchant per la determinazione dei pesi molecolari di molti sali.

2. Per escludere la formazione di composti nel sistema binario  $\text{HgBr}_2\text{-Se}$  ho intrapreso, come già per il sistema analogo  $\text{HgCl}_2\text{-Se}$ , due serie di ricerche preliminari e cioè lo studio dell'equilibrio di solubilità fra i componenti e l'esame chimico quantitativo delle fasi solide ottenute per congelamento; ricordando peraltro che tali ricerche sono probative solo per quanto riguarda l'esistenza dei composti (di addizione o di sostituzione) capaci di cristallizzare dalle miscele fuse.

Il diagramma della fig. 1 e i dati riportati nella tabella I riassumono i fenomeni completi di equilibrio termico relativi ai miscugli di bromuro mercurico e selenio.

(1) Rend. Acc. Lincei, XVII, pag. 78 (1908).

(2) Z. f. anorg. Chem. 63, pag. 63 (1909).

(3) Rend. Acc. Lincei, XVIII, 2° sem., pag. 264 (1909).

(4) Rend. Acc. Lincei, XVIII, 2° sem., pag. 94 (1909).

TABELLA I.  
Sistema Hg Br<sub>2</sub>-Se.

Se 0 0 di miscela	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub> 1° punto d'arresto	θ <sub>3</sub> durata d'arresto in minuti	T <sub>3</sub> 2° punto d'arresto	θ <sub>3</sub> durata d'arresto in minuti
0	236°	—	—	—	—
2.9	233	—	—	—	—
7.3	230.5	227.4	14	210-211	5
10.0	229.8	227.4	22	210-211	8
14.4	227.9	227.4	38	210-211	10
22.0	—	227.4	30	210-211	14
28.2	—	227.4	27	210-211	18
35.0	—	227.4	20	210-211	21
44.5	—	227.4	8	210-211	30
55.0	227.2	—	—	210-211	48
61.0	226.5	—	—	210-211	52
68.0	224.4	—	—	210-211	63
74.0	222.2	—	—	210-211	80
78.0	?	—	—	210-211	90
86.0	?	—	—	210-211	89
92.0	?	—	—	210-211	80
96.0	?	—	—	210-211	54
100	217°	—	—	—	—

Da essi risulta subito: 1°) la inesistenza di composti di addizione cristallizzabili; 2°) la comparsa di una lacuna di solubilità allo stato liquido fra i componenti nell'intervallo di concentrazione del 16-53 % in peso di selenio. Debbo osservare che le temperature e le durate di arresto sulla orizzontale eutectica a 210-211° non poterono essere determinate che per fusione stante gli enormi e inevitabili sopraraffreddamenti a cui va soggetto il selenio; per la stessa ragione e per la grande viscosità delle miscele di cui è nota l'influenza perturbatrice sulle cristallizzazioni e sul regolare flusso termico, le temperature di congelamento T<sub>1</sub> fra 75 e 100 % di selenio risultarono troppo indecise e sconcertanti per meritare fiducia. Per ciò, fissata approssimativamente la posizione del punto criodratrico (a circa 81 %) per mezzo del massimo di durata eutectica, il presumibile complemento della curva (del resto senza importanza per le conclusioni che ci interessano) venne punteggiato. Non fu determinata la curva critica p. q.

Ad eguale risultato negativo quanto alla formazione di composti (anche di sostituzione) si perviene esaminando in quale stato è contenuto il selenio nella massa congelata, perchè basta la semplice lisciviazione con acqua per

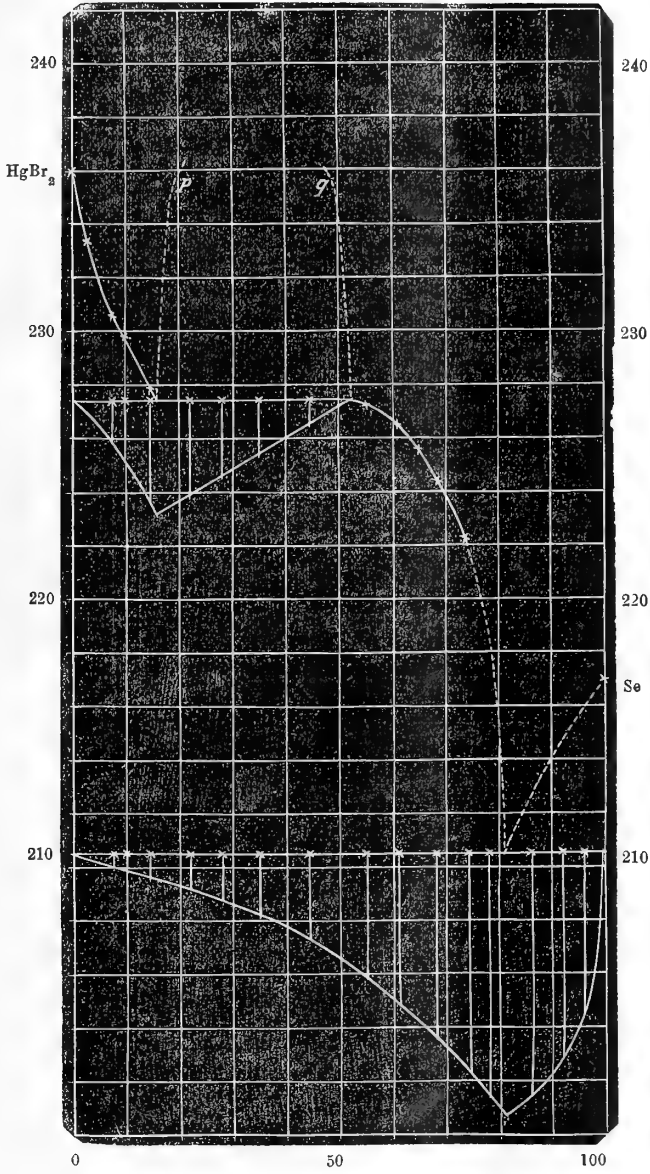


FIG. 1.

separare quantitativamente tutto il metalloide allo stato libero; ecco alcune misure eseguite su miscugli di varia concentrazione:

Miscela		conc. %	Se trovato	diff.
HgBr <sub>2</sub>	Se			
gr. 50	gr. 0,3793	0,7586	0,3796	+ 0,0003
" 50	" 0,4528	0,9056	0,4520	- 0,0008

3. L'abbassamento molecolare medio relativo al bromuro mercurico determinato da Beckmann (1) con antrachinone e fenantrenchinone fra le conc. 0,2-0,9 % raggiunge il notevole valore di  $K = 367$ . Secondo le esperienze calorimetriche di Guinchand (2) la costante calcolata colla formola di van t' Hoff sarebbe invece  $K = 403$ , valore a cui Guinchaut perviene anche con misure crioscopiche adoperando la dibromonaftalina ( $K = 407$ ) ed estrapolando i risultati per una diluizione infinita. In vista di questa divergenza ho creduto necessario di verificare l'abbassamento molecolare del solvente, curando l'esattezza sperimentale in ogni particolare.

Purificato il bromuro mercurico per sublimazione ( $PF = 238^\circ$ ), ho scelto quali sostanze normali l'antrachinone, il fenantrenchinone e lo zolfo. Per evitare l'errore dovuto alla lieve sublimabilità del solvente ho eseguito poche misure in serie partendo da una forte quantità iniziale di  $Hg Br_2$  (60-100 gr.); inoltre ho riconosciuto necessario mantenere i termometri per molto tempo, prima di usarli, alla temperatura di esperienza per rendere trascurabili gli spostamenti dello zero.

Ecco il risultato delle determinazioni eseguite con un apparecchio Beckmann a bagno di paraffina.

TABELLA II.

conc. %	$\Delta$	K
<i>Antrachinone</i> $C_{14} H_8 O_2 = 208$		
0,1892	0,37	407
0,4328	0,84	399
0,6579	1,26	388.9
<i>Fenantrenchinone</i> $C_{14} H_8 O_2 = 208$		
0,1490	0,29	404.8
0,4133	0,79	397.5
0,6980	1,31	390.3
0,2166	0,42	403.5
0,4917	0,93	393.4
0,5975	1,13	393.4
0,9730	1,75	374.1

(1) Z. an. chem. 55, pag. 175 (1907).

(2) C. r. d. l'Acad. des sciences, 149, pp. 478-81.



*Solfo*  $S_8 = 256$

0,2078	0,33	406.5
0,5304	0,82	395.8
0,4140	0,64	397
0,8096	1,26	389

L'abbassamento molecolare a grande diluizione (in media 405) concorda in modo soddisfacente col valore 403 calcolato da Guinchant. Col crescere della concentrazione si nota peraltro una spiccata diminuzione della costante crioscopica dovuta verosimilmente alla forte densità del bromuro mercurico fuso in modo analogo a quanto venne già osservato per l'ioduro di metilene <sup>(1)</sup> e per l'iodio <sup>(2)</sup>. E però non è esatto fare la media dei valori ottenuti in un intervallo esteso di concentrazione, ma deve assumersi come costante di abbassamento quella relativa alle soluzioni diluitissime come vuole la teoria di van t'Hoff. Nè parimenti sarebbe esatto l'affermare i fenomeni di polimerizzazione dal comportamento crioscopico a concentrazioni crescenti senza confrontare l'andamento dei pesi molecolari della sostanza da studiarsi con quello di altre sostanze normali esse pure sperimentate a concentrazione crescente.

Per queste ragioni nelle misure che seguono sul peso molecolare del selenio (Tab. III) si tenne come costante crioscopica il valore 405 e si eseguirono parallelamente alcune determinazioni con lo zolfo per avere una misura dell'anomalia crioscopica dovuta alla forte densità del solvente.

TABELLA III.

conc. %	$\Delta$	PM
<i>Selenio</i> $Se_8 = 633,6$		
0,1254	0,175	290.2
0,2148	0,275	316.3
0,0986	0,14	285.3
0,1452	0,195	301.6
0 2870	0,34	341.9
0,6413	0,64	405.8
1,249	1,13	447.7
2,002	1,69	479.8
3,043	2,41	511.4
4,484	3,31	548.7
5,630	3,96	575.8
7,870	4,98	640.0

<sup>(1)</sup> Garelli e Bassani, Gazz. chim. ital., 1901, I, pag. 407.

<sup>(2)</sup> Olivari, Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 2° sem., pag. 384 (1909) e vol. XIX, 1° sem., pag. 488 (1910).

*Solfo*  $S_8 = 256$

0,8096	1,26	260.2
1,344	2,01	270.8
1,859	2,71	277.8
2,670	3,69	293
3,978	4,93	326.8

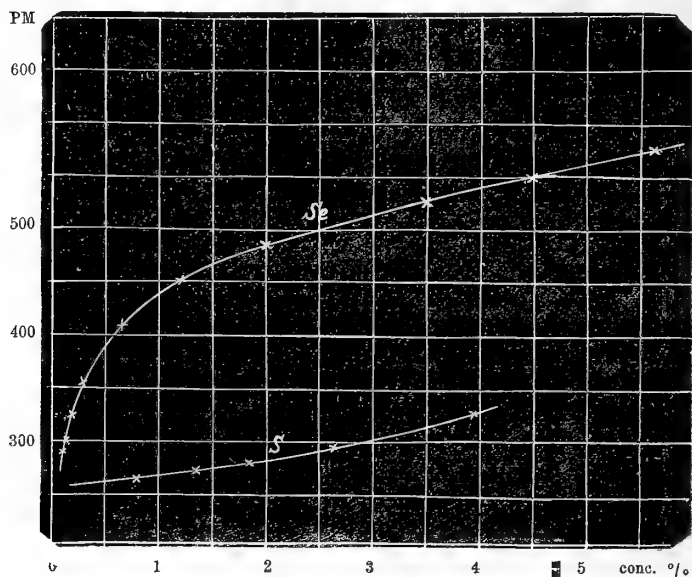


FIG. 2.

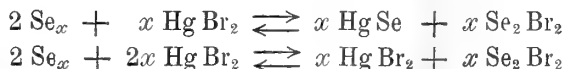
4. L'ispezione dei risultati qui riferiti e rappresentati graficamente nella fig. 2 dimostra che alle forti diluizioni raggiunte la complessità apparente del selenio è di un ordine di grandezza compreso fra  $Se_3 = 237.6$  e  $Se_4 = 316.8$  e ch'essa subisce un rapido e progressivo aumento colla concentrazione. Nell'intervallo 0,1-2% tale aumento è di gran lunga superiore a quello che potrebbe imputarsi all'elevata densità del solvente, come emerge in modo chiaro dalle esperienze comparative collo zolfo. Per concentrazioni superiori al 2% l'anomalia crioscopica dovuta alla densità del  $Hg Br_2$  si fa invece sempre più sensibile rendendo dubbio il significato dei corrispondenti valori del peso molecolare.

Precisato così il comportamento crioscopico del selenio è giunto il momento di trarre le possibili indicazioni sullo stato del metalloide in soluzione nel  $Hg Br_2$  fuso.

Le ricerche esposte al § 2 concordano nel dimostrare che la massa congelata ( $Hg Br_2 + Se$ ) non contiene in quantità percettibile alcun prodotto

di reazione chimica fra il selenio ed il solvente; ma a priori ciò non è ancora sufficiente per la retta interpretazione dei risultati crioscopici, potendo composti fra i due componenti, esistere solo nella fase liquida e decomporre per congelamento. Occorrerebbe quindi ricercare queste eventuali combinazioni del selenio nel fuso.

Ora una reazione reversibile nel fuso fra Se e Hg Br<sub>2</sub> può immaginarsi rappresentata da una di queste equazioni:



in cui Se<sub>x</sub> è la molecola del selenio di complessità incognita presente nel fuso.

Tali equilibri non sembrano però probabili; essi darebbero luogo al protobromuro di selenio (Se<sub>2</sub> Br<sub>2</sub>) liquido poco stabile che distilla a 225° con parziale decomposizione, mentre le soluzioni di selenio nel sale mercurico fuso non sviluppano prodotti volatili nemmeno se riscaldate a 260°, all'infuori di una lieve quantità di solvente sublimato (1). Per contro, fondendo una miscela di Hg Br<sub>2</sub> e Se<sub>2</sub> Br<sub>2</sub> si osservano nettamente i vapori rosso-bruni e la condensazione di protobromuro (e di altri prodotti) nelle parti fredde dell'apparecchio.

Per tutte le esposte presunzioni dovrebbe dunque concludersi che lo stato del selenio nel bromuro mercurico fuso è caratterizzato da una progressiva dissociazione delle molecole complesse (Se<sub>s</sub>?) per diluizione piuttosto che all'esistenza di reazioni chimiche tra i componenti, in modo analogo a quanto venne osservato nel cloruro mercurico.

Ci preme di far rilevare come questa conclusione abbia lo stesso significato e la stessa attendibilità di tutte le altre conclusioni che affermano la dissociazione molecolare dei corpi in soluzione; ricordiamo a questo proposito il contegno osmotico delle sostanze organiche ossidrilate in vari mezzi anomalizzanti e a forte diluizione, interpretato come una depolimerizzazione fisica del soluto comparabile a quella che si verifica spesso allo stato di gas e a pressione ridotta. Chi ritiene invece che ogni dissociazione molecolare in una fase liquida debba essere provocata da una addizione del solvente al soluto (Abegg, Walden), potrà nel nostro caso rappresentare il fenomeno con una equazione del tipo:



(1) Uguale assenza di prodotti volatili venne rilevata per le soluzioni di Se in Hg Cl<sub>2</sub> (PF = 287°.5) nelle quali il metalloide presenta lo stesso comportamento crioscopico. Ora è da notarsi che il cloruro di selenio Se<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> comincerebbe a distillare a 100-130° decomponendosi parzialmente (Ramsay).

in cui  $x < 8$ . Data l'inapplicabilità o la insufficienza dei metodi proposti per l'indagine dei sistemi omogenei, non ci è lecito di affermare nè di escludere una simile « solvatazione ».

Giunto al termine di questo lavoro mi sia permesso di porgere al prof. Plancher i miei vivi ringraziamenti per la cortese ospitalità concessami nell'Istituto da lui diretto.

**Chimica.** — *I solfoantimoniati ramosi.* Nota di N. PARRAVANO e P. DE CESARIS, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

**Chimica.** — *Azione dell'acido solforico sopra l'acenaftene.* Nota di E. OLIVIERI-MANDALÀ, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

**Chimica-fisica.** — *Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi selenioso e solforoso.* Nota II. di L. MARINO e A. TONINELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

**Biologia.** — *Alcune osservazioni morfologiche e biologiche intorno alla Forda formicaria Heyden.* Nota di DINA LOMBARDI, presentata dal Socio GRASSI.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

#### MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

ODDONE E. *Sui periodi sferoidali propri di una sfera terrestre rigida per elasticità o rigida per mutua gravitazione. Con applicazioni al ricavo dell'accelerazione di gravità alla superficie terrestre ed alle costanti elastiche di rigidità dei principali pianeti del sistema solare.* Presentata dal Socio MILLOSEVICH.

### PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA dà il triste annuncio della morte del Socio straniero prof. EDOARDO STRASBURGER, mancato ai vivi il 19 maggio 1912; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Botanica, sino dal 7 novembre 1893.

### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio RIGHI fa omaggio del volume: *Onoranze a Giovanni Capellini nel 50° anniversario del suo insegnamento nella Università di Bologna*, a nome del Comitato ordinatore del Comitato stesso di cui egli ebbe la Presidenza.

Il Socio FOÀ presenta il volume dei lavori pubblicati dall'Istituto di Anatomia patologica di Torino negli anni 1909-1911. Il volume contiene 16 Memorie corredate di molte tavole, e riguardanti diversi argomenti di Anatomia patologica e di Patologia sperimentale.

E. M.

---



I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Sevuta del 1° giugno 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

<i>Lauricella</i> . Sulla chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali e dei nuclei delle equazioni integrali	Pag. 675
<i>Nasini</i> . Per la storia della spettrochimica	" 685
<i>Id.</i> e <i>Ageno</i> . Sulla presenza dell'uranio in rocce italiane. Graniti dell'isola di Montecristo e tufo radioattivo di Finggi	" 689
<i>Id.</i> e <i>Baschieri</i> . Analisi di una molibdenite di Calabria	" 692
<i>Grassi</i> . Nuovi contributi allo sviluppo dei Murenoidi (*)	" 696
<i>Todaro</i> . Sopra l'organo di senso laterale delle Salpidae (**)	" 697
<i>Viola</i> . Determinazione, col metodo della riflessione totale, dei tre indici principali di un cristallo con una sezione qualsiasi (*)	" "
<i>Bompiani</i> . Sopra una trasformazione classica di Sophus Lie (pres. dal Corresp. <i>Castelnuovo</i> )	" "
<i>Cisotti</i> . Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> )	" 704
<i>Id.</i> Onde brevi causate da accidentalità periodiche del fondo (pres. <i>Id.</i> ) (*)	" 708
<i>Laura</i> . Sopra le vibrazioni normali di un corpo elastico immerso in un fluido (pres. dal Socio <i>Somigliana</i> ) (*)	" "
<i>Del Re</i> . Le equazioni generali per la Statica e la Dinamica dei sistemi materiali ad $n$ dimensioni ed a curvatura costante, nell'analisi di Grassmann (pres. dal Socio <i>Volterra</i> )	" 709
<i>Giorgi</i> . Sulla teoria delle equazioni integrali generalizzate (pres. dal Corresp. <i>Lauricella</i> ) (*)	" 717
<i>Fontana</i> . Variazioni nello spettro della Nova (18.1912) Geminorum 2 (pres. dal Socio <i>Ricco</i> ) (*)	" 718
<i>Tosi</i> . Bussola azimutale ad onde hertziane (pres. dal Socio <i>Millosevich</i> ) (*)	" "
<i>Olivari</i> . Sul peso molecolare del selenio in soluzione (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> )	" "
<i>Parravano</i> e <i>De Cesaris</i> . I solfoantimoniti ramosi (pres. dal Socio <i>Paterno</i> ) (*)	" 726
<i>Olivieri-Mandala</i> . Azione dell'acido solforico sopra l'acenaftene (pres. <i>Id.</i> ) (*)	" "
<i>Marino</i> e <i>Toninelli</i> . Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi seleniosi e solforosi (pres. dal Socio <i>Nasini</i> ) (*)	" "
<i>Lombardi</i> . Alcune osservazioni morfologiche e biologiche intorno alla Forda formicaria Heyden (pres. dal Socio <i>Grassi</i> ) (*)	" "

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

<i>Oddone</i> . Sui periodi sferoidali propri di una sfera terrestre rigida per elasticità o rigida per mutua gravitazione. Con applicazioni al ricavo dell'accelerazione di gravità alla superficie terrestre ed alle costanti elastiche di rigidità dei principali pianeti del sistema solare. (pres. dal Socio <i>Millosevich</i> )	" "
--	-----

(Segue in terza pagina)

(\*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

(\*\*) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

Abbonamento postale.

PERSONALE ACCADEMICO

*Blaserna* (Presidente). Dà annuncio della morte del Socio straniero prof. *Edoardo Strasburger* . . . . . Pag. 727

PRESENTAZIONI DI LIBRI

*Righi*. Fa omaggio del volume: « Onoranze a G. Capellini ecc. » . . . . . » »  
*Foa*. Presenta un volume contenente i lavori pubblicati dall'Istituto di Anatomia patologica di Torino negli anni 1909-1911, e ne discorre . . . . . » »

---



ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCCIX.  
1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 16 giugno 1912.*

Volume XXI.° — Fascicolo 12.°  
e Indice del volume.

I.° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

## 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 6 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, fuorché 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 16 giugno 1912.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

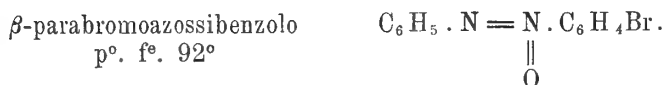
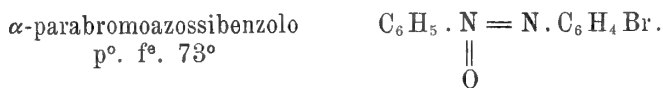
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Vibrazioni elastiche nel caso della eredità.*  
Nota del Socio VITO VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Nuove ricerche sopra gli azossicomposti aromatici* <sup>(1)</sup>. Nota del Socio A. ANGELI e di BRUNO VALORI.

Nell'ultima Nota sopra questo argomento <sup>(2)</sup>, ci siamo più specialmente occupati dei due azossicomposti isomeri:



ed abbiamo posto in rilievo le notevoli differenze che presentano fra di loro queste due sostanze: differenze nel comportamento chimico ed anche nelle

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico-farmaceutico del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 155.

proprietà fisiche; le loro forme cristalline sono pure diverse, come risulta da quanto ci ha gentilmente comunicato il dott. Emanuele Grill del Gabinetto mineralogico di questo Istituto di Studi Superiori.

*α-parabromoazossibenzolo.*

Sistema trimetrico.

a:b:c

0,345:1:—

Forme osservate:  $\{001\}$   $\{110\}$ .

Angoli misurati:

110:001 = 90°, 0'

110:1 $\bar{1}0$  = 63°, 33'

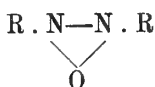
*β-parabromoazossibenzolo.*

Sistema trimetrico.

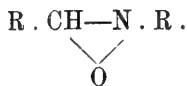
Non ha potuto eseguire misure goniometriche, a causa dell'imperfezione delle faccie. I valori angolari ottenuti al microscopio, non portano ad ammettere isomorfismo con la sostanza precedente:

110:1 $\bar{1}0$  = 76°, 30'.

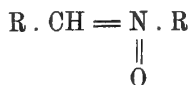
A suo tempo il Bruni <sup>(1)</sup>, basandosi sulla formula con l'ossigeno a cavallo



che veniva attribuita a queste sostanze, ha trovato che gli azossicomposti possono cristallizzare assieme ai cosiddetti eteri N- fenilici delle ossime:



Ora però che anche per queste ultime sostanze noi abbiamo proposto lo schema <sup>(2)</sup>

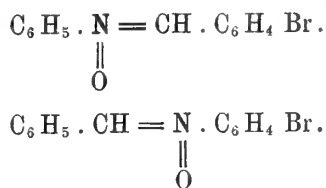


che meglio spiega il loro comportamento chimico, le cose si sono alquanto

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, vol. XI (1902), 2° sem., pag. 191.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 1° sem., pag. 546.

complicate ed era da aspettarsi che i due parabromoazossibenzoli fossero rispettivamente isomorfi con i due corrispondenti eteri fenilici bromurati:



A tale scopo, li abbiamo preparati entrambi, condensando rispettivamente la fenilidrossilamina con la parabromobenzaldeide da una parte, e dall'altra condensando benzaldeide e parabromofenilidrossilamina; il primo fonde a 162° ed il secondo a 178°: il primo venne pure analizzato:

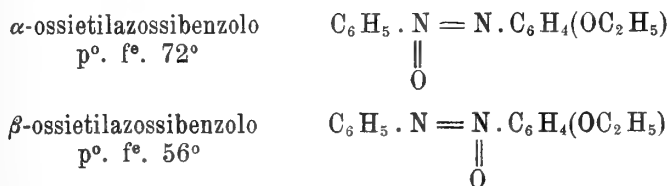
Gr. 0,1851 di sostanza dettero cc. 8 di N a 13° e 761 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> NO Br.
N	5,16	5,07

Ma entrambe queste sostanze si separano dai vari solventi sotto forma di minutissimi cristalli che non permettono di sottoporli a misure.

*I due paraossietilazossibenzoli.* — Conformemente a quanto avevamo previsto, anche il paraossietilazobenzolo [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N=N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)], per ossidazione con acqua ossigenata, in soluzione acetica, fornisce contemporaneamente i due azossicomposti isomeri:



L'azocomposto di partenza venne preparato per azione del nitrosobenzolo sopra la feuetidina ed è identico a quello ottenuto negli altri modi; esso venne sciolto in acido acetico glaciale e, dopo aggiunta di peridrol (Merck), si tenne a bagnomaria verso 70°-80°; in qualche ora la reazione è compiuta ed il liquido dapprima rosso finisce col diventare giallo chiaro. Si aggiunge acqua e la sostanza che si separa viene ricristallizzata da ligroina a basso punto di ebullizione. La parte meno solubile (forma  $\alpha$ ) fonde a 72°.

Gr. 0,1136 di sostanza dettero cc. 11,4 di N a 13° e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N	11,88	11,57

La forma  $\beta$  fonde a 56°.

Gr. 0,2556 di sostanza dettero cc. 24,7 di N a 12°,5 e 769 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O_2$
N	11,69	11,57

Per riduzione con amalgama di alluminio in soluzione eterea e successiva ossidazione con ossido giallo di mercurio, entrambe le forme forniscono lo stesso paraossietilazobenzolo, da cui si è partiti. Dalla forma  $\beta$  venne anche preparato un bromoderivato, che fonde a 130°.

Gr. 0,1514 di sostanza dettero cc. 11,5 di N a 17° e 757 mm.

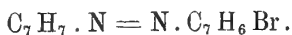
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_2O_2$ Br.
N	8,90	8,72

Come è noto, alcuni eteri etilici dei derivati ossidrilati simmetrici dell'azossibenzolo, hanno tendenza a dare cristalli liquidi; nel caso dei due eteri da noi ottenuti, come gentilmente ci comunica il prof. F. Millosevich, non fu possibile constatare la formazione di tali cristalli, benchè egli abbia cercato di ripetere le osservazioni in varie condizioni.

Per mancanza del materiale necessario, non abbiamo finora potuto estendere maggiormente lo studio di queste due sostanze.

*I due bromoazossitotoluoli.* — Una delle due forme era stata già descritta da Reissert<sup>(1)</sup> e venne ottenuta bromurando l'azossitotoluolo. È appunto da questa forma che noi siamo partiti: dapprima venne ridotta in soluzione eterea con amalgama di alluminio e, successivamente, ossidata con ossido giallo di mercurio, nello stesso solvente. Si pervenne così al bromoazootoluolo, che, come vedremo, contiene l'alogeno in posizione para:



Ricristallizzato da acido acetico glaciale, si presenta in prismi intensamente colorati in rosso, che fondono a 68°.

Gr. 0,1896 di sostanza dettero cc. 16,3 di N a 23° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_2$ Br.
N	9,74	9,69

L'azocomposto così ottenuto venne sciolto in acido acetico glaciale e poi, come al solito, venne aggiunto peridrol (Merck). Si tenne a bagnomaria verso 80° e dopo qualche ora il liquido è diventato giallo chiaro. Allora si aggiunge acqua ed il prodotto giallognolo che si separa viene ricristallizzato

(<sup>1</sup>) Berliner Berichte, 42 (1909).

più volte da etere di petrolio, raffreddando la soluzione in ghiaccio. Si ottiene così una massa cristallina indistinta, costituita da aghi microscopici riuniti a ciuffo. Fonde esattamente a 58°, mentre l'isomero di Reissert dal quale siamo partiti, fonde a: 68°.

Gr. 0,2126 di sostanza dettero cc. 17,6 di N a 24° e 738 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O Br.
N	9,24	9,18

Ridotto con amalgama di alluminio e successivamente ossidato con ossido di mercurio, rigenera lo stesso azocomposto da cui si è partiti.

In questo caso, dunque, per azione dell'acqua ossigenata non si forma un miscuglio di due isomeri, ma si ottiene una soltanto delle forme possibili.

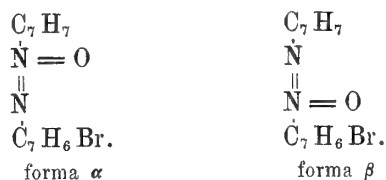
La forma  $\alpha$  (quella di Reissert) naturalmente non reagisce col bromo, giacchè essa si può ottenere anche impiegando eccesso di questo reattivo. La forma  $\beta$  invece, quella da noi ottenuta, viene prontamente colorata in bruno per azione della luce, e, per trattamento con bromo, fornisce immediatamente un derivato bibromurato che, purificato da ligroina, fonde a 111°.

Gr. 0,1501 di sostanza dettero cc. 9,9 di N a 22°,5 e 736 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O Br <sub>2</sub> .
N	7,38	7,30

Conformemente a quanto abbiamo esposto nella precedente Nota, ai due isomeri spettano senza dubbio le formule di struttura (1):



#### IL COMPORTAMENTO DEI DUE PARANITROAZOSSIBENZOLI.

a) *Trasposizione di Wallach.* — Ancora nella nostra ultima Nota venne accennato che l' $\alpha$ -parabromoazossibenzolo, riscaldato con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per qualche

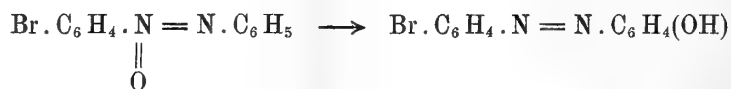
(1) Anche in queste sostanze il bromo si trova in posizione para. Per riduzione con acido cloridrico e stagno, in presenza di cloruro stannoso, si ottiene un miscuglio di due basi, che si separano bene per mezzo dei cloridrati. Il sale della base bromurata è il meno solubile e, per trattamento con alcali, pone in libertà la parabromotoluidina, che fonde a 58° ed è identica a quella già nota.

Gr. 0,2011 di sostanza dettero cc. 13,2 di N a 22°,5 e 753 mm.

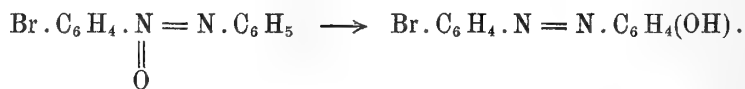
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N Br.
N	7,51	7,53

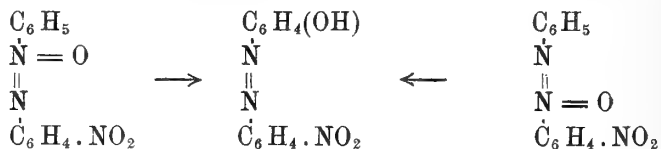
tempo alla temperatura del bagnomaria, fornisce l'ossiazocomposto isomero; ciò s'intende facilmente, giacchè si tratta della migrazione dell'atomo di ossigeno perfettamente analoga a quella che si verifica nella trasposizione, per esempio, della fenilidrossilamina in paraaminofenolo:



anzi noi ritenemmo che questa trasposizione, per la prima volta osservata da Wallach, potesse venire utilizzata per stabilire la struttura degli azossi-composti isomeri. Ma l'esperienza ci ha ben presto insegnato che ciò non si può fare, giacchè anche l'altro isomero, per analogo trattamento, fornisce l'identico prodotto:



E l'esperienza ci ha pure confermato che anche i due nitroderivati analogamente costituiti, si comportano nello stesso modo, e che tutti e due forniscono lo stesso paranitroparaossiazobenzolo:



A tale scopo basta sciogliere le sostanze in circa 20 volte il loro peso di acido solforico concentrato e tenere il liquido per un'ora alla temperatura del bagnomaria. Si versa allora in ghiaccio, ed il prodotto che si separa viene ricristallizzato da benzolo. Fonde a 213° ed è costituito da paranitroparaossiazobenzolo purissimo.

Prodotto ottenuto dalla forma  $\alpha$ :

Gr. 0,1464 di sostanza dettero cc. 22,2 di N a 22° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$
N	17,32	17,28

Prodotto ottenuto dalla forma  $\beta$ :

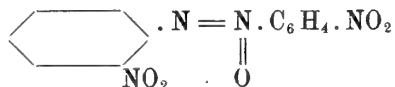
Gr. 0,1461 di sostanza dettero cc. 22,1 di N a 21° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$
N	17,33	17,28



b) *Azione dell'acido nitrico.* — Come è stato detto nelle Note precedenti, le due forme  $\alpha$  e  $\beta$  si distinguono bene dal loro comportamento alla luce, al bromo ed all'acido nitrico ( $d = 1,48$ ). La forma  $\alpha$  rimane inalterata ed invece la forma  $\beta$  alla luce diventa rossa, con bromo dà il paranitro-parabromoazossibenzolo e, con acido nitrico, un miscuglio costituito da p-p-binitroazossibenzolo e da un nuovo binitroderivato che fonde a  $135^\circ$  e che senza dubbio è da considerarsi come il paraortonitroazossibenzolo:



Gr. 0,0796 di sostanza dettero cc. 13,9 di N a  $21^\circ$  e 743 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$
N	19,82	19,45

Anche in questo caso, però, quando si impiega acido nitrico fumante ( $d = 1,52$ ), tutte e due le forme conducono agli identici prodotti, vale a dire ad un miscuglio di polinitroderivati, analogo a quello avuto da Werner e Stiasny <sup>(1)</sup>, nitrando energicamente l'azobenzolo. Come abbiamo fatto la volta scorsa <sup>(2)</sup> per la forma  $\alpha$ , così anche stavolta ci siamo limitati ad isolare ed analizzare il cosiddetto metatrinitroazossibenzolo, che fonde a  $178^\circ$ . Si è anche operato nel modo ivi descritto.

Gr. 0,0447 di sostanza dettero cc. 8,2 di N a  $19^\circ,5$  e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_7$
N	21,18	21,02

c) *Azione dell'acido cromoico.* — Ciò dimostra quindi che le due forme, per azione di energici reattivi quali l'acido solforico concentrato, ovvero l'acido nitrico fumante, forniscono gli stessi prodotti finali. A questo riguardo noteremo che l'acido nitrico agisce anche da ossidante e da ossidante in molti casi può reagire anche l'acido solforico; e perciò era giusto il supporre che la formazione dei polinitroderivati, oppure anche la isomerizzazione negli ossiazoderivati, fosse preceduta dalla trasformazione di una delle due forme nell'altra. Allo scopo di verificare sperimentalmente questa supposizione, abbiamo sottoposta la forma  $\alpha$  e  $\beta$  all'azione degli ossidanti. L'acqua ossigenata in soluzione acetica non venne presa in esame, perchè non altera i due isomeri; invece siamo ricorsi e con miglior fortuna, all'azione dell'acido

<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, XXXII (1899), pag. 3256.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., pag. 174.

cromico, in soluzione acetica. La forma  $\alpha$  del parinitrozossibenzolo non viene modificata da questo reattivo; bollita la soluzione per circa un quarto d'ora a bagnomaria e poi versando in acqua, precipita il composto inalterato e la soluzione acquosa conserva il colore giallo caratteristico delle soluzioni di acido cromico.

In modo diverso invece procedono le cose, quando si sottoponga allo stesso trattamento la forma  $\beta$ ; un grammo di sostanza e due grammi di acido cromico ed acido acetico glaciale vennero riscaldati a bagnomaria per circa un quarto d'ora; si nota sviluppo gassoso, il liquido diventa verde e, versando in acqua, si ottiene un prodotto che, ricristallizzato da alcool, venne riconosciuto identico con la forma  $\alpha$ .

Gr. 0,1241 di sostanza dettero cc. 18,6 di N a 19° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17,22	17,28

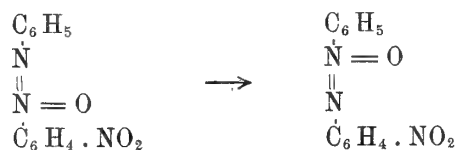
Per meglio identificarlo, venne esposto alla luce ed il colore rimase invariato; per azione del bromo a differenza della forma  $\beta$ , rimase del pari inalterato.

Gr. 0,1242 di sostanza dettero cc. 18,6 di N a 20°,5 e 748 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_3O_3$
N	17,14	17,28

Molto probabilmente, durante la trasformazione



la forma  $\beta$  assume in una prima fase, dell'ossigeno che poi cede nuovamente, ma in altro modo, e compare la forma  $\alpha$ . Infatti, come si è detto, l'acido cromico viene trasformato in acetato di cromo. La reazione inversa, vale a dire la trasformazione della forma  $\alpha$  nella forma  $\beta$ , non ci è riuscita in nessun modo.

Continueremo lo studio degli azossicomposti isomeri, estendendo l'impiego delle reazioni da noi scoperte anche ai derivati della serie alifatica.

**Cristallografia.** — *Determinazione, col metodo della riflessione totale, dei tre indici principali di un cristallo con una sezione qualsiasi.* Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Quando si colloca la sezione qualsiasi di un cristallo sul rifrattometro (p. es. quello di Abbé-Pulfrich, come il più adatto), e si determinano successivamente gli angoli della riflessione totale, avviene che si rilevano due massimi e due minimi nel giro di 180°. Siano  $A, B', B'', \Gamma$  (fig. 1) le po-

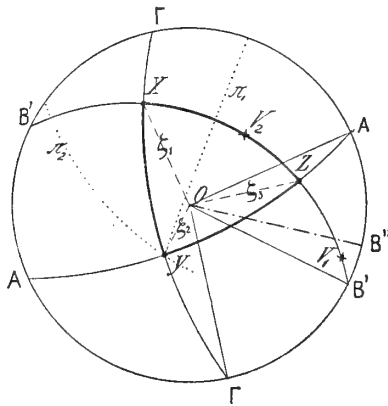


FIG. 1.

sizioni, ove hanno luogo i detti angoli particolari massimi e minimi, che vogliamo indicare rispettivamente con  $\Phi_\alpha, \Phi', \Phi'', \Phi_\gamma$ ; i due indici principali, minore  $\alpha$  e maggiore  $\gamma$ , possono essere calcolati senz'altro con le formole

$$\alpha = N \text{ sen } \Phi_\alpha \quad \text{e} \quad \gamma = N \text{ sen } \Phi_\gamma,$$

essendo  $N$  l'indice di rifrazione del mezzo isotropo, rispetto al quale ha luogo la riflessione totale del cristallo.

Per ciò che riguarda l'indice mediano  $\beta$ , il problema presenta una indecisione, poichè senza un ulteriore esame non è definito quale delle due espressioni corrisponde al vero, se:

$$\beta = \beta' = N \text{ sen } \Phi'$$

ovvero

$$\beta = \beta'' = N \text{ sen } \Phi''.$$

Per eliminare questa indecisione, e volendo risolvere il problema con una sola sezione, un solo principio è stato fino ad ora riconosciuto giusto e sufficiente: principio che io dimostrai nel 1902 <sup>(1)</sup>.

Secondo questo principio, quella delle due direzioni  $B''$  deve essere eliminata, per la quale il piano di polarizzazione è normale al piano di riflessione. Se in seguito vi furono proposte varie e varie dispute, intorno a questo metodo, esse non misero mai in discussione il principio stesso, poichè esso fu dimostrato esaurientemente, ma ebbero bensì per fine il modo di renderlo realizzabile con maggiore o minore sicurezza nell'osservazione <sup>(2)</sup>.

Io proposi di osservare il raggio riflesso con il nicol posto davanti all'oculare del rifrattometro. Ma come è noto, il piano di polarizzazione subisce una deviazione in seguito alla riflessione, e il Pockels <sup>(3)</sup> perciò propose di adottare illuminazione incidente e porre il nicol fra il cammino dei raggi incidenti. Schwietring <sup>(4)</sup> vuole raggiungere una maggiore precisione impiegando due nicols, — uno il polarizzatore, l'altro l'analizzatore, — sempre con illuminazione incidente; ovvero calcolare la deviazione che subisce il piano di polarizzazione del raggio  $B''$ .

Alle volte l'illuminazione incidente non è applicabile affatto; spesso un nicol che intercetta i raggi incidenti, oscura il campo. Due nicols, secondo

<sup>(1)</sup> C. Viola, *Die Bestimmung der optischen Constanten eines Krystalles aus einem einzingen beliebigen Schnitt*. Zeitschr. f. Krystallographie, XXXVI, 245, 1902.

Per la storia di questo problema si consulti:

C. Viola, *Sulla determinazione delle costanti ottiche dei cristalli*. Rendiconti Lincei, I, 1899.

— *Ueber die Bestimmung der optischen Constanten einer beliebigen orientirten zweiaxigen Krystalschnittes*. Zeitschr. f. Krystall., XXXI, 40, 1899.

— *Optische Studien über italienische Mineralien*. Zeitschr. f. Krystall., XXXII, 113, 1900.

— *Feldspathstudien*. Zeitschr. f. Krystall., XXXII, 305, 1900.

C. Viola, Bull. soc. mineral. franç., 25, 152, 1904.

A. Cornu, Compt. rend., 133, pag. 465.

C. Viola, *Determination des trois paramètres optiques principaux d'un cristall*. Bull. de la Société franç. de minéralogie, XXV, 147, 1902.

F. Pockels, *Lehrbuch der Kristalloptik*. Leipzig, 1906, pp. 133-202.

Fr. Schwietring, *Beiträge zur Kenntnis der partiellen und der totalen Reflexion des Lichtes an durchsichtigen inaktiven Kristallen*. Inaug. Dissert., Göttingen, 1908.

— *Eine allgemeine Methode für die eindeutige Bestimmung der drei Hauptbrechungsindizes an einem beliebigen Schnitt eines optisch zweiachsigen Kristalls*.

L. Duparc e F. Pearce, *Traité de technique minéralogique et pétrographique*. Leipzig, 1907, pag. 388-392.

<sup>(2)</sup> Fr. Schwietring, op. cit., parla di un nuovo metodo per la determinazione degli indici principali di un cristallo con una qualunque sezione. L'espressione di Schwietring non mi pare corretta, perchè si tratta effettivamente di una nuova regola per applicare lo stesso principio.

<sup>(3)</sup> F. Pockels, op. cit., pag. 133 e 202.

<sup>(4)</sup> Fr. Schwietring, op. cit.

la proposta dello Schwietring, impediscono tanto l'osservazione, che, invece di aumentare possono diminuirne, la esattezza. Un calcolo laborioso come quello proposto dallo Schwietring, farebbe abbandonare il metodo stesso.

Il principio da me stabilito per distinguere la direzione  $B''$  da quella  $B'$ , che determina l'indice  $\beta$ , può essere realizzabile in vari modi, due dei quali, i più semplici, trovano posto in questa Nota. Gli altri spero verranno riassunti in una prossima Nota.

Con le posizioni  $A, B', \Gamma$ , e i rispettivi angoli  $\widehat{\Gamma A}, \widehat{\Gamma B'}, \widehat{B'A}$  (fig. 1) si calcolano gli angoli  $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$ :

$$\text{tag}^2 \zeta_1 = - \frac{\cos \Gamma B'}{\cos B'A \cdot \cos \Gamma A},$$

$$\text{tag}^2 \zeta_2 = - \frac{\cos \Gamma A}{\cos \Gamma B' \cdot \cos B'A},$$

$$\text{tag}^2 \zeta_3 = - \frac{\cos AB'}{\cos \Gamma A \cdot \cos B'\Gamma},$$

e si costruiscono le direzioni principali ottiche  $X, Y, Z$  (i poli  $x, y, z$  nella fig. 1).

Indi si calcola

$$\beta = \beta' = N \text{ sen } \Phi',$$

con l'ipotesi che  $B'$  sia la direzione valevole; e si determina il semi-angolo degli assi ottici  $V$ , con l'espressione

$$\cos^2 V = \frac{\gamma - \beta}{\gamma - \alpha}.$$

Collocati i poli degli assi ottici  $V_1$  e  $V_2$ , si costruiscono i piani normali ad essi, e che nella fig. 1 sono rappresentati dai cerchi massimi  $\pi_1$  e  $\pi_2$ . Poichè il raggio  $B''$  deve avere per piano di polarizzazione il piano riflettente (piano del disegno), ne viene che la direzione di polarizzazione  $m m'$  giacerà in questo piano e sarà normale a  $B''$ . La direzione  $m m'$ , (fig. 2), può essere costruita adoperando del doppio decimetro, essendo che i due punti  $n, n'$  si trovano nel diametro  $m m'$  e distano egualmente dal centro  $O$ . Ovvero si calcolano gli angoli  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  mediante gli angoli dati  $\delta_1$  e  $\delta_2$ , risolvendo la relazione

$$\frac{\text{sen } \varepsilon_1}{\text{sen } \varepsilon_2} = \frac{\text{sen } \delta_1}{\text{sen } \delta_2}$$

e sapendo che  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \delta_1 + \delta_2 = 180^\circ$ .

Costruita in un modo o nell'altro la direzione  $m m'$ , il problema sarà risoluto, poichè la posizione, così tracciata, del raggio  $OB''$ , deve coincidere con quella osservata nella riflessione totale, od esservi molto prossiima. Si noti che la direzione  $m m'$  è stata supposta normale al raggio  $OB''$ , mentre che, secondo la regola, il piano d'onda è perpendicolare non al raggio ma

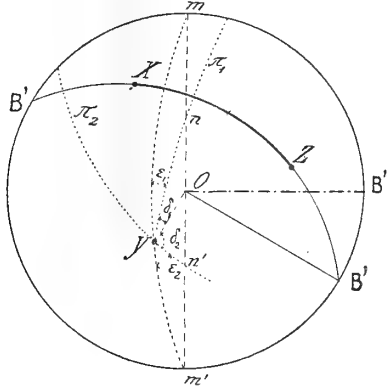


FIG. 2.

alla normale dell'onda. Ma nel caso del raggio  $B''$ , il quale si trova nel piano di incidenza con la normale, il piano d'onda di  $B''$  passerà certamente per una retta vicinissima ad  $m m'$ , e, di più, avrà il privilegio di determi-

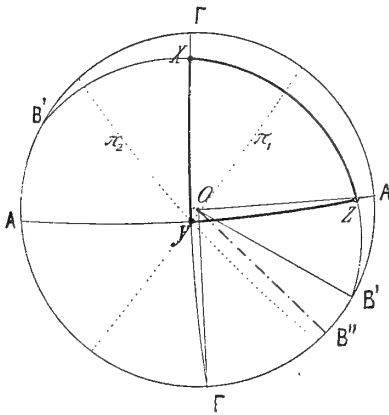


FIG. 3.

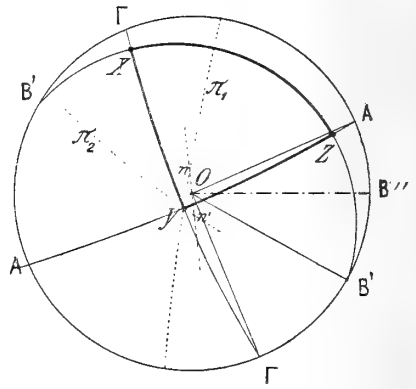


FIG. 4.

nare la direzione di polarizzazione, la quale, naturalmente, è perpendicolare al piano contenente la normale e il raggio luminoso.

Questo metodo della costruzione è pratico e sufficiente in moltissimi casi: salvo, bene inteso, il caso in cui la direzione  $B''$  cada molto prossima alla direzione  $B'$ . Esso si fonda sull'esattezza, con la quale è possibile stabilire le posizioni di  $A$ ,  $B'$ ,  $\Gamma$ . Anche quando il piano degli assi ottici fa un angolo piccolissimo col piano riflettente (figg. 3 e 4), il metodo offre sicurezza.

Con tutto ciò, stante l'incertezza con cui, nei molti casi, è possibile stabilire le posizioni dei massimi, e minimi, si può ricorrere a un metodo che è scevro di queste incertezze ed è più pratico per la maggior parte degli osservatori.

Anche questo metodo si fonda sulla ricerca del piano di polarizzazione normale al piano di incidenza. Supponiamo di avere la sezione del cristallo a faccie parallele collocata sul piattello di un conoscopio per l'osservazione in luce convergente. La condizione che esigo dal conoscopio è che tanto il condensatore quanto la lente dell'obbiettivo siano più rifrangenti del cristallo, affinché tutti i raggi con angoli di incidenza da  $0^\circ$  a  $90^\circ$  possano essere ricevuti ed osservati. Un tale conoscopio può essere realizzato facilmente mediante due semisfere, l'una da collocarsi sotto alla sezione, l'altra di sopra, con l'intercessione di un liquido molto rifrangente. Il rifrattometro stesso potrebbe funzionare da conoscopio quando avesse gli accessori di cui dà un esempio il rifrattometro di C. Klein costruito da R. Fues di Berlino <sup>(1)</sup>, ovvero il rifrattometro di F. Pearce <sup>(2)</sup> costruito dalla società ginevrina per la fabbricazione degli strumenti di fisica.

Con un tale conoscopio si vedrà l'uscita degli assi ottici, la iperbole, e le isogiri, adoperando luce monocromatica, od anche luce bianca.

Girando il preparato, nel suo piano orizzontale, gireranno i rami della iperbole intorno ai punti che rappresentano l'uscita degli assi ottici. Le direzioni di estinzione della sezione si determinano osservando il momento in cui l'uno o l'altro ramo dell'iperbole passa per il centro.

La fig. 5 dà appunto un'immagine di questo fenomeno, e presenta la sezione del cristallo in sei posizioni per rispetto ai nicols *NN* e *PP*.

Nel n. 1, la traccia del piano degli assi ottici è parallela alla direzione di uno dei nicol; girando il preparato verso destra, si ha dapprima l'immagine n. 2, dopo  $30^\circ$  di rotazione, dove uno degli assintoti dell'iperbole si avvicina al centro del campo; dopo  $60^\circ$  di rotazione, n. 3, uno degli assintoti coincide con *NN* e passa, per ciò, per il centro del campo. Nel n. 4 un ramo dell'iperbole passa per il centro, e determina perciò la posizione della sezione per l'estinzione quando i raggi luminosi sono normali alla sezione. Nel n. 6, dopo  $150^\circ$  di rotazione, la sezione è ritornata nella posizione del n. 3, quando uno dei due assintoti passa per il centro e coincide con la direzione *PP* del nicol. È evidente che nella posizione del n. 3 la direzione *B''* coincide con l'assintoto dell'iperbole il quale passa per il centro della figura, dove che la direzione *B'* è la traccia del piano degli assi ottici. In molti casi, quando cioè i due assi ottici fanno con la normale alla sezione

<sup>(1)</sup> C. Klein, *Totalreflectometer und Fernrohrmikroskop*. K. pr. Akad. d. Wiss., Berlin, 1902, pp. 104-119; C. Zeiss, *Zeitschr. f. Instrum.*, 1902, pp. 331-634; H. Rosenbusch und E. A. Wülfing, *Mikrosp. Physiographie*, Stuttgart, 1904, pag. 220.

<sup>(2)</sup> L. Duparc e F. Pearce, op. cit., pag. 410.

angoli non molto diversi, la direzione  $B''$  passa vicina a una delle due direzioni di estinzione della sezione del cristallo.

*Concludiamo dunque che, osservando il preparato in luce convergente, l'indecisione del problema qui posto è eliminata, essendo la direzione  $B''$  l'assintoto dell'iperbole che passa per il centro del campo, e diversa perciò da  $B'$  che è la traccia del piano degli assi ottici.*

Incidentalmente sia ancora rilevato che se il raggio  $B''$  è polarizzato normalmente al piano di riflessione, vi deve essere un raggio che è polarizzato nel piano di riflessione. Conducendo infatti il piano d'onda di  $B''$  pa-

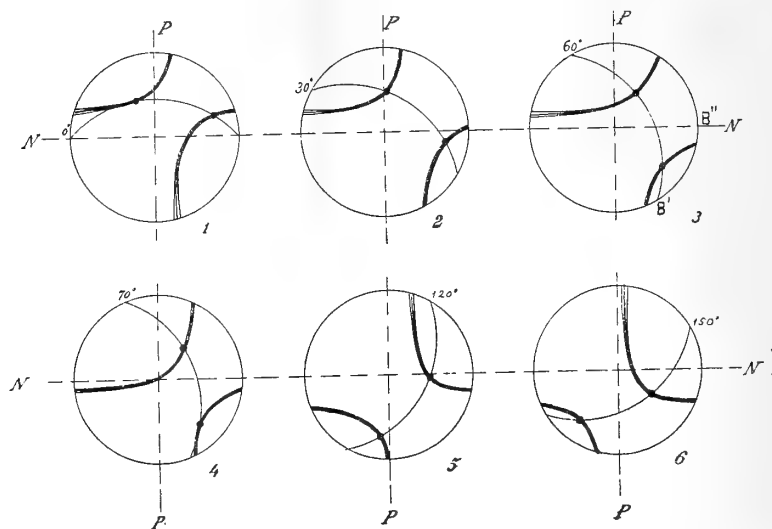


FIG. 5.

rallelamente a sè stesso fino alla tangenza con la superficie d'onda nell'altra falda, determineremo nel punto di tangenza un punto di questo raggio. Ora, stante il piccolo angolo che in generale fa il raggio con la normale alla rispettiva d'onda, questo raggio, il cui piano di polarizzazione è parallelo al piano di riflessione, sarà vicino a  $B''$ , ma non giacerà nel piano riflettente ove avviene la riflessione totale. Per avere il raggio giacente nel piano riflettente, il cui piano di polarizzazione cade nel piano di riflessione, ci si dovrà di qualche poco scostare dalla direzione  $B''$ ; ma la scostamento sarà così piccolo, che non potrà essere rilevato dalla osservazione.

Il piano d'onda di un tale raggio è normale al piano riflettente per la riflessione totale: e quindi l'angolo della riflessione totale, che chiameremo con  $\Phi_1''$ , darà senz'altro l'indice di rifrazione secondo la formola

$$n = N \text{ sen } \Phi_1'' .$$

E non sarà nemmeno difficile determinare l'angolo  $\Phi_1''$ , data la direzione di  $B''$ . Infatti, mentre in  $B''$  è un massimo o minimo, dovrà avvenire un



massimo di aumento nell'angolo della riflessione totale per grado di rotazione orizzontale, e press'a poco nella direzione di  $B''$ . Alcuni esempî chiariranno la questione.

La sezione (010) del periclino di Kramkogl (<sup>1</sup>) nel Rauris (Salisburgo), ha dato i seguenti angoli della riflessione totale nel vetro di Abbé con  $\log N = 0,276554$ :

CURVA INTERNA			CURVA ESTERNA	
Azimut sul cerchio orizzontale	Angoli della riflessione totale	Aumento per 1°	Angoli della riflessione totale	Aumento per 1°
170°	54.14.48''		54.21.30''	29.4
180	$\beta'$ 54.14.48	17.4	54.16.36	9.0
190	54.11.54	39.0	54.15.06	0.6
198	54. 6.48	30.0	$\beta''$ 54.14.59 $\frac{1}{2}$	0.25
200	54. 5.48	15.6	54.15.00	0.12
210	54. 3.12		54.15.12	

L'aumento massimo nella curva interna, opposto a  $\beta''$ , cade propriamente intorno all'azimut orizzontale di 198°. L'angolo della riflessione totale corrispondente è 54°.6'.48''; per conseguenza, l'indice intermedio di rifrazione sarà

$$n = N \text{ sen } (54^\circ.6'.48''),$$

da cui risulta

$$\log n = 0.185135 \quad \text{ed} \quad n = 1.5316.$$

Con i dati che determinano la posizione di  $B''$  si potrebbe calcolare  $n$ , e si avrebbe così una nuova prova dell'ipotesi fatta.

Altri dati si ricavano da una sezione parallela a (001) dell'albite di Prägraten (<sup>2</sup>).

CURVA INTERNA			CURVA ESTERNA	
Azimut sul cerchio orizzontale	Angoli della riflessione totale	Aumento per 1°	Angoli della riflessione totale	Aumento per 1°
20°	54. 3.48''	13.8	54.14.48''	
30	54. 6. 6	38.0	54.13.30	
37	54.10.36	41.0	$\beta''$ 54.13. 0	
40	54.12.24	7.8	54.13. 6	21.6
50	54.13.42		54.16.42	31.5
52	$\beta'$ 54.13.42		54.17.45	30.0
60	54.13.36		54.21.42	25.2
70	54.13.36		54.25.54	

(<sup>1</sup>) C. Viola, *Feldspathstudien*. Zeitschr. f. Krystall., XXXII, pp. 305 e 331.

(<sup>2</sup>) C. Viola, op. cit., pag. 325.

Il massimo di aumento,  $41''{,}0$ , per  $1^\circ$  azimutale, si verifica di fronte a  $\beta''$  nella curva interna. L'angolo di  $54^\circ{.}10'.36''$  per cui l'aumento è massimo, può dunque essere utilizzato per il calcolo di un indice medio di rifrazione:

$$n = N \operatorname{sen} (54^\circ{.}10'.36'')$$

$$\text{ossia } \log n = 0.185479 \quad \text{e} \quad n = 1.5327.$$

**Matematica.** — *Sopra un'estensione del teorema di Riesz-Fisher.* Nota I del dott. LUIGI AMOROSO, presentata dal Corrispondente G. LAURICELLA.

Sia data una successione numerabile di infinite funzioni reali di una variabile reale  $x$

$$(1) \quad \Phi_1(x), \Phi_2(x), \dots, \Phi_n(x), \dots$$

finite e continue, normali ortogonali, nell'intervallo (01)

$$(2) \quad \int_0^1 \Phi_m(x) \Phi_n(x) dx = 0 \quad m \neq n \\ = 1 \quad m = n.$$

Alle funzioni (1) facciamo corrispondere biunivocamente i numeri di una successione  $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ . Se la serie  $\sum_{n=1}^{\infty} a_n^2$  converge, allora, secondo il teorema di Riesz-Fisher, esiste nell'intervallo (01) una funzione reale  $f(x)$  per la quale si ha

$$\int_0^1 \Phi_m(x) f(x) dx = a_m, \quad \int_0^1 (f(x))^2 dx = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \quad n = 1, 2, \dots$$

gl'integrali essendo presi nel senso di Lebesgue <sup>(1)</sup>.

Ci proponiamo nella presente Nota di dare una estensione di questo teorema, della quale dovremo fare applicazione in lavori successivi.

**1. Definizioni fondamentali.** — Diciamo  $\Omega$  l'insieme delle funzioni reali, delle variabili reali  $x, t, f(x, t)$  integrabili in senso di Lebesgue ri-

<sup>(1)</sup> Cfr. F. Riesz, *Sur les systèmes orthogonaux de fonctions*. Compt. Rendus, 1907, pag. 615; *Sur les suites de fonctions mesurables*. Id. id., 1909, pag. 1303. — E. Fisher, *Sur la convergence en moyenne*. Id. id., 1907, pag. 1022. — H. Weyl, *Ueber die Konvergenz von Reihen die nach Orthogonalfunktionen fortschreiten*. Mat. Ann. Bd. 66, 1909, Seite 225. — A. Haar, *Zur Theorie der orthogonalen Funktionensysteme*. Mat. Ann. Band. 69, 1910, Seite 331; Band. 71, 1912, Seite 38. — M. Plancherel, *Contribution à l'étude de la représentation d'une fonction arbitraire*, ecc. Rend. Circolo Mat., Palermo, tomo XXX, 1910, pag. 289.

spetto ad  $x$  nell'intervallo  $(0, 1)$ , in modo che gl'integrali (in senso di Lebesgue)

$$\int_0^1 f(x, t) dx$$

sieno funzioni finite e continue di  $t$  per tutti i valori di  $t$  superiori ad una quantità finita  $t_0$ .

Data una successione di funzioni di  $\Omega$

$$(3) \quad f_1(x, t), f_2(x, t), \dots, f_n(x, t), \dots$$

diremo che essa è *convergente in media rispetto ad  $x$ , uniformemente rispetto a  $t$* , se detti  $m, h$  due numeri positivi, l'espressione

$$\int_0^1 \{f_{m+h}(x, t) - f_m(x, t)\}^2 dx$$

al crescere di  $m$  tenda, *uniformemente rispetto a  $t$ , al limite zero*.

Diremo che la successione stessa *converge in media rispetto ad  $x$ , uniformemente rispetto a  $t$ , verso una funzione  $f(x, t)$* , se esiste una funzione di  $\Omega$ , per cui l'espressione

$$\int_0^1 \{f(x, t) - f_m(x, t)\}^2 dx$$

al crescere di  $m$ , tenda, *uniformemente rispetto a  $t$ , a zero*.

Analogamente, data la successione di funzioni di  $\Omega$ :

$$f_1(x, t), f_2(x, t), \dots, f_m(x, t), \dots$$

diremo che essa *converge uniformemente rispetto a  $t$  ed uniformemente in generale rispetto ad  $x$* , se ad ogni numero positivo  $\varepsilon < 1$  si può far corrispondere, per qualunque valore di  $t \geq t_0$ , un insieme  $\Gamma(t)$  di punti dell'intervallo  $(0, 1)$  di misura  $1 - \varepsilon$ , in modo che la successione considerata converga uniformemente rispetto alle variabili  $x$  e  $t$ , qualunque sia  $t \geq t_0$ , qualunque sia  $x$  nell'insieme  $\Gamma(t)$ .

Sempre nello stesso ordine di idee, diremo che una funzione  $f(x, t)$  di  $\Omega$ , è *determinata in generale rispetto ad  $x$* , se ad ogni numero positivo  $\varepsilon < 1$  si può far corrispondere, per qualunque valore di  $t \geq t_0$ , un insieme di punti dell'intervallo  $(0, 1)$  di misura  $1 - \varepsilon$ , nel quale la funzione  $f(x, t)$  è univocamente determinata.

2. Lemma. *Se le funzioni (3) nell'intervallo  $(0, 1)$  convergono in media rispetto ad  $x$ , uniformemente rispetto a  $t$ , per  $t \geq t_0$  esiste una funzione  $f(x, t)$  di  $\Omega$ , verso cui una conveniente successione, estratta dalle (3):*

$$f_{\mu_1}(x, t), f_{\mu_2}(x, t), \dots, f_{\mu_n}(x, t), \dots$$

*converge uniformemente rispetto a  $t$  ed uniformemente in generale rispetto*

ad  $x$ . La funzione  $f(x, t)$ , così definita, è determinata in generale rispetto ad  $x$ .

La dimostrazione di questo lemma si fa estendendo punto per punto la dimostrazione data da Plancherel per il caso in cui manchi la variabile  $t$ . Sia  $\varepsilon_m(t)$  il limite superiore degli integrali

$$\int_0^1 \{f_{m+h}(x, t) - f_m(x)\}^2 dx$$

per  $h = 1, 2, \dots$ . Per le ipotesi fatte  $\varepsilon_m(t)$ , al crescere di  $m$ , tende, uniformemente rispetto a  $t$  per  $t \geq t_0$ , al limite zero. Possiamo allora estrarre dalla successione  $\varepsilon_1(t), \varepsilon_2(t), \dots$  una serie uniformemente convergente per  $t \geq t_0$ :  $\varepsilon_{\mu_1}(t) + \varepsilon_{\mu_2}(t) + \dots$ . Ciò porta che, detta  $l_1, l_2, \dots$  una successione di numeri positivi tendenti a zero, e  $\delta_1 + \delta_2 + \dots$  una serie convergente a termini positivi, sarà sempre possibile determinare un indice  $\mu_h$ , tale che si abbia  $\sum_{n=h}^{\infty} \varepsilon_{\mu_n}(t) < \frac{1}{2} l_h \delta_h$ , qualunque sia  $t \geq t_0$ . Ne segue (ripetendo letteralmente i ragionamenti di Plancherel (loc. cit.) dalla linea 20 della pagina 293 ove dice: « *cherchons a déterminer, ...* » fino alla linea 12 della pagina 294 e cioè fino alla formula  $m(A'_{h', h}) \leq \delta_h$ , che non contiene più la variabile  $t$ ), che esiste nell'intervallo (01) un insieme di punti  $A_h(t)$  di misura uguale o maggiore di  $1 - \delta_h$ , per cui si ha:

$$|f_{\mu_p}(x, t) - f_{\mu_q}(x, t)| < 2l_h$$

per tutti i valori di  $p$  e  $q$  superiori ad un certo numero  $h'$ , qualunque sia il punto  $x$  dell'insieme  $A_h(t)$ , qualunque sia  $t > t_0$ . Ma allora, detto  $B_h(t)$  l'insieme formato da tutti i punti dell'intervallo (01) comuni a tutti gli insiemi  $A_h(t), A_{h+1}(t), A_{h+2}(t), \dots$ , si avrà:

$$|f_{\mu_p}(x, t) - f_{\mu_q}(x, t)| < 2l_j \quad p, q > j'$$

per  $j = h, h+1, \dots$ ,  $j'$  avendo rispetto ad  $j$  lo stesso significato che  $h'$  rispetto ad  $h$ . Dunque la serie

$$f_{\mu_1}(x, t) + f_{\mu_2}(x, t) + \dots$$

converge uniformemente rispetto ad ambedue le variabili  $x, t$  per ogni valore di  $t \geq t_0$  e per ogni valore di  $x$ , corrispondente ad un punto dell'insieme  $B_h(t)$ : ma la misura di  $B_h(t)$  è uguale almeno a

$$1 - (\delta_h + \delta_{h+1} + \dots),$$

quindi è vicina a 1 tanto quanto si vuole, ecc. (vedi Plancherel, loc. cit., pp. 294, 295).

3. **Teorema.** — *Data nell'intervallo (01) la successione di funzioni (1): inoltre una successione di funzioni della variabile  $t$ , finite e continue per  $t \geq t_0$*

$$(5) \quad P_1(t), P_2(t), \dots, P_n(t), \dots$$

*tali che la serie*

$$(6) \quad \sum_{n=1}^{\infty} (P_n(t))^2$$

*converga uniformemente per tutti i valori di  $t \geq t_0$ , allora esiste una serie di numeri interi positivi crescenti  $\mu_1, \mu_2, \dots$  tali che posto:*

$$R_m(x, t) = \Phi_1(x) P_1(t) + \Phi_2(x) P_2(t) + \dots + \Phi_m(x) P_m(t)$$

*la serie*

$$(7) \quad R_{\mu_1}(x, t) + (R_{\mu_2}(x, t) - R_{\mu_1}(x, t)) + \dots$$

*converge uniformemente rispetto a  $t$ , per  $t \geq t_0$ , uniformemente in generale rispetto ad  $x$ , per  $0 \leq x \leq 1$ , verso una funzione  $F(x, t)$ , per cui si ha:*

$$(8) \quad \int_0^1 (F(x, t))^2 dx = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n(t)]^2, \quad \int_0^1 \Phi_m(x) F(x, t) dx = P_m(t) \\ m = 1, 2, \dots, t \geq t_0.$$

Si ha infatti, detti  $m, h$  due numeri interi positivi e ricordando la posizione (7), e le (2)

$$\int_0^1 [R_{m+h}(x, t) - R_m(x, t)]^2 dx = \int_0^1 \left\{ \sum_{\rho=m+1}^{m+h} \Phi_\rho(x) P_\rho(t) \right\}^2 dx = \sum_{\rho=m+1}^{m+h} (P_\rho(t))^2,$$

da cui, data la convergenza uniforme della serie (6), segue immediatamente che l'espressione

$$\int_0^1 (R_{m+h}(x, t) - R_m(x, t))^2 dx$$

al crescere di  $m$  tende, uniformemente rispetto a  $t$ , per  $t \geq t_0$ , al limite zero. Ciò prova che le funzioni  $R_1(x, t), R_2(x, t), \dots$  convergono in media rispetto ad  $x$  nell'intervallo (01), uniformemente rispetto a  $t$  per  $t \geq t_0$ , nel senso indicato al n. 1 di questa Nota; ed allora, per il lemma precedente, è possibile estrarre una successione

$$R_{\mu_1}(x, t), R_{\mu_2}(x, t), \dots$$

convergente uniformemente rispetto a  $t$  per  $t \geq t_0$ , ed uniformemente in generale rispetto ad  $x$  verso una funzione  $F(x, t)$ . Si avrà così

$$(9) \quad F(x, t) = \sum_1^{\mu_1} \Phi_\mu(x) P_\mu(t) + \sum_{\mu_1+1}^{\mu_2} \Phi_\mu(x) P_\mu(t) + \dots$$

per  $t \geq t_0$ , per  $0 \leq x \leq 1$ , esclusi per ogni  $t \geq t_0$  i valori di  $x$  corrispondenti ai punti di un insieme di misura nulla.

Nella (9) moltiplicando ambo i membri per  $\Phi_m(x) dx$  ed integrando da 0 ad 1 si raccoglie:

$$(10) \quad \int_0^1 \Phi_m(x) F(x, t) dx = P_m(t) \quad m = 1, 2, \dots$$

Finalmente, sempre dalla (9), moltiplicando ambo i membri per  $F(x, t)$  ed integrando da 0 ad 1, tenuto conto delle (8), si raccoglie ancora

$$\int_0^1 |F(x, t)|^2 dx = \sum_{m=1}^{\infty} (P_m(t))^2$$

come era stato enunciato.

**Matematica.** — *Sulla teoria delle equazioni integrali e delle loro generalizzate.* Nota I dell'ing. GIOVANNI GIORGI, presentata dal Corrisp. G. LAURICELLA.

1. — La teoria più generale che noi conosciamo per la trattazione delle equazioni integrali è quella data recentemente dal prof. Volterra nella serie di lavori pubblicata in questi Rendiconti, dal 1909 al 1911. È una teoria che procede con mezzi molto semplici e di portata grandissima, e in fatto include la maggior parte delle altre conosciute, come caso particolare; inoltre, si applica a una categoria di problemi molto più lata, p. es. a equazioni integro-differenziali, equazioni integrali non lineari di vari tipi, ed altre equazioni funzionali di carattere molto generale. Essa è tutta fondata sulla considerazione delle *funzioni permutabili* che nella VII Nota di tale serie (1) vengono definite (§ 1, in principio) con queste parole: « Due funzioni finite e continue  $F_1(x, y)$  e  $F_2(x, y)$ , tali che

$$(A) \quad \int_x^y F_1(x, \xi) F_2(\xi, y) d\xi = \int_x^y F_2(x, \xi) F_1(\xi, y) d\xi,$$

« si diranno *permutabili*, e l'operazione precedente si dirà la loro *composizione*.  $F_1(x, y)$ ,  $F_2(x, y)$  si chiameranno *componenti* e l'integrale ottenuto *resultante* »; aggiungendo poi che la funzione *resultante* si indicherà con

$$F_1 F_2(x, y) \quad \text{o} \quad F_2 F_1(x, y)$$

(1) *Questioni generali sulle equazioni integrali e integro-differenziali*, Rend. Lincei, vol. XIX, serie 5<sup>a</sup>, 1° sem., seduta del 20 febbraio 1910. È questo il lavoro classico e fondamentale di tutta la ricerca. La enunciazione più generale e la dimostrazione dei teoremi si trova poi nella XIII Nota: *Sopra una proprietà generale delle equazioni integrali e integro-differenziali*, ibid., vol. XX, serie 5<sup>a</sup>, 2° sem., seduta del 6 agosto 1911.

o più semplicemente con  $F_1F_2$ , o  $F_2F_1$ , quando non possa nascere confusione col prodotto delle due funzioni.

Lo sviluppo della teoria consiste nel mostrare che questo prodotto simbolico si può trattare sotto molti punti di vista come un prodotto ordinario; donde anche l'ulteriore notazione  $F^2(x, y)$  per indicare il risultato della composizione di una  $F(x, y)$  con se stessa; e più in generale la definizione di potenza  $F^n(x, y)$ . Ne segue un'algebra che conduce a scrivere equazioni simboliche tra funzioni permutabili, a risolverle per serie di potenze intere, e poi, traducendo equazione e serie in forma spoglia di simboli, a ricavare insieme un'equazione funzionale e la sua risolvente espressa per mezzo di serie di integrali, *illimitatamente convergente*.

2. — Il modo come si presentano e si ricollegano fra loro queste definizioni e le varie proposizioni della teoria, lascia intravedere che tutto non derivi solo da un elegante e geniale artificio (la cui origine si troverebbe del resto chiaramente esposta, e con molta generalità, nella XIII Nota citata testè); ma si possa forse anche renderne conto, e darne un filo conduttore riattaccandosi alle teorie generali che si posseggono sulle operazioni funzionali lineari. Ciò darebbe da una parte il mezzo di ricavare *ex-novo* formalmente (cioè senza le dimostrazioni) le formole del Volterra, anche per chi non ne ricordasse i passaggi; e dall'altra mostrerebbe come l'intera trattazione si traduca anche e si risolva (benche scritta in apparenza sotto altra veste) in un capitolo importantissimo di calcolo operativo funzionale. Sarebbe un capitolo tanto più desiderato, in quanto che in questo ramo di matematica si hanno bensì molteplici teorie ed esempî pratici, ma non collegati abbastanza fra loro, e solo lo studio di teorie completamente sviluppate relative a casi singoli — come sarebbe quella di cui parliamo — può fornire il collegamento richiesto.

A prima vista, bisogna però riconoscere che la voluta traduzione non si presenta immediata; perchè la (A) fa pensare a un campo funzionale di funzioni con due variabili indipendenti, che entrambe vengano in giuoco nelle trasformazioni funzionali, con la ulteriore complicazione del loro intervento nei limiti delle integrazioni; e per questa via non si perviene a interpretare utilmente la (A) e a rendersi conto dell'algoritmo che da essa dipende. Qualche dissimmetria di notazione che ha incontrato il Volterra (p. es. nelle prime righe della pag. 171 della citata Nota VII) si ricollegerebbe forse indirettamente a questo punto di vista. Mi propongo qui di esporre un metodo, per mezzo del quale, risalendo qualche passo indietro dalla equazione (A), e ricollegando le  $F_1(x, y)$ ,  $F_2(x, y)$  a trasformazioni eseguite nel campo delle funzioni a una variabile indipendente, si perviene alla traduzione funzionale in forma abbastanza diretta.

**3.** — Sia  $\varphi(x)$  un'arbitraria funzione integrabile. Sia  $F(x, y)$  una funzione, che per semplicità supporremo limitata e continua in tutti i punti interni di una regione finita del piano <sup>(1)</sup>, e nulla al di fuori. La formola.

$$(1) \quad \psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, y) \varphi(y) dy$$

definisce un'operazione che trasforma  $\varphi(x)$  in  $\psi(x)$ . Indicando questa operazione con  $\hat{F}$ , scriveremo

$$(2) \quad \psi(x) = \hat{F}\varphi(x),$$

e diremo che  $F(x, y)$  è la *funzione coefficiente* dell'operatore  $\hat{F}$ .

Per la sua struttura,  $\hat{F}$  è un operatore funzionale distributivo (lineare). È noto <sup>(2)</sup> come per siffatti operatori, trattandoli a loro volta come simboli soggetti a calcolo, si stabilisce un algoritmo, nel quale, con convenzioni che si presentano spontaneamente, vengono definiti la somma, il prodotto, e, sotto certe condizioni, anche il quoziente, e in generale il risultato di un'operazione razionale qualunque; salvo poi ad estendere anche ad altre operazioni algebriche, o analitiche trascendenti l'algebra che ne risulta è analoga a quella delle matrici, dei quaternioni, delle diadiche, delle sostituzioni lineari, e di altri simboli analoghi; cioè è un'algebra che differisce da quella ordinaria principalmente per la mancanza della proprietà commutativa della moltiplicazione.

Ne segue che, data un'equazione funzionale, in cui la funzione incognita  $\varphi(x)$  si trovi assoggettata a operazioni come  $\hat{F}$ , ed eventualmente anche ad altre operazioni distributive (p. es. la derivazione), è permesso trattare i simboli di queste operazioni come se fossero moltiplicatori, ma moltiplicatori soggetti a un'algebra non commutativa. Per questa via è possibile eseguire alcune trasformazioni, riduzioni, e talora anche risoluzioni di equazioni; ma questi casi di risoluzione sono rari: in generale, l'algebra non commutativa offre difficoltà di ordine molto elevato, anche per la esecuzione dei passaggi più elementari.

Si possono però trovare singoli operatori che soddisfino alla proprietà  $\hat{F}_1\hat{F}_2 = \hat{F}_2\hat{F}_1$ . Operatori siffatti si chiamano *commutabili* <sup>(3)</sup>. E allora vale un principio di calcolo funzionale: Se si parte da un qualunque insieme di operatori lineari fra loro commutabili, tutti quelli che da essi si deducono combinandoli con qualunque sèguito di operazioni analitiche (definite in base

<sup>(1)</sup> Regione finita nel senso di *bornée*, che inoltre sia dotata di contorno convenientemente « regolare » quanto occorre per la validità dei calcoli e dei passaggi che verranno effettuati (p. es. sia un'area poligonale).

<sup>(2)</sup> Cfr. p. es. Pincherle e Amaldi, *Le operazioni distributive*, Bologna, 1901.

<sup>(3)</sup> Per es., un moltiplicatore numerico (cioè costante rispetto alla  $x$ ) è commutabile con qualunque operatore lineare.



alle regole generali di cui sopra, ed effettuate un numero finito o infinito di volte, purchè il risultato abbia un senso) sono operatori lineari commutabili fra loro e coi proposti; e per tutto questo insieme di operatori vale un'algebra analoga (non del tutto identica) a quella ordinaria. Gli sforzi dei cultori di calcolo funzionale operativo si dirigono di frequente a ricavare tali algebre, e servirsene per trovare regole di soluzione dei problemi.

4. — Ciò premesso, scriviamo la condizione affinchè due operatori  $\dot{F}_1$ ,  $\dot{F}_2$ , del tipo  $\dot{F}$  siano commutabili fra loro. Il prodotto  $\dot{F}_1 \dot{F}_2$  si intende definito mediante la formola

$$(3) \quad \dot{F}_1 \dot{F}_2 \varphi(x) = \dot{F}_1(F_2 \varphi(x))$$

ovvero

$$\begin{aligned} \dot{F}_1 \dot{F}_2 \varphi(x) &= \dot{F}_1 \int_{-\infty}^{+\infty} F_2(x, y) \varphi(y) dy = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \cdot F_1(x, \xi) \int_{-\infty}^{+\infty} F_2(\xi, y) \varphi(y) dy, \end{aligned}$$

e siccome per le ipotesi fatte si suppongono verificate le condizioni per la integrabilità sotto il segno integrale, si può anche scrivere

$$(4) \quad \dot{F}_1 \dot{F}_2 \varphi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \cdot \varphi(y) \int_{-\infty}^{+\infty} F_1(x, \xi) F_2(\xi, y) d\xi,$$

cioè  $\dot{F}_1 \dot{F}_2$  è ancora un operatore del tipo  $\dot{F}$ , la cui funzione coefficiente, che indicheremo con  $F_1 F_2(x, y)$ , è data da

$$(5) \quad F_1 F_2(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_1(x, \xi) F_2(\xi, y) d\xi.$$

Per conseguenza, si ha  $\dot{F}_1 \dot{F}_2 = \dot{F}_2 \dot{F}_1$  allorquando le due funzioni  $F_1 F_2(x, y)$  e  $F_2 F_1(x, y)$  risultino identiche. La condizione richiesta è dunque

$$(B) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} F_1(x, \xi) F_2(\xi, y) d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} F_2(x, \xi) F_1(\xi, y) d\xi.$$

Si riconosce qui, di poco generalizzata, la definizione di permutabilità del Volterra. Mantenendone la nomenclatura in questo caso più esteso, diremo che le  $F_1(x, y)$ ,  $F_2(x, y)$  le quali soddisfano alla (B) sono *permutabili*.

Nel caso in cui le funzioni coefficienti si annullino per  $y > x$ , cioè nel caso in cui le operazioni integrali  $\dot{F}$  si riducano alla forma

$$(6) \quad \psi(x) = \dot{F} \varphi(x) = \int_{-x}^{\infty} F(x, y) \varphi(y) dy,$$

la equazione (B) si semplifica in

$$\int_y^x F_1(x, \xi) F_2(\xi, y) d\xi = \int_y^x F_2(x, \xi) F_1(\xi, y) d\xi,$$

cioè coincide con la (A) del Volterra (permutabilità *di prima specie*).

Se invece le F si annullano per  $y < 0$  e per  $y > 1$ , le operazioni integrali hanno la forma

$$(7) \quad \psi(x) = \mathring{F} \varphi(x) = \int_0^1 F(x, y) \varphi(y) dy,$$

cioè sono operazioni « tipo Fredholm », e la permutabilità è data da

$$\int_0^1 F_1(x, \xi) F_2(\xi, y) d\xi = \int_0^1 F_2(x, \xi) F_1(\xi, y) d\xi$$

(permutabilità *di seconda specie* del Volterra, Nota VII citata, § 8).

Ma basterà in generale fissare l'attenzione sulla (B), nella quale entrambi questi casi, ed altri meno semplici che sarebbe facile immaginare, si trovano tutti racchiusi. In esse formole veramente, del pari che nella (1) e successive, i limiti di integrazione sono infiniti solo in apparenza, perchè le  $F(x, y)$  sono state supposte nulle al difuori di una regione finita. Ma questa restrizione si può anche rimuovere, esigendo soltanto un particolare comportamento a distanza infinita. Così pure l'ipotesi della continuità si può sostituire con altre più generali. Su questi argomenti, mi riservo di ritornare in un'altra occasione.

5. — Dunque la permutabilità di due funzioni  $F_1(x, y)$ ,  $F_2(x, y)$  è la condizione che assicura la possibilità di assoggettare i corrispondenti operatori integrali  $\mathring{F}_1$ ,  $\mathring{F}_2$  a un algoritmo algebrico analogo a quello ordinario. L'algebra simbolica speciale delle funzioni permutabili si può mettere in corrispondenza biunivoca con quella degli operatori ad esse corrispondenti <sup>(1)</sup>.

E potremo dire, cercando di dare una formulazione la più estesa possibile a un principio che corrisponde a una prima parte dei risultati del Volterra: *Allorchè in una equazione funzionale, la funzione incognita  $\varphi(x)$  si trova assoggettata solo ad operazioni lineari le quali* (condizione

<sup>(1)</sup> Questo spiega gli interessanti risultati del prof. Evans, *Sopra l'algebra delle funzioni permutabili*. Memorie dei Lincei, ser. 5<sup>a</sup>, vol. VIII, seduta del 5 marzo 1911 cioè l'algebra delle funzioni permutabili essere in corrispondenza di isomorfismo meriedrico con quella ordinaria (scalare). La differenza tra le due algebre sta specialmente nella diversa formulazione delle condizioni di annullamento di un prodotto (occorre un fattore degenerare, non è necessario un fattore nullo) e nella limitazione del significato delle operazioni inverse. Queste differenze non complicano sensibilmente i calcoli, ma soltanto ne limitano la portata.

necessaria e sufficiente) siano tutte commutabili a due a due [ciò, che, per le operazioni integrali  $\dot{F}$  si riconosce dall'essere soddisfatta la formola (B)], i simboli rappresentativi di queste operazioni si possono trattare come se fossero moltiplicatori soggetti all'algebra commutativa, e operando con questo algoritmo si può trasformare e semplificare l'equazione, con la sola limitazione che gli operatori ottenuti per trasformazione abbiano un senso preciso secondo le note convenzioni elementari del calcolo operativo funzionale.

Per esempio l'equazione

$$\frac{1}{x} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \varphi(x+1) + \int_0^{\infty} F(x, y) \varphi(y) dy = \psi(x)$$

non soddisfa a tale condizione, perchè l'operazione di incremento finito che sta al secondo termine non è commutabile nè con  $\frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2}$ , nè in generale lo sarà quella integrale al terzo termine; quindi *a priori* essa non è riducibile, almeno nel senso con cui lo sono le altre equazioni composte con sole operazioni commutabili.

Invece l'equazione

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} - \int_{-\infty}^{\infty} f(x-\xi) \int_{-\infty}^{\xi} f(\xi-y) \varphi(y) dy = \psi'(x) + \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y) \psi(y) dy$$

contiene solamente operazioni commutabili fra loro; e scrivendola (con notazioni il cui significato è palese):

$$\Delta^2 \varphi(x) - \dot{F}^2 \varphi(x) = \psi(x) + \Delta \dot{F} \psi(x),$$

si può trasformarla così

$$\varphi(x) = \frac{1}{\Delta^2 - \dot{F}^2} (\Delta + \dot{F}) \psi(x) = \frac{1}{\Delta - \dot{F}} \psi(x),$$

e quindi una sua risolvente  $\varphi(x)$  si trova applicando l'operazione inversa a  $(\Delta - \dot{F})$  alla funzione nota  $\psi(x)$ ; salvo assicurarsi che questa operazione inversa abbia senso, e che il risultato  $\varphi(x)$ , sostituito nella equazione proposta, non renda divergenti gli integrali.

**6.** — Come mostra quest'ultimo esempio, il principio enunciato non conduce in generale, da solo, alla risoluzione effettiva; bensì solamente a dedurre formole contenenti simboli come  $\frac{1}{a + \dot{F}}$ , ovvero  $\frac{1}{\dot{F}_1 + \dot{F}_2}$ , e simili, di cui si conosce la definizione come operazioni inverse, ma che non si sanno tradurre in effettiva calcolazione. Vi è però una seconda parte della teoria

del Volterra, che stabilisce la possibilità di calcolare tali operazioni inverse, in date condizioni ben precisate, mediante sviluppi in serie di potenze, o rapporti di serie di potenze, validi e convergenti, i cui termini sono di calcolazione riducibile a operazioni note. Nella prosecuzione della presente Nota mi occuperò della teoria che ha attinenza con questa seconda parte, sempre nei riguardi del significato operativo funzionale, e della eventuale possibile estensione dei risultati.

**Meccanica.** — *Sopra le vibrazioni normali di un corpo elastico immerso in un fluido.* Nota di E. LAURA, presentata dal Socio C. SOMIGLIANA.

In una interessante Memoria, il sig. Love <sup>(1)</sup> osservò che, i metodi usati nella Teoria del Suono per la determinazione dello smorzamento delle vibrazioni di un corpo elastico immerso in un fluido, non tengono conto, nei riguardi del moto di questo, di una condizione dinamica, che lo stesso autore, in altro suo lavoro, dimostrò doversi verificare sul bordo dell'onda propagantesi nel fluido.

Agli stessi metodi si può muovere una obbiezione di altra natura: in essi è invero prefissato o il moto del fluido o quello del vibratore, benchè in seguito sia tenuto conto della resistenza esercitata dal fluido sopra la superficie del vibratore, o della diminuzione di energia subita da esso per effetto delle onde propagantisi nel fluido che lo circonda <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup>.

Il sig. Love nella suddetta Memoria, trattando il problema delle vibrazioni di una membrana elastica sferica vibrante radialmente in un fluido, effettivamente non prefissa nè il moto del fluido, nè quello del vibratore; egli non pone però il problema nella forma più generale come ho fatto io partendo, senza restrizione alcuna dalle equazioni di elasticità, in due casi semplici (lastra indefinita vibrante normalmente ai piani che la limitano, e sfera vibrante radialmente) nella presente Nota.

Il metodo seguito consiste, da un lato, nel porre l'ipotesi della continuità delle tensioni e dello spostamento normale (o della velocità normale se il moto del fluido si determinerà a mezzo del potenziale di velocità) attraverso la superficie del vibratore; da un altro lato, nel considerare il

<sup>(1)</sup> A. E. H. Love, *Some Illustrations of Duay* ecc. Proc. Lond. Math. Soc. (2), t. II, pag. 88.

<sup>(2)</sup> Un'esposizione sommaria di questi metodi è nella citata Memoria del Love. Cfr. pure Lord Rayleigh, *Theory of Sound*, § 302, Reaction of air ecc., pp. 148-155.

<sup>(3)</sup> *Wave-motions with Discontinuities at Wave-fronts.* Proc. Lond. Math. Soc. (2), t. I, pag. 37.

moto richiesto come composto di infiniti moti semplici dipendenti dal tempo a mezzo di esponenziali.

Dimostro, nei due casi trattati, che questi moti semplici appartengono a quella classe di vibrazioni, che ho detto smorzate, possibili in un corpo elastico isotropo e delle quali ho trattato sistematicamente in una mia precedente Memoria (1).

Nella presente Nota mi limito a dimostrare l'unicità della soluzione dei problemi proposti e a definire le rispettive vibrazioni normali riservandomi di dare, in un prossimo lavoro, maggiore svolgimento all'argomento.

*Lastra vibrante normalmente alla sua superficie  
immersa in un fluido (2).*

1. Così la lastra come il fluido non sono sollecitati da forze di massa. L'asse  $r$  sia normale alle facce terminali della lastra, le condizioni iniziali in essa sieno simmetriche al piano meridiano  $z = 0$ , identiche in ogni piano  $z = \text{cost}$  e le velocità iniziali parallele a  $z$ . Il moto che si genererà nella lastra è tale che lo spostamento e la velocità sono funzioni di  $z$  e  $t$ . Lo spostamento è inoltre sempre nullo per  $z = 0$ . Nel fluido, supposto inizialmente in quiete, si ha la propagazione di un sèguito di onde piane normali a  $z$ .

Faccio le posizioni:

$2\alpha$  = spessore della lastra;  
 $a, c$  = velocità rispettive di propagazione delle onde longitudinali nella lastra e nel fluido;

$\rho, \rho_1$  = densità rispettive della lastra e del fluido;

$w, W$  = spostamenti rispettivi nella lastra e nel fluido.

Le equazioni indefinite del moto sono allora:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{ll} a^2 \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} & 0 < z < \alpha \\ c^2 \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} & z > \alpha \end{array} \right. \quad t \geq 0.$$

Poichè il moto è simmetrico rispetto al piano  $z = 0$  considero solo le condizioni in superficie relative alla faccia  $z = \alpha$ . L'ipotesi della continuità

(1) *Sopra i moti vibratorii armonici semplici e smorzati di un mezzo omogeneo, elastico ed isotropo.* R. Acc. di Scienze di Torino, serie II, t. LX, 1910.

(2) Questo problema è trattato pure in Poincaré, *Leçons sur la théorie de l'Élasticité*, pag. 160 e seguenti. Il metodo qui seguito e il modo di porre il problema sono però affatto diversi.

delle tensioni e dello spostamento normale attraverso a questo piano dà le equazioni in superficie:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho a^2 \frac{\partial w}{\partial z} = \rho_1 c^2 \frac{\partial W}{\partial z} \\ w = W \end{array} \right\} z = \alpha \quad t \geq 0.$$

Nel fluido (porzione  $z > 0$ ) si ha la propagazione di un'onda piana nel verso delle  $z$  crescenti, quindi si avrà:

$$(3) \quad W = f\left(t - \frac{z - \alpha}{c}\right).$$

Al tempo  $t$  il suo bordo è il piano:

$$z = \alpha + ct.$$

Consideriamo un elemento di fluido di forma cilindrica di base  $d\sigma$  adagiata sul piano ora detto e di altezza  $cdt$  presa nel verso delle  $z$  crescenti. Nell'intervallo di tempo  $t$  a  $t + dt$  esso passa dalla quiete ad uno stato di moto. La relazione meccanica:

aumento quantità di moto = impulso della forza

dà subito l'equazione:

$$\rho_1 d\sigma \cdot c dt \frac{\partial W}{\partial t} = - \rho_1 \cdot c^2 \frac{\partial W}{\partial z} d\sigma dt.$$

Dalla quale:

$$(4) \quad \frac{\partial W}{\partial t} + c \frac{\partial W}{\partial z} = 0 \quad \text{per } z = \alpha + ct.$$

Con la posizione (3) la (4) è sempre soddisfatta. La condizione al bordo dell'onda (che diremo di Love) qui si verifica dunque automaticamente.

Tenendo conto di (3), si vede che il nostro problema è ridotto: *alla ricerca di una funzione  $w(z, t)$ , regolare nell'intervallo*

$$0 < z < \alpha \quad t \geq 0$$

*e annullantesi per  $z = 0$ , e di una funzione  $f(\xi)$  soddisfacenti alle equazioni:*

$$I) \quad a^2 \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \quad 0 \leq z \leq \alpha \quad t \geq 0$$

$$II) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho a^2 \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = - \rho_1 c f'(t) \\ w = f(t) \end{array} \right\} z = \alpha \quad t \geq 0.$$

Dobbiamo inoltre dare i valori iniziali ( $t = 0$ ) di  $w$  e di  $\frac{\partial w}{\partial t}$ .

L'unicità della soluzione si dimostra facilmente. Dalla I) con una integrazione per parti si ricava l'equazione (1):

$$(5) \quad e \int_0^\alpha \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 + a^2 \left( \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right] dz + e_1 e \int_0^t f'(t)^2 dt = 0$$

la quale è l'equazione delle forze vive per il problema che stiamo trattando. Sieno  $w_1(z, t)$ ,  $f_1(t)$ ;  $w_2(z, t)$ ,  $f_2(t)$  una coppia di soluzioni delle I) e II) coesistenti con identiche condizioni iniziali di spostamento e velocità. Per la linearità di queste equazioni consegue che:

$$w_1(z, t) - w_2(z, t), \quad f_1(t) - f_2(t)$$

è ancora soluzione. Inoltre si ha:

$$(6) \quad \begin{cases} w_1(z, 0) - w_2(z, 0) = 0 \\ \left( \frac{\partial w_1}{\partial t} - \frac{\partial w_2}{\partial t} \right)_{t=0} = 0. \end{cases}$$

Applicando la (5) a questa soluzione e tenendo conto delle (6) consegue:

$$e \int_0^\alpha \left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial (w_1 - w_2)}{\partial t} \right]^2 + a^2 \left[ \frac{\partial (w_1 - w_2)}{\partial z} \right]^2 \right\} dz + e_1 e \int_0^t [f_1'(t) - f_2'(t)]^2 dt = 0.$$

E poichè gli elementi di questi integrali sono positivi, si ha pure:

$$\begin{aligned} w_1(z, t) - w_2(z, t) &= \text{cost} \\ f_1(t) - f_2(t) &= \text{cost}. \end{aligned}$$

La costante della 1<sup>a</sup> equazione è nulla, perchè tale è il suo valore per  $t = 0$ . Supposta la continuità dello spostamento anche per  $t = 0$ , si deduce che è nulla pure la costante del 2<sup>o</sup> membro, e quindi l'identità delle due soluzioni dette.

2. Passiamo alla ricerca delle vibrazioni normali. Pongo

$$\begin{aligned} w(z, t) &= e^{\lambda t} w(z) \\ f(t) &= \mu e^{\mu t} \end{aligned}$$

con  $\lambda$  e  $\mu$  costanti da determinarsi.

(1) Il simbolo

$$\left[ \quad \right]_0^t$$

indica l'accrescimento della funzione in parentesi per i valori del tempo 0 e  $t$ .

Indicando con Sen Cos Tang le ordinarie funzioni iperboliche vedesi che per soddisfare a I) con la condizione che si annulli lo spostamento per  $z = 0$  devesi porre:

$$w(z) = \text{Sen} \frac{\lambda}{a} z.$$

Quindi le II) (condizioni in superficie) divengono:

$$\mu a \lambda \text{Cos} \frac{\lambda a}{a} = - \varrho_1 c \lambda \mu$$

$$\text{Sen} \frac{\lambda a}{a} = \mu.$$

Da cui eliminando  $\mu$  l'equazione trascendente in  $\lambda$ , si ha:

$$(A) \quad \text{Tang} \frac{\lambda a}{a} = - \frac{\varrho a}{\varrho_1 c}$$

che tiene luogo dell'equazione di frequenza nel caso delle vibrazioni libere. Si ponga:

$$\frac{\lambda a}{a} = u + iv$$

$$\frac{\varrho a}{\varrho_1 c} = m.$$

Si dimostra allora facilmente che, se  $m > 1$ , si ha:

$$u = \frac{1}{2} \log \frac{m-1}{m+1} < 0$$

$$v = \pm (2n+1) \frac{\pi}{2} \quad (n \text{ intero}).$$

Quindi

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{a}{\alpha} (u + iv) = \frac{a}{2\alpha} \log \frac{m-1}{m+1} \pm i \frac{a}{\alpha} (2n+1) \frac{\pi}{2} \\ &= -s \pm i\varrho_n. \end{aligned}$$

La vibrazione nella lastra vale:

$$(a_m + ib_m) e^{-st} (\cos \varrho_m t \pm i \text{sen} \varrho_m t) \text{Sen} \frac{(-s \pm i\varrho_m) z}{a}.$$



Sicchè potremo prendere come vibrazione normale nella lastra:

$$(6) \quad w_n(z, t) = e^{-st} \left\{ \left( a_n \operatorname{Cos} \frac{sz}{a} \operatorname{sen} \frac{q_n z}{a} - b_n \operatorname{Sen} \frac{sz}{a} \operatorname{cos} \frac{q_n z}{a} \right) \operatorname{cos} q_n t - \right. \\ \left. - \left( a_n \operatorname{Sen} \frac{sz}{a} \operatorname{cos} \frac{q_n z}{a} + b_n \operatorname{Cos} \frac{sz}{a} \operatorname{sen} \frac{q_n z}{a} \right) \operatorname{sen} q_n t \right\}$$

dipendente da due costanti arbitrarie  $a_n, b_n$ .

Le vibrazioni sono perciò smorzate, e il coefficiente di smorzamento è identico per tutte le vibrazioni.

I periodi

$$T_n = \frac{2\pi}{q_n} = \frac{4a}{(2n+1)a}$$

coincidono con quelli delle vibrazioni libere (tensioni nulle in superficie).

Il caso:

$$m < 1$$

dà invece, tenendo le stesse notazioni,

$$u = \frac{1}{2} \log \frac{1-m}{1+m} < 0$$

$$v = 0, \pm \pi, \pm 2\pi, \dots$$

Le vibrazioni normali sono ancora smorzate, e comune è per esse il coefficiente di smorzamento.

I periodi, in questo caso, sono:

$$T_n = \frac{2a}{na}$$

e coincidono con quelli delle vibrazione libere. Il moto, in questo caso, può essere anche aperiodico.

Il problema non ha infine soluzioni per

$$m = 1,$$

come discende pure direttamente dalle equazioni I) e II).

Dei tre casi qui considerati, il primo è l'unico realizzabile se il fluido è gassoso. Per una lastra vibrante nel mercurio è ancora sempre verificato il 1° escluso che essa sia di piombo o di caucciù. In questi due casi si ha invero:

$$m = \frac{ga}{q_1 c} = \frac{11,37 \times 1320}{13,6 \times 1484}$$

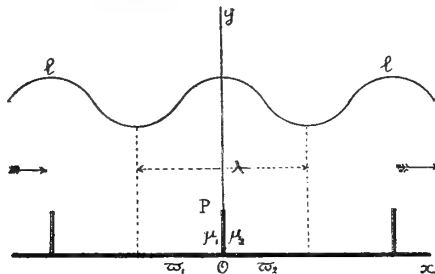
$$m = \frac{0,92 \times 46}{13,6 \times 1484}$$

**Matematica.** — *Sull'equazione integro-differenziale di tipo parabolico.* Nota di G. C. EVANS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Meccanica.** — *Onde brevi causate da accidentalità periodiche del fondo.* Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

In una precedente Nota <sup>(1)</sup> ho assegnato l'integrale generale del moto piano, irrotazionale, permanente di una corrente in un canale, sul cui fondo sono periodicamente distribuite delle traverse verticali (vedi figura).



La forma del pelo libero, in relazione ai dati della questione (altezza delle traverse, intervallo fra traversa e traversa, e profondità media del canale) risulta allora caratterizzata mediante quadrature.

La valutazione di queste quadrature si presenta facile nel caso (che nella teoria dei moti ondosì fa riscontro alle cosiddette *onde brevi*) in cui l'intervallo  $\lambda$  fra traversa e traversa (lunghezza d'onda) non supera il doppio della profondità media  $H$  del canale.

Allora, com'è noto, della quantità

$$q = e^{-\frac{2\pi H}{\lambda}} \leq e^{-\pi} = 0.04 \dots,$$

sono a ritenersi trascurabili le potenze superiori alla prima.

Si trova che *il pelo libero è sinusoidale*, e che il suo massimo so-  
praelevamento dal livello medio  $H$  è

$$\varepsilon = \frac{2\lambda}{\pi} q \operatorname{tgh}^2 \frac{\pi h}{\lambda},$$

$h$  designando l'altezza comune delle traverse.

<sup>(1)</sup> *Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo.* Questi Rendiconti, seduta del 19 maggio 1912.

Poichè  $\operatorname{tgh}^2 \frac{\pi h}{\lambda} \leq 1$ ,  $q \leq \frac{4}{100}$  circa, e  $\lambda \leq 2H$ , così vediamo che è

$$\varepsilon \leq \frac{16}{100\pi} H = \frac{1}{20} H \text{ circa.}$$

Come ho già avuto occasione di rilevare <sup>(1)</sup>, il campo della gravità non ha sensibile influenza sul fenomeno, se la velocità della corrente è abbastanza rilevante rispetto alla velocità di caduta libera di un grave (nel vuoto) da un'altezza pari ad  $\varepsilon$ , ossia nel problema attuale, da un'altezza eguale a  $\frac{1}{20} H$ .

È pure agevole la trattazione del problema con una ulteriore approssimazione, quando cioè si tiene conto anche dei termini in  $q^2$ , trascurando le potenze superiori. La tirannia dello spazio non mi consente di soffermarmi maggiormente. Mi limiterò semplicemente ad affermare che l'andamento del pelo libero rammenta, in tal caso, il profilo delle onde di seconda approssimazione di Stokes <sup>(2)</sup>.

1. *Brevi richiami.* — Richiamo dalla Nota prima citata, notazioni e risultati.

Il sistema di riferimento essendo quello indicato in figura, designino:  $u$  e  $v$  le componenti della velocità;  $\varphi$  e  $\psi$  il potenziale e la funzione di corrente. Si ponga

$$(1) \quad x + iy = z, \quad u - iv = w, \quad \varphi + i\psi = f, \quad w = e^{-i\omega},$$

convenendo che, per  $z = 0$  sia  $\omega = \infty$ .

$f, w, \omega$ , sono funzioni di  $z = x + iy$ , legate fra loro dalle relazioni

$$(2) \quad \frac{df}{dz} = w = e^{-i\omega}.$$

Posto, ancora

$$(3) \quad q = e^{-\frac{2\pi H}{v}}, \quad df = -\frac{v}{2\pi i} \frac{d\zeta}{\zeta},$$

<sup>(1)</sup> *Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato.* Questi Rendiconti, seduta del 5 maggio 1912. In sostanza si sfrutta il fatto che la gravità  $g$  interviene solo nella equazione  $V^2 + 2gy = \text{costante}$  —  $V$  designa il valore assoluto della velocità — che dev'essere soddisfatta sul pelo libero  $l$ . Poichè sopra  $l$  è  $y = H + y_1$ ;  $y_1$  denotando lo scostamento (positivo o negativo) di un generico punto di  $l$  dal livello medio  $H$ , la precedente condizione può scriversi  $V^2 \left\{ 1 + \frac{2gy_1}{V^2} \right\} = \text{costante}$ . Ma  $|y_1| \leq \varepsilon$ , e quindi  $\frac{2g|y_1|}{V^2} \leq \frac{2g\varepsilon}{V^2}$ ; ora, per ipotesi, il secondo membro di questa ineguaglianza è trascurabile, lo è dunque anche il primo, e la condizione relativa al pelo libero diviene  $V = \text{costante}$ , cioè è indipendente da  $g$ , c. d. d.

<sup>(2)</sup> Cfr. *Math. and Physical Papers*, Cambridge, University Press, 1880, vol. I, pag. 314 e seg.

$\nu$  essendo una costante positiva legata a  $\lambda$  dalla relazione [cfr. la formula (4) della Nota precedente]

$$(4) \quad \lambda = \frac{\nu}{2\pi i} \int_0^{2\pi} e^{i\omega} \frac{d\zeta}{\zeta},$$

si ha da (2)

$$(5) \quad z_1 - z_0 = \frac{\nu}{2\pi i} \int_{\zeta}^{\zeta_0} e^{i\omega} \frac{d\zeta}{\zeta}.$$

Questa formula stabilisce la corrispondenza fra i punti  $\zeta$  della corona circolare  $q \leq |\zeta| \leq 1$ , e i punti  $z$  del piano del moto. Si intende che l'integrazione del secondo membro si intende fatta lungo un cammino che non esce dall'accennata corona circolare.

Rammentiamo che per  $\omega(\zeta)$  si è trovato [formula (9''), Nota citata] il seguente sviluppo

$$(6) \quad \omega(\zeta) = i \log \frac{(1 - q\zeta) \left(1 - \frac{q^3}{\zeta}\right) (1 - q^5\zeta) \dots}{\left(1 - \frac{q}{\zeta}\right) (1 - q^3\zeta) \left(1 - \frac{q^5}{\zeta}\right) \dots} + \\ + \frac{i}{2} \log \frac{\left(1 - 2\frac{q}{\zeta} \cos \sigma_0 + \frac{q^2}{\zeta^2}\right) (1 - 2q^3\zeta \cos \sigma_0 + q^6\zeta^2) \dots}{(1 - 2q\zeta \cos \sigma_0 + q^2\zeta^2) \left(1 - 2\frac{q^3}{\zeta} \cos \sigma_0 + \frac{q^6}{\zeta^2}\right) \dots},$$

dove  $0 \leq \sigma_0 \leq \pi$ . Giova tenere presente che alla circonferenza  $|\zeta| = 1$  considerata una sol volta nel verso  $-1, i, 1, \dots$  a partire dal punto  $-1$ , corrisponde la parte del pelo libero  $l$  compresa tra le verticali  $x = -\frac{\lambda}{2}$ ,  $x = +\frac{\lambda}{2}$ , e che alla circonferenza  $|\zeta| = q$  fa riscontro la corrispondente porzione di fondo.

2. *Soluzione approssimata.* — Trascurando nella (6) le potenze di  $q$  superiori alla prima, si ottiene

$$(6') \quad \omega(\zeta) = -2iq \operatorname{sen}^2 \frac{\sigma_0}{2} \cdot \zeta - i \log \frac{1 - \frac{q}{\zeta}}{\sqrt{1 - 2\frac{q}{\zeta} \cos \sigma_0 + \frac{q^2}{\zeta^2}}}.$$

Questa espressione si mantiene regolare per  $q < |\zeta| \leq 1$ , finita sulla circonferenza  $|\zeta| = q$  ad eccezione dei punti  $\zeta = q$ ,  $\zeta = qe^{i\sigma_0}$ ,  $\zeta = qe^{-i\sigma_0}$  in cui diviene logicamente infinita.

Equazione del pelo libero. — A punti del pelo libero corrispondono valori di  $\zeta$  di modulo 1, posto perciò  $\zeta = e^{i\sigma}$ , dalla (6') si ricava, con la cennata approssimazione:

$$(6'') \quad e^{i\omega} = 1 + 4iq \operatorname{sen}^2 \frac{\sigma_0}{2} \operatorname{sen} \sigma.$$

Se si nota inoltre che  $\frac{d\zeta}{\zeta} = i d\sigma$ , la (4) dà

$$(4') \quad \lambda = \nu,$$

mentre la (5), dopo di avere separato la parte reale dalla immaginaria, ed eliminato fra le due relazioni risultanti il parametro  $\sigma$ , dà per equazione di  $l$ :

$$(7) \quad y - y_0 = \frac{2\lambda}{\pi} q \operatorname{sen}^2 \frac{\sigma_0}{2} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}.$$

Come si vede trattasi di una sinussoide.

La costante  $y_0$  rappresenta manifestamente la *profondità media* del canale, che nel caso attuale è  $H$  (1).

La massima sopraelevazione dal livello medio è  $\frac{2\lambda}{\pi} q \operatorname{sen}^2 \frac{\sigma_0}{2}$  e corrisponde ai valori  $x = k\lambda$  ( $k$  intero qualunque).

(1) Si osservi infatti che, la densità del liquido essendo 1, la portata  $H$  è definita da

$$H = \int_0^y u dy,$$

l'integrazione andando estesa, lungo una generica verticale, dal fondo fino alla linea libera. Moltiplichiamo ambo i membri per  $dx$  ed integriamo fra 0 e  $\lambda$ . Poichè  $H$  è costante, nel primo membro si ottiene  $\lambda H$ , e nel secondo l'integrale  $J$  di  $u dx dy$  esteso alla parte di striscia  $S$  compresa tra le verticali  $x = 0$ ,  $x = \lambda$ . Ciò posto, prendiamo in esame il rettangolo  $R$  avente per base la base stessa di  $S$ , e per altezza il livello medio  $y_0$ , e notiamo: *a*) che le porzioni di  $S$  esterne ad  $R$  sono entrambi congruenti a metà della parte di  $R$  esterna ad  $S$ ; *b*) che, come risulta da (6''), colla nostra approssimazione è  $u = 1$  sopra  $l$ ; *c*) che la funzione  $u(x, y)$  può quindi essere prolungata anche nella parte di  $R$  esterna ad  $S$  facendole assumere quivi i valori che le spettano nei punti di  $S$  esterni ad  $R$ . Dopo ciò è manifesto che l'integrale  $J$  coincide coll'integrale di  $u dx dy$  esteso al rettangolo  $R$ . Potremo dunque scrivere

$$H\lambda = \int_0^{y_0} dy \int_0^\lambda u dx.$$

D'altra parte, avendo designato con  $\nu$  la differenza costante  $\varphi(x + \lambda, y) - \varphi(x, y)$ , si ha

$$\nu = \int_0^\lambda u dx.$$

Ciò posto, per la precedente abbiamo  $H\lambda = \nu y_0$ ; ma  $\lambda = \nu$ , dunque  $H = y_0$ ; c. d. d.

Altezza delle traverse. — A punti del fondo del canale corrispondono valori di  $\zeta$  di modulo  $q$ ; posto perciò nella (6'),  $\zeta = qe^{i\sigma}$ , si ricava con la solita approssimazione

$$e^{i\omega} = i \sqrt{\frac{1 - \cos \sigma}{\cos \sigma - \cos \sigma_0}};$$

avremo dunque sul fondo

$$dz = -\frac{\lambda i}{2\pi} \sqrt{\frac{1 - \cos \sigma}{\cos \sigma - \cos \sigma_0}} d\sigma \quad (-\pi \leq \sigma \leq \pi).$$

Da questa scende che per  $\pi > |\sigma| > \sigma_0$  (parte orizzontale del fondo) è  $dy = 0$ , mentre per  $|\sigma| < \sigma_0$  (punti della traversa) è  $dx = 0$ , come era da attendersi. Dopo ciò, l'altezza comune delle traverse è manifestamente definita dalla espressione

$$\begin{aligned} h &= \frac{\lambda}{2\pi} \int_{\sigma_0}^0 \sqrt{\frac{1 - \cos \sigma_0}{\cos \sigma - \cos \sigma_0}} d\sigma = \frac{\lambda}{2\pi} \left| \log \frac{\sqrt{1 + \cos \sigma} - \sqrt{\cos \sigma - \cos \sigma_0}}{\sqrt{1 + \cos \sigma} + \sqrt{\cos \sigma - \cos \sigma_0}} \right|_0^{\sigma_0} \\ &= \frac{\lambda}{2\pi} \log \frac{1 - \operatorname{sen} \frac{\sigma_0}{2}}{1 + \operatorname{sen} \frac{\sigma_0}{2}}. \end{aligned}$$

Da questa si ricava

$$\operatorname{sen} \frac{\sigma_0}{2} = -\frac{e^{\frac{\pi h}{\lambda}} - e^{-\frac{\pi h}{\lambda}}}{e^{\frac{\pi h}{\lambda}} + e^{-\frac{\pi h}{\lambda}}} = -\operatorname{tgh} \frac{\pi h}{\lambda}.$$

Per questa, e perchè  $y_0 = H$ , la equazione (7) del pelo libero assume la forma definitiva

$$(7') \quad y = H + \frac{2\lambda}{\pi} e^{-\frac{2\pi H}{\lambda}} \operatorname{tgh}^2 \frac{\pi h}{\lambda} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}.$$

Il pelo libero  $l$  è così caratterizzato in modo completo in funzione dei dati della questione  $H, \lambda, h$ .

**Astrofisica. — Variazioni nello spettro della Nova (18. 1912)**  
*Geminorum 2.* Nota di V. FONTANA, presentata dal Socio A. RICCÒ.

Dal 21 marzo al 7 maggio potei eseguire al R. Osservatorio astrofisico di Catania 13 fotografie dello spettro della Nova ( $\alpha = 6^h 49^m 12^s$ ;  $\delta = + 32^\circ 15', 1$ ) servendomi di una *prismatic camera* attaccata all'equatoriale fotografico e costituita da un obiettivo *Petzval* di Zeiss e di un prisma di Schaeer di 11 cm. di diametro (1). Per queste fotografie, che furono tutte da me fatte, sviluppate e misurate poi al macromicrometro, vennero adoperate lastre pancromatiche *Wratten*.

Riferisco nella presente Nota i risultati più importanti dello studio di insieme dei diversi spettri ottenuti, riservandomi di dare nelle Memorie degli Spettroscopisti Italiani i risultati particolareggiati dell'esame delle singole fotografie. Queste furono prese rispettivamente nei giorni indicati nella tabella che segue dove si danno pure l'ora (in tempo siderale) del principio della posa, la durata di questa e alcune osservazioni relative alle fotografie.

Numero della lastra	Data	Principio della posa	Durata di posa	Osservazioni
1	marzo 21	7 <sup>h</sup> 34 <sup>m</sup>	Da 1 <sup>m</sup> a 15 <sup>m</sup>	—
2	22	7 23	20 <sup>m</sup> ; 30 <sup>m</sup>	—
3	23	12 49	41 <sup>m</sup>	—
4	25	8 57	40 <sup>m</sup>	Un po' velata
5	26	9 58	51 <sup>m</sup>	Moltissimo velata
6	26	13 11	20 <sup>m</sup>	Molto velata
7	27	10 56	25 <sup>m</sup>	Un po' velata
8	28	11 49	28 <sup>m</sup>	—
9	aprile 2	10 30	38 <sup>m</sup>	—
10	12	11 8	1 <sup>h</sup>	—
11	15	10 54	1 <sup>h</sup> 25 <sup>m</sup>	—
12	22	11 12	1 <sup>h</sup>	Velatissima
13	maggio 7	12 26	1 <sup>h</sup>	Cattiva

Tranne le due prime, eseguite soprattutto allo scopo di determinare la posa più conveniente da dare, tutte le altre furono ottenute spostando convenientemente il cannocchiale in modo da avere uno spettro alquanto largo,

(1) Cfr. Rendiconti della Reale Accad. dei Lincei, vol. XXI, 1° sem. 1912, pag. 533.

in cui spiccasse meglio il contrasto fra le righe oscure e le brillanti, specialmente là dove le righe si presentano molto deboli o fitte.

Siccome le fotografie furono fatte con *prismatic camera*, non c'è in esse spettro di riferimento. Quindi la determinazione delle lunghezze d'onda delle diverse righe venne fatta con procedimento grafico, adoperando per riferimento le principali righe dell'idrogeno facilmente riconoscibili. Per questo motivo le misure di lunghezze d'onda che si riporteranno in seguito sono da ritenersi approssimate. D'altronde riescirebbe molto difficile fare delle determinazioni accurate di lunghezze d'onda non solo per la piccola dispersione dello spettro, ma pure per la larghezza delle righe e spesso anche per la loro tenuità.

Date le grandi diversità dei tempi di posa, non è possibile fare uno studio attendibile della variazione d'intensità delle singole righe, benchè sulle lastre venisse pure fotografata la  $\theta$  *Geminorum*, la quale avrebbe potuto servire in certo modo di guida per tale ricerca. Perciò mi sono limitato all'esame delle variazioni relative di splendore e di forma tra le diverse righe, facendo uso di tutte quante le fotografie per l'esame delle righe brillanti e riferendomi invece soltanto alle migliori per i particolari meno salienti.

\* \* \*

Lo spettro di righe brillanti è costituito nei primi giorni essenzialmente dalle principali righe dell'idrogeno, dalla  $D_3$  dell'elio e dalla K del calcio: quest'ultima già molto debole e presto svanita; quelle dell'idrogeno molto variabili di forma e di intensità. Esse vanno in generale dalla  $H_\alpha$  fino alla  $H_\zeta$ : solo nello spettro del 23 marzo appare anche la  $H_\eta$ , e in quello molto esteso del 25 si arriva fino alla  $H_i$ .

La  $H_\alpha$  si presenta assai debole nelle prime fotografie, poi va crescendo d'intensità in armonia con le variazioni nel color della stella che prima appariva di color arancione e poi di un rosso carico.

La  $H_\beta$  fu sempre sottile e ad orli ben definiti. Inferiore dapprima alla  $H_\gamma$  nello splendore, tenne per intensità il 2° posto fino al 26 marzo, quando divenne più lucente della stessa  $H_\gamma$ , mantenendosi tale ancora nella fotografia del 27 e più tardi in quella del 15 aprile. Tra queste due ultime date, l'intensità di  $H_\beta$  appare uguale a quella di  $H_\gamma$ , mentre poi nella lastra del 22 aprile la riga diventa quasi invisibile. Il 12 aprile sembra doppia, come se fosse attraversata nel mezzo da una debolissima riga d'assorbimento che a mala pena s'intravede.

La  $H_\gamma$ , molto brillante e larga talvolta il doppio della  $H_\beta$ , presenta notevoli fluttuazioni nella sua larghezza, fino a mostrarsi il 28 marzo poco più larga della  $H_\beta$ . Anch'essa fu sempre ad orli nitidi o appena sfumati. Il 28 marzo è sospettata doppia, e tale appare con sicurezza il 12 aprile; più tardi, il 15 aprile, sembra tripla.



La  $H_{\delta}$  è tra le righe brillanti dell'idrogeno quella che presenta la più grande variabilità, pur occupando sempre il 3° posto fra esse, per quanto riguarda l'intensità. Molto larga e simile piuttosto ad una zona, si presenta fino al 26 marzo più intensa dalla parte del violetto, dove apparisce a orlo ben definito, e sfumata dalla parte del rosso. Già il 26 marzo sembra composta di più righe e così ancora il 28 marzo e il 2 aprile, ma in queste due ultime fotografie appare più intensa nella parte centrale anzichè dal violetto. Larga e ben definita agli orli il 12 aprile, compare invece sfumata verso il violetto e netta all'orlo rivolto al rosso il 15 dello stesso mese. Nelle lastre del 22 aprile e 7 maggio è debole ed uguale in splendore alla  $H_{\epsilon}$ .

La  $H_{\epsilon}$ , che nei primi giorni ebbe associata la  $H$  del calcio scomparsa in seguito, è larga e debole, tanto da confondersi talvolta (26 marzo) con lo spettro continuo. Il 25 marzo sembra che sia doppia, il 2 aprile appare sottile e ben definita agli orli, il 12 e 15 aprile più larga e come sfocata. Cessa di essere visibile sulle lastre del 22 aprile e del 7 maggio.

Tra le righe brillanti ricordiamo inoltre la riga  $b$ , che si presenta solo il 25 marzo e il 2 aprile e la  $\lambda = 501$  (la riga più brillante delle nebulose) che si trova su cinque lastre (21, 22, 25 marzo e 12, 15 aprile). Dubbia è la presenza della seconda riga delle nebulose, mentre appare spesso e ben marcata la  $\lambda = 492$ . Pure spesso si trova la  $\lambda = 423$  del calcio. Particolarmente notevole risulta infine la riga brillante a  $\lambda = 464$  formatasi ben distinta a cominciare dal 27 marzo come per contrazione di una larga zona dello spettro continuo che fin dai primi giorni appariva molto brillante in quella regione. Questa riga era già stata notata da Tikhoff su fotografie prese a Poulkovo il 17 marzo ed era apparsa anche molto intensa nello spettro della Nova Lacertae del 1911. Essa andò crescendo continuamente d'intensità, raggiungendo il 27 marzo lo splendore della  $H_{\delta}$  e diventando il 7 maggio la più lucida di tutte quante le righe.

\* \*

Le righe brillanti dell'idrogeno sono da principio accompagnate, dalla parte del violetto, da una riga oscura d'assorbimento, molto intensa e di larghezza paragonabile a quella delle righe brillanti. Anche queste righe d'assorbimento cambiarono spesso di forma e d'intensità, spostandosi pure rispetto alle relative righe brillanti.

La riga d'assorbimento di  $H_{\delta}$  appare sottile e ben marcata il 23 marzo, larga e ad orli non ben definiti il 25; poi scompare salvo a ritornare visibile, ma dalla parte del rosso, nelle lastre del 2 e 15 aprile.

Quella di  $H_{\gamma}$  è meno larga e marcata della precedente e pur essa va man mano assottigliandosi così da scomparire nelle lastre del 26, 27 e 28 marzo, ricomparendo poi di nuovo debole e indecisa dalla parte del violetto

il 2 e 12 aprile e dalla parte del rosso il 15 dello stesso mese, ma in modo che sembra attraversare ancora da quella banda la riga brillante  $H_\gamma$ , la quale ha quindi l'apparenza di continuare ancora per un po', leggera e sfumata, oltre la riga d'assorbimento.

La riga d'assorbimento di  $H_\delta$  è la più larga e raggiunge talvolta (25 marzo) una larghezza doppia di quella della  $H_\gamma$ . Scompare nelle lastre seguenti, nelle quali però la riga brillante  $H_\delta$  appare multipla; ricompare larga e ben definita dalla parte del violetto il 12 aprile, mentre poi il 15 si presenta leggerissimamente accennata dalla parte del rosso.

Ben definita appare la riga d'assorbimento di  $H_\epsilon$  e così pure quelle delle altre righe dell'idrogeno nella regione ultravioletta dello spettro.

Altre righe d'assorbimento che meritano speciale menzione sono le seguenti:

la  $\lambda = 460$ , ben distinta sulle lastre del 21, 23 e 25 marzo;

la  $\lambda = 445$ , visibile il 21 e 23 marzo, appena accennata in seguito, fino al 2 aprile, data in cui ricompare ancora più marcata che nei primi giorni e molto ben definita, conservandosi tale fino al 15 aprile;

la  $\lambda = 419$  che compare nelle lastre del 21 e 23 marzo;

la  $\lambda = 414$  leggera e larga, vista il 21 e 25 marzo.

Del resto, di righe d'assorbimento e brillanti fu sempre molto ricco lo spettro continuo, specialmente nei tratti  $H_\beta - H_\gamma$  e  $H_\gamma - H_\delta$ , i quali apparivano spesso come costituiti da gruppi non ben definiti di righe oscure e brillanti alternate e variabili assai di forma e d'intensità.

*Fisica. — Bussola azimutale ad onde hertziane.* Nota di A. TOSI, presentata dal Socio MILLOSEVICH.

Allorchè le navi sono in vista di terra, determinano la loro posizione servendosi di punti della costa bene individuati, la cui posizione è esattamente notata sulla carta di navigazione. Di tali punti, che sono di giorno i più cospicui e di notte i fari, si prendono i rilevamenti mediante apposito goniometro detto circolo azimutale; si tracciano quindi sulla carta le conseguenti rette azimutali la cui intersezione dà il punto della nave.

La conoscenza esatta della posizione della nave è importantissima verso la costa, a distanze da essa che vanno, generalmente parlando, fino a 100 chilometri; giacchè la maggior parte delle insidie sono prossime alla terra, e la massima parte degli infortuni marittimi è dovuta alla inesatta conoscenza della posizione della nave che naviga in prossimità della costa, specie quando la nebbia renda impossibile l'uso di qualsiasi strumento ottico.

L'ing. Bellini ed io abbiamo ideato un apparato, cui abbiamo dato il nome di *bussola azimutale ad onde hertziane*, che permette alla nave, servendosi delle stazioni radiotelegrafiche esistenti sulla costa, senza vederle, e quindi anche in tempo di nebbia la più folla, di determinare l'azimut di esse e di determinare quindi la propria posizione con la stessa esattezza con la quale la determinerebbe in tempo chiaro con l'ordinario circolo azimutale.

Detto apparato — il quale non è che una speciale applicazione della parte ricevente del ben noto sistema radiotelegrafico dirigibile Bellini-Tosi, quello che solo ha praticamente risolto il problema della indipendenza delle comunicazioni radiotelegrafiche — si basa su quanto sono per dire:

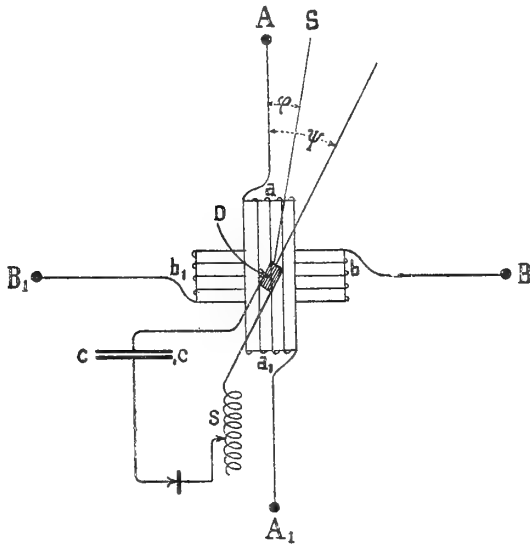


FIG. 1.

Sono noti da lungo tempo gli aerei radiotelegrafici dirigibili Brown-Blondel, formati da coppie di antenne verticali o inclinate, simmetriche rispetto alla verticale, riunite inferiormente da un conduttore senza alcuna comunicazione con la terra, ovvero formati da un conduttore chiuso avente una qualsiasi forma geometrica, interrotto da opportuna capacità, egualmente isolato da terra.

Tali aerei, che sono contenuti in un piano verticale, hanno la proprietà di essere influenzati al massimo grado dalle onde provenienti da stazioni radiotelegrafiche che giacciono nel piano dell'aereo, mentre è matematicamente nulla nell'aereo l'influenza di onde provenienti da direzione ad esso perpendicolare.

Ciò posto, rappresentino (fig. 1) AA<sub>1</sub> e BB<sub>1</sub> gli estremi inferiori, proiettati nel piano orizzontale, di due aerei di uno dei tipi precedentemente indicati, contenuti in due piani tra loro perpendicolari. Due bobine uguali,

perpendicolari tra loro,  $aa_1$  e  $bb_1$ , sono convenientemente collegate ai detti estremi; nel centro di esse ne è disposta una terza mobile D, molto piccola, riunita ad ordinari apparati di ricezione radiotelegrafica.

Se esiste una stazione trasmittente nel piano dell'aereo  $AA_1$ , questo diverrà sede di correnti oscillatorie indotte, mentre l'altro,  $BB_1$ , sarà completamente inerte. La bobina  $aa_1$  sarà percorsa da corrente e genererà nel suo centro un campo magnetico perpendicolare al piano dell'avvolgimento. Quando la bobina mobile sarà disposta perpendicolarmente a tale campo, cioè parallela ad  $aa_1$ , essa risentirà l'effetto massimo del campo; e siccome la bobina mobile è unita agli apparati di ricezione, per tale posizione della bobina si avrà ricezione massima. Spostando la bobina mobile dalla posizione  $aa_1$ , l'intensità di ricezione diminuirà gradatamente, fino a diventare zero. Tale intensità seguirà la legge della sinusoide o del quadrato della sinusoide a seconda degli apparati di ricezione usati e del modo di unione delle bobine fisse agli aerei. Risultati eguali si ottengono considerando una stazione trasmittente che si trovi nel piano del l'aereo  $BB_1$ .

Nel caso generale, quando, cioè, la stazione trasmittente non è contenuta in alcuno dei due piani ove giacciono gli aerei, questi ultimi saranno eccitati contemporaneamente ed ogni bobina sarà percorsa da una corrente. Queste due correnti, così ottenute, genereranno al centro comune delle due bobine due campi magnetici perpendicolari, i quali si comporranno in un unico campo risultante.

È facile dimostrare che l'intensità di tale campo è indipendente dalla direzione della stazione trasmittente, mentre invece il campo è orientato perpendicolarmente a tale direzione.

Infatti, sia  $\varphi$  l'angolo che la direzione della stazione trasmittente S forma con l'asse DA preso come origine.

Le forze elettromotrici  $\varepsilon_A$  e  $\varepsilon_B$ , rispettivamente generate negli aerei dal campo elettromagnetico originato dalla stazione S, avranno i valori istantanei

$$\begin{aligned}\varepsilon_A &= Ee^{-\alpha t} \operatorname{sen} mt \cos \varphi \\ \varepsilon_B &= Ee^{-\alpha t} \operatorname{sen} mt \operatorname{sen} \varphi,\end{aligned}$$

dove E rappresenta l'ampiezza massima della forza elettromotrice che sarebbe generata in uno dei due aerei se la stazione S fosse posta nel suo piano;  $\alpha$  è il fattore di smorzamento ed  $m$  la pulsazione del campo elettromagnetico.

Queste forze elettromotrici genereranno negli aerei corrispondenti e nelle bobine comprese, correnti proporzionali. Queste correnti genereranno alla lor volta nella piccola bobina, che forma l'angolo  $\psi$  con l'asse DA, forze elettromotrici di cui i valori rispettivi saranno

$$\begin{aligned}\varepsilon'_{A\psi} &= E'e^{-\alpha t} \cos mt \cos \varphi \cos \psi \\ \varepsilon'_{B\psi} &= E'e^{-\alpha t} \cos mt \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \psi.\end{aligned}$$

Queste forze elettromotrici, essendo in fase, si addizioneranno algebricamente, e, per conseguenza, la forza elettromotrice risultante nella bobina mobile avrà il valore

$$\varepsilon'_{\psi} = E'e^{-\alpha t} \cos mt \cos (\varphi - \psi)$$

e varierà sinusoidalmente in funzione dell'angolo  $\psi$ . Il valore massimo di  $\varepsilon'$  è ottenuto per  $\psi = \varphi$ , cioè quando il piano di avvolgimento della bobina mobile passa per la stazione trasmittente; e questo valore massimo è lo stesso di quello generato quando la stazione trasmittente si trova nel piano di uno degli aerei.

Da quanto precede è evidente che, quando la bobina mobile sarà orientata verso la stazione trasmittente, l'intensità di ricezione avrà un valore massimo; e reciprocamente quando l'intensità di ricezione sarà massima, la bobina mobile sarà disposta nella direzione della stazione trasmittitrice.

Abbiamo così una sistemazione composta di una parte aerea fissa e di un istrumento formato da due bobine fisse e da una mobile; sistemazione che permette di determinare la direzione da cui provengono le onde, ossia la direzione ove trovasi una ignota stazione trasmittente, rispetto ad uno dei due aerei fissi preso come origine, o rispetto ad entrambi. Conoscendo l'orientazione sulla terra dei piani contenenti gli aerei, si avrà l'azimut della stazione trasmittente.

In pratica le bobine fisse e la mobile sono bobine cilindriche, cioè avvolte attorno a cilindri retti nel senso perpendicolare alle basi; e la bobina mobile non è piccola, ma interna alle fisse e strettamente abbracciata da esse.

L'istrumento, che ha avuto il nome di *Bussola azimutale hertziana*, è stato applicato a bordo nel modo seguente:

I quattro estremi degli aerei sono posti sul ponte ai vertici di un quadrato della massima grandezza possibile, le cui diagonali formano un angolo di  $45^\circ$  col piano longitudinale della nave, sul quale si intersecano (fig. 2).

Abbiamo così due aerei dirigibili, eguali, perpendicolari tra loro, che possono essere costituiti ognuno o da una coppia di antenne, o da un conduttore formante una figura poligonale qualsiasi, simmetrica rispetto alla verticale passante per l'intersezione delle due diagonali del quadrato. Convenientemente collegate coi punti AB e CD sono le bobine fisse *ab* e *cd* della bussola, eguali e perpendicolari tra loro, mentre la bobina mobile *mm* è unita agli apparati di ricezione R. Quest'ultima porta un indice rigidamente fissato nel suo piano medio, che si sposta su un quadrante graduato avente lo zero sul piano longitudinale della nave verso la prora.

Il che significa che le direzioni delle stazioni che trasmettono saranno determinate in funzione del piano longitudinale della nave, ossia della rotta da essa seguita.

Se si notano esattamente sulla carta di navigazione le posizioni delle stazioni radiotelegrafiche esistenti e quelle di altre semplici emettitrici di onde hertziane, una nave munita di *bussola azimutale hertziana* che navighi a portata di esse in piena nebbia, è come se si trovasse in vista di costa in tempo chiaro. Infatti essa, potendo, con la *bussola hertziana*, determinare le direzioni ove si trovano le invisibili stazioni emettenti onde hertziane,

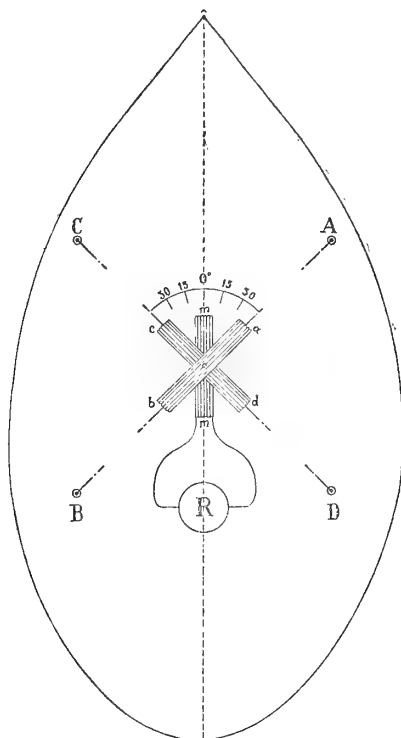


FIG. 2.

potrà tracciarne sulla carta di navigazione le rette azimutali, e, mediante la loro intersezione, fissare il suo punto esatto.

L'apparato di ricezione è telefonico, e si ha il massimo d'intensità al telefono allorchè la bobina mobile è rivolta verso la stazione trasmittente; quindi, per determinarne la direzione, basterà determinare il suono massimo al telefono e leggere sul quadrante la divisione corrispondente alla posizione della bobina che dà detto massimo. In pratica però il metodo più rigoroso è quello di notare sul quadrante le due posizioni della bobina a destra ed a sinistra del massimo, nelle quali il suono cessa bruscamente al telefono, e prendere la bisettrice dell'angolo formato dalle due posizioni suddette; si ha così l'approssimazione di 1°.

I vantaggi della *bussola hertziana* possono compendiarsi nei seguenti:

1) Certezza per le navi di conoscere la loro posizione esatta presso la costa, in tempo di nebbia.

2) Impossibilità di abbordo tra navi naviganti in tempo di nebbia, giacchè esse possono evitarsi rilevandosi reciprocamente ad ogni istante.

3) Rapidità di soccorrere navi pericolanti che chiedano aiuto mediante il telegrafo senza filo; giacchè, presone il rilevamento, si correrà sulla nave in pericolo guidati dai suoi segnali come da un punto visibile, e non si dovrà correre alla ricerca del punto determinato da grossolana e spesso errata latitudine e longitudine, quale è quello che viene segnalato in generale dalle navi in pericolo.

4) In tempo di guerra, spenti i fari, la navigazione costiera per il nemico sarà difficile. Sarà facile per le navi nazionali munite di *bussola hertziana*, se all'inizio delle ostilità verranno istituite stazioni mobili emettrici di onde hertziane la cui posizione sia nota soltanto ai comandanti delle navi nazionali; da esse potendosi sempre conoscere, in tal modo, la propria esatta posizione.

**Chimica.** — *Solfati anidri*. Nota III di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica-fisica.** — *Equilibri fra composti organometallici* <sup>(1)</sup>. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

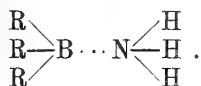
La teoria della valenza, quale viene tuttora più generalmente intesa, non è più sufficiente alla comprensione di tutti i composti inorganici. Tale insufficienza si nota principalmente in composti appartenenti a due gruppi estremi della chimica inorganica: da un lato nei composti binari più semplici, fra metalli, dall'altro nei composti complessi.

Come è noto, nei composti complessi l'atomo metallico manifesta affinità ulteriori, anche quando ha sviluppato già il suo grado massimo di valenza. Nei composti puramente metallici s'incontrano numerosi casi di formole che non si adattano allo schema usato di valenze. Occorre riconoscere che in molti di questi composti, ricordo fra i più tipici  $\text{KHg}_{12}$ ,  $\text{NaCd}_5$ ,  $\text{CaZn}_{10}$ , gli atomi metallici manifestano nuove affinità, per lo meno oltre quelle che presentano nei composti binari più semplici.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico Superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

Può venire posta la questione: se, in alcuni casi, i fatti osservati nei due gruppi di composti possono convergere verso un'unica concezione; non si avrà in alcuni composti fra due metalli una manifestazione di quelle valenze che conducono ai composti doppi e complessi?

L'atomo metallico, anche allo stato neutro, può concorrere alla formazione di composti complessi: in quelli formati da alcuni metalli con l'ammoniaca, ad es.  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ ;  $\text{Ba}(\text{NH}_3)_4$  (1). Nei composti complessi più frequenti incontriamo sali in cui gli atomi di metallo manifestano le affinità residue con atomi non metallici: tali l'azoto, l'ossigeno, il solfo, gli alogeni ecc. Conosciamo altresì composti numerosi complessi che sussistono in virtù di tali affinità fra due atomi non metallici, come ad es. quelli dei boroalchili con l'ammoniaca (2),

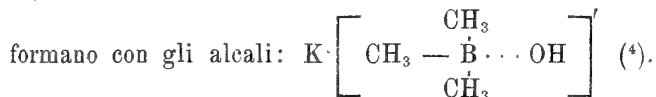


Non si conoscono però con sicurezza associazioni complesse dovute unicamente ad affinità residue manifestantesi fra due atomi metallici; questi composti sarebbero interessanti per la questione suesposta: essi ci indicherebbero le affinità residue esistenti fra due metalli che abbiano saturate le loro valenze principali, e potrebbero fornire un interessante confronto con le combinazioni fra i due allo stato metallico.

A quanto io sappia, l'unico accenno a l'esistenza di tal genere di composti si ha nel prodotto d'addizione che Wanklyn ha ottenuto fra sodio-etile e zinco-etile;  $\text{Na C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , composto cristallino fondente a  $27^\circ$  (3). Le formule che più probabilmente gli spettano sono:



Nel primo caso si potrebbe supporre che il sodio manifestasse con lo zinco alcune di quelle affinità presentate nel composto probabile  $\text{NaZn}_{12}$ . Nel secondo caso avremmo un etilzinco di sodio, analogo per struttura al sale  $\text{KZnCl}_3$ : l'esistenza di un anione complesso contenente aggruppamenti organometallici troverebbe una certa analogia nei composti che i boroalchili



Da queste considerazioni sorgeva l'interesse ad estendere il caso che ho citato, scoperto da Wanklyn, ad altri composti metallorganici.

(1) O. Ruff u. E. Gutel Berichte 89, 328 (1908).

(2) Frankland Jahrensbericht 1876, pag. 469.

(3) Wanklyn Liebig's Annalen 108, pag. .

(4) Frankland, loc. cit.



Pur sapendo di trovarmi dinanzi a derivati ben diversi da quelli alchilici, ho iniziato la ricerca con i metallo fenili — composti che si prestavano meglio per i loro caratteri — e fra essi mi sono limitato, per ora, ai più accessibili. Si poteva anche credere che la presenza del gruppo fenilico, capace in altri casi di affinità residue, potesse favorire la formazione di composti. Ho studiato il comportamento reciproco del mercurio-bifenile con lo stagno-tetrafenile e col bismuto-trifenile, non avendo osservato in sistema binario alcun composto in queste due coppie, mi sono rivolto anche a derivati metalloidici che mostrano, in genere, più facilmente valenze ulteriori e ho studiato la trifenilstibina con lo stagno-tetrafenile ed il mercuriofenile. Infine, volendo porre a confronto due derivati contenenti entrambi un elemento a valenza inferiore alla massima, ho cimentato la trifenilarsina con il trifenilbismuto.

Nella Nota presente citerò le ricerche compiute su tali coppie in sistema binario, applicando l'analisi termica. In tutti i casi studiati non ebbi accenno all'esistenza di composti doppi. Credetti interessante insistere su tal comportamento negativo perchè si manifesta di carattere generale per questi composti fenilici.

Per quanto dal solo comportamento in sistema binario non si possa escludere la possibilità di composti in solventi, è certo che i composti che ho trattati si mostrano reciprocamente assai inerti: si noti ad es. che i sali aloidi d'antimonio si associano facilmente con gl'idrocarburi aromatici. formano i composti  $3\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ;  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ ; il trifenilantimonio si mostra inerte con i vari metallo-fenili. D'altra parte, le stibine triariliche si associano al cloruro mercurico, si hanno composti  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot \text{HgCl}_2$ , la trifenilstilina non si combina con il mercuriofenile.

I metallo fenili hanno un'attività a reagire fortemente diminuita, rispetto agli alchilici; è anche noto che la trifenilstilina come l'arsina, non si combina con gli ioduri alcoolici. Probabilmente tale inerzia, estesa ai metallo-derivati, è dovuta al fatto che le valenze cosiddette residuali vengano trattate più o meno tenacemente, dai gruppi fenilici formando come dei composti complessi interni.

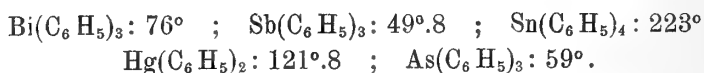
#### PARTE SPERIMENTALE.

I composti che ho adoperati vennero preparati da me dai cloruri anidri a mezzo del reattivo di Grignard. Il  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  venne purificato dal benzolo, così pure lo  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ; il  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  dall'etere; l' $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  dall'etere di petrolio e così la  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . I composti rispondevano in tutti i loro caratteri a quelli descritti dai vari autori.

Le temperature vennero determinate a mezzo di una termopila di tre elementi argento-costantana, quando erano superiori ai  $100^\circ$ ; per quelle inferiori con una termopila di sei elementi rame-costantana. I fili delle termo-

pile erano del diametro di 0,2 — 0,1 mm. Il galvanometro usato era della ditta Siemens-Halske. La graduazione della termopila venne compiuta per mezzo dei punti di ebollizione delle varie sostanze usate per questi scopi. Le analisi termiche vennero eseguite su 5 grammi di sostanza. Le fusioni vennero compiute in atmosfera di idrogeno o di anidride carbonica.

I punti di fusione degli organometallici adoperati, stabiliti dalle curve di raffreddamento, sono i seguenti:



I) Sistema  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata
$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 100	76°	—	—
85.2	72.8	63.5°	10"
72.4	66.6	63.6	80
66.2	64.5	64.5	180
61.3	72.4	63.6	160
50.8	83	63.4	120
39.6	92.4	62.8	100
30.4	101	62,6	60
21.9	106.4	62,6	20
14.1	111.5	?	—
7.7	116.2	—	—
0	121.8	—	—

II) Sistema  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata
$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 100	49.8°	—	—
91.8	45.6	40.6°	40'
80.2	41.8	41.5	200
70.1	61	40.4	140
60.2	68.5	41	140
50.2	86.2	39.8	60
40.3	95.8	40	30
30.2	102.5	39.6	10
20.1	110	?	—
10.1	116.7	—	—
0	121.8	—	—

III) Sistema  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata
$\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 100	121.8°	—	—
98.4	117.8	117.8	240"
91.6	134	112.6	230
82.8	156.8	114.6	180
64.4	180.5	114	170
44.6	199	112,6	170
35	209.5	110	60
23.2	214.2	108	40
17.6	216	?	—
11.8	218.8	—	—
0	223	—	—

IV) Sistema  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 100	223	—	—
90	221	?	—
80	218.4	47.8°	10"
70	210.6	46.2	30
60	204	46.4	50
50	194	46.2	70
40	186	47.8	120
25	162	47.5	140
10	122.8	49.2	220
6	95.8	49.8	260
0	49.8	—	—

Non ho potuto finora completare il sistema  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .  
 Fra 100 Mol. di arsina e 40 di bismutofenile non presenta però alcun composto e manifesta un caso semplice di isomorfismo con lacuna di miscibilità.

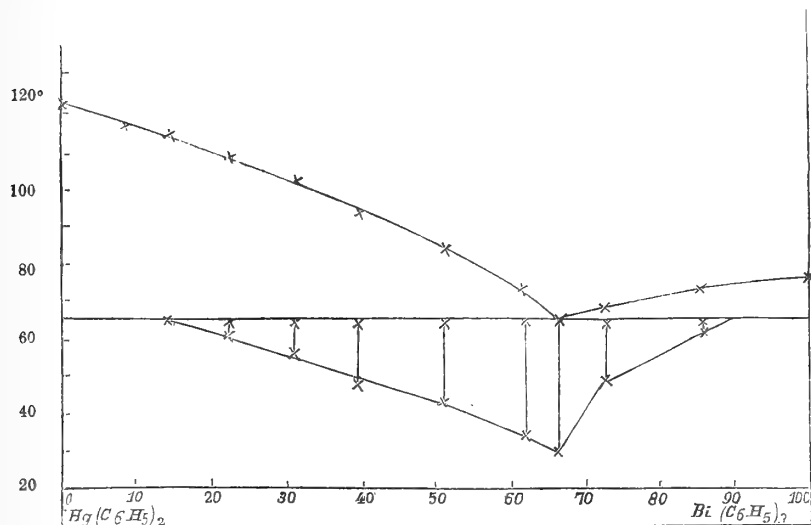


FIG. 1.

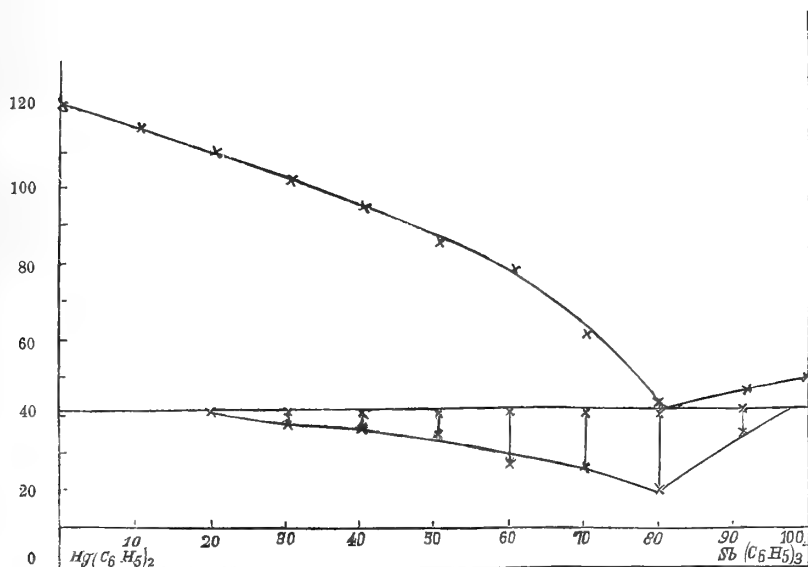


FIG. 2.

In questi sistemi si nota in generale che l'arresto eutectico si presenta a temperature decrescenti a grado che i punti del sistema s'allontanano dall'eutectico stesso. Va tenuto conto però che si tratta di sostanze a velocità

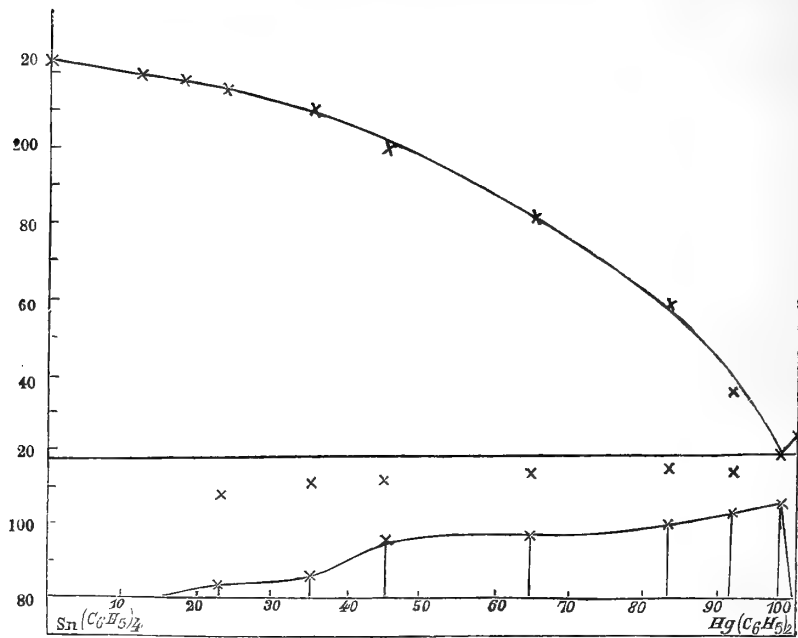


FIG. 3.

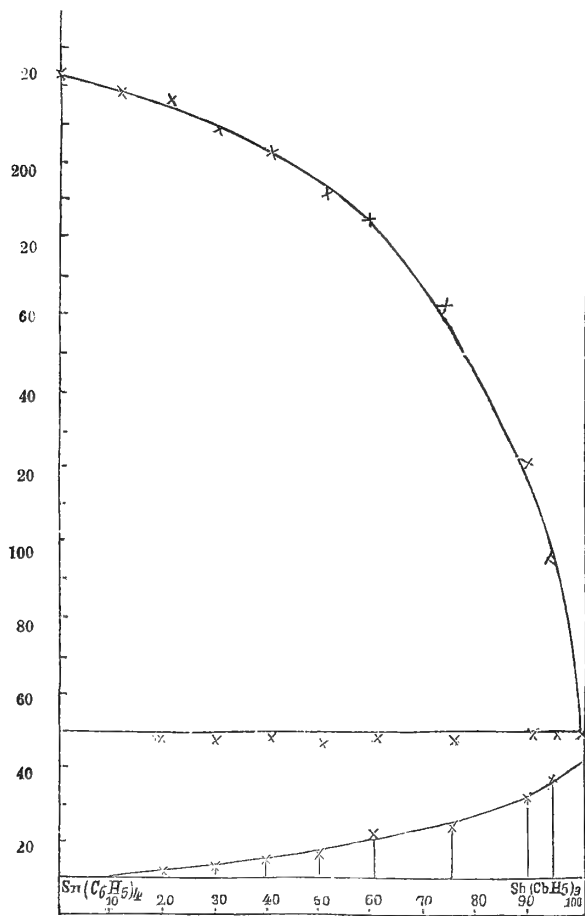


FIG. 4.

di cristallizzazione piuttosto piccola e che presentano facilmente fenomeni di sopraraffreddamento. Si nota anche che gli arresti eutectici scompaiono per un tratto più o meno notevole, verso le concentrazioni estreme. È probabile che si tratti di anomalie simili a quelle osservate in vari sistemi di sostanze organiche <sup>(1)</sup>, per quanto non si possa escludere, in proporzioni minori, la presenza di casi di soluzioni solide.

Conchiudendo i sistemi binari:  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ;  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ;  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ;  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 - \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , non presentano all'analisi termica alcun composto. Probabilmente i composti organometallici fenilici debbono venir considerati come composti complessi interni.

Mi propongo di completare queste ricerche estendendomi ad altri casi e anche ai metalloalchili.

### Chimica. — *Azione dell'acido solforico sopra l'acenaftene* <sup>(2)</sup>.

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Dall'azione dell'acido solforico concentrato sopra l'acenaftene si ottiene un solo derivato monosolfonico. Nè col variare della temperatura, nè della quantità di acido solforico si riesce ad introdurre nel nucleo dell'acenaftene più di un solfossile; a differenza dell'antracene, del fenantrene, del fluorene, i quali forniscono non solo monoderivati isomeri, ma acidi polisolfonici a seconda le condizioni di esperienza.

Gr. 50 di acenaftene si riscaldano a b. m. con la stessa quantità di acido solforico puro e concentrato per 2 ore ed indi in bagno ad olio alla temperatura di 115-120° per circa mezz'ora. Si sospende il riscaldamento quando una piccola porzione, trattata con acqua, non dà più precipitato. Terminata la reazione, durante la quale si svolge un poco di anidride solforosa, si versa il liquido denso e di un colore bleu-verdastro, in 300 cc. di acqua, si filtra per separare un poco di acenaftene rimasto inalterato, e si neutralizza poi con una soluzione concentrata di idrato potassico. Precipita in questo modo il sale potassico dell'acido acenaften-solfonico, poco solubile in acqua. Dalle acque madri per concentrazione si ottengono ancora notevoli quantità di sale. L'acido solforico, nemmeno per lunga ebollizione, decompone le soluzioni acquose del sale. Per ottenere l'acido libero si tratta il sale potassico con cloruro di bario. ed il sale di bario così ottenuto si decompone a caldo con la quantità necessaria di acido solforico. Separato il solfato di bario, si evapora il liquido colorato in bruno a b. m. fino a secchezza. Rimane un olio il quale per raffreddamento o stando per qualche

<sup>(1)</sup> F. Olivari, Rend. Soc. chim. Italiana 1911, pag. 90.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico dell'Università di Palermo.

tempo in essiccatore nel vuoto, solidifica. Per purificarlo si secca su lastra porosa e si estrae con molto benzolo, il quale, per raffreddamento, lascia depositare dei fini aghi bianchi. L'acido non ha un punto di fusione ben netto. Cristallizzato diverse volte dal benzolo fonde verso 87-89°, ma comincia già a rammollirsi a 80°. Esso è solubile in acqua, alcool, etere acetico, poco solubile nell'etere, nel benzolo e nell'etere di petrolio. Riscaldato sulla lamina di platino sviluppa anidride solforosa e lascia un grande residuo spugnoso di carbone.

L'acido seccato su acido solforico nel vuoto assorbe poi all'aria costantemente due molecole di acqua, che perde di nuovo facilmente nel vuoto.

- gr. 0,1849 di sostanza seccata all'aria hanno perduto nel vuoto dopo 2 giorni  
gr. 0,0235 di acqua ;  
gr. 0,1857 di sostanza seccata nel vuoto ha acquistato all'aria dopo 24 ore  
circa, gr. 0,0243 di acqua ;  
gr. 0,1565 di sostanza seccata all'aria fornirono gr. 0,3048 di CO<sub>2</sub> e  
gr. 0,0761 di H<sub>2</sub>O.

Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> SO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O		Trovato
C %	53,33	53,02
H %	5,18	5,40
H <sub>2</sub> O %	13,33	12,71 13,08

*Sale potassico* C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>K.

Precipita neutralizzando con idrato potassico una soluzione acquosa concentrata dell'acido. Per l'analisi si cristallizza diverse volte dall'acqua con carbone animale. Non contiene acqua di cristallizzazione, ma trattiene tenacemente un po' di acqua che perde lentamente per lungo riscaldamento in stufa a 130-140°.

- gr. 0,2288 fornirono gr. 0,070 di K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> K		Trovato
K %	14,33	13,72

*Sale di Bario* (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ba + 1/2 H<sub>2</sub>O.

Si ottiene per doppia decomposizione a caldo del sale potassico con cloruro di bario. Cristallizza da molta acqua in fini aghi lucenti.

- gr. 0,2363 di sostanza seccata all'aria perdettero a 140° gr. 0,0035 di H<sub>2</sub>O ;  
gr. 0,2505 " diedero gr. 0,093 di Ba SO<sub>4</sub> ;  
gr. 0,2101 " " gr. 0,0779 "

In 100 parti:

Calcolato per (C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba + 1/2 H <sub>2</sub> O		Trovato
Ba	22,38	21,82 21,83
H <sub>2</sub> O	1,47	1,48

*Etere metilico*  $C_{12}H_9SO_3 \cdot CH_3$ .

Gr. 2 di acenaften-solfonato potassico ben secco si riscaldarono a fuoco libero con gr. 8 di solfato di metile fino a che il sale passò in soluzione; il che richiese circa un quarto d'ora. Dopo completo raffreddamento si versò il prodotto della reazione in acqua e si fece bollire per decomporre l'eccesso di solfato di metile. L'etere metilico che dapprima si separa, sotto forma di un olio denso colorato in bruno, durante il riscaldamento solidifica. Il rendimento è quantitativo. Cristallizzato un paio di volte dall'alcool con aggiunta di carbone animale forma dei fini aghi lunghi, i quali fondono a 122-123°. Esso è poco solubile a freddo nell'alcool e nell'etere, insolubile nel benzolo e nell'etere di petrolio. All'analisi ha dato cattivi risultati; per quanta cura si sia avuta nel cristallizzarlo fino a punto di fusione costante. È strano che nella letteratura trovansi che anche altri eteri degli acidi fenantren-solfonici (<sup>1</sup>) hanno dato all'analisi una bassa percentuale in carbonio, dello stesso ordine di quella ottenuta da me.

gr. 0,1316 di sostanza bruciato con cromata di piombo fornirono gr. 0,249 di  $CO_2$  e gr. 0,0606 di  $H_2O$ .

In 100 parti:

Calcolato per $C_{13}H_{12}SO_3$		Trovato
C	62,90	60,93
H	4,83	5,10

*Etere etilico*  $C_{12}H_9SO_3 \cdot C_2H_5$ .

È stato preparato come l'etere metilico. Quando il sale è passato in soluzione, si diluisce con acqua e si fa bollire; dopo raffreddamento l'etere si rapprende alle volte in una massa cristallina, più spesso si separa sotto forma di olio. Si decanta allora il liquido soprastante, si lava diverse volte l'etere con acqua, si scioglie a caldo in alcool e si aggiunge alla soluzione mantenuta calda dell'acqua fino a che il liquido diventa opalescente. In questo modo per lento raffreddamento delle soluzioni, l'etere si separa in cristalli bianchi. È molto solubile in etere, benzolo e cloroformio, poco in solfuro di carbonio, quasi insolubile a freddo nell'etere di petrolio.

Cristallizzato dall'alcool con carbone animale forma duri aghi prismatici che fondono a 87-88°. Per ossidazione con acido cromatico in soluzione acetica dà il corrispondente chinone.

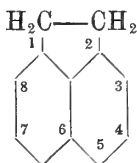
gr. 0,2150 di sostanza diedero gr. 0,5005 di  $CO_2$  e gr. 0,1068 di  $H_2O$ .

In cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{14}SO_3$		Trovato
C	64,12	63,50
H	5,34	5,52

(<sup>1</sup>) Werner, Annalen, 321, 269 e 353, 1902.

Per determinare la posizione del solfossile nel nucleo dell'acenaftene si tentò di sostituire il radicale solfonico col carbossile nell'intento di ottenere un acido acenaften-carbonico, dal quale per ossidazione con bicromato sodico in soluzione acetica, si sarebbe dovuto ottenere l'acido 1,25, naftalintricarbonico (1, 4, 8 di Graehe) (1)



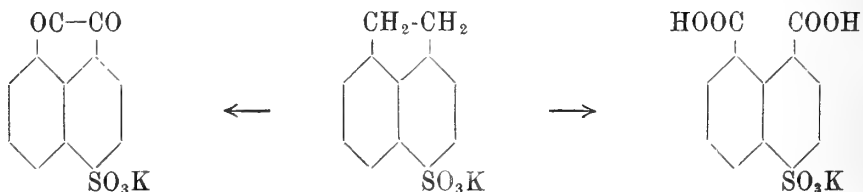
qualora il solfossile, come gli altri sostituenti, fosse entrato nel posto para rispetto ai 2 gruppi metilenici. Distillando però a secco un miscuglio di acenaften-solfonato potassico e ferrocianuro di potassio, per quanto si siano variate le condizioni di esperienza, si ottenne (risultato imprevisto) costantemente l'acenaftilene. Infatti, distillato a vapor d'acqua, e cristallizzato dall'alcool, il prodotto si presentava in squamette soffici, lucenti, colorate in giallo, fusibili a 90° (l'acenaftilene fonde a 92-93°).

Per identificare l'acenaftilene, ne ho preparato il dibromuro, sciogliendo gr. 1 di sostanza in etere ed aggiungendo una soluzione eterea di bromo (gr. 1). Il residuo dell'evaporazione dell'etere si fece cristallizzare dall'alcool metilico, il quale col riposo abbandonò dei cristalli duri raggruppati a mammelloni, che fondono a 121°.

gr. 0,1135 di sostanza diedero gr. 0,1353 di Ag Ar (Carius).

	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	Trovato
Br %	51,28	50,80

Dopo questo insuccesso si tentò di ossidare direttamente l'acenaften-chinon-solfonato potassico con bicromato potassico in soluzione acetica. Si ottenne in questo modo il chinone e l'acido naftalico sostituito corrispondente

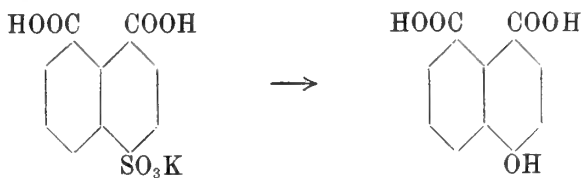


dal quale per fusione con idrato potassico si pervenne all'acido 5-ossi-naftalico, identico a quello preparato dal Graehe per fusione con potassa del-

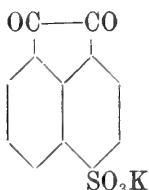
(1) Annalen, 327, 87, 1903.



l'acido 5-bromo-naftalico (1), stabilendosi per questa via la posizione del solfosile.



*5-Acenaften-chinon-solfonato potassico*

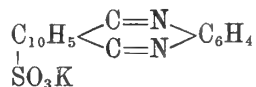


Ad una soluzione calda di gr. 20 di acenaften-solfonato potassico sciolto in 75 cc. di acido acetico glaciale si aggiunge gradatamente ed agitando una soluzione calda di gr. 20 di acido cromatico in 75 cc. di acido acetico. Il liquido si riscalda fortemente, fino ad entrare in ebollizione appena aggiunte le ultime porzioni di acido cromatico. Terminata la reazione si riscalda ancora per un po' di tempo a ricadere. Dopo completo raffreddamento del liquido si depositano dei cristalli rosso-aranciati, i quali vengono separati alla pompa e lavati con alcool abbondantemente fino a che il liquido filtrato passa quasi incolore. Il prodotto così ottenuto è mescolato a piccole quantità di un sale dell'acido naftal-solfonico, formatosi per ulteriore ossidazione del chinone e che si allontana trattando la massa cristallina con una soluzione diluita di carbonato sodico all'ebollizione. Il residuo insolubile, che costituisce l'acenaften-chinone solfonato potassico, si cristallizza dall'acqua. Il sale trattiene tenacemente dell'acqua che perde solo per lungo riscaldamento in stufa a 140°.

gr. 0,0654 bruciati con cromato di piombo diedero gr. 0,1145 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0101 di H<sub>2</sub>O.

Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> SK		Trovato
C %	48,00	47,75
H %	1,66	1,71

*Chinossalina*



Gr. 2 di acenaften-chinon solfonato potassico e gr. 1 di orto-fenilendiammina sospesi in poco acido acetico vengono riscaldati all'ebollizione.

(1) Loc. cit.

Il sale potassico, poco solubile, a misura che reagisce passa in soluzione, mentre che il liquido diventa sempre più rosso-bruno.

Dopo mezz'ora circa di riscaldamento si filtra, e si diluisce con acqua il filtrato. Precipita così la chinossalina in fiocchi rosso amorfi di difficile purificazione. Si ottiene una chinossalina pura per l'analisi, aggiungendo alcool alla soluzione acetica. Essa forma una polvere giallo-rossastro che esposta all'aria ed alla luce imbrunisce.

gr. 0,2310 diedero cc. 7,19 a N a 17° e 754 mm.

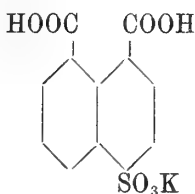
Calcolato per  $C_{18}H_8O_3N_2SK$

N % 7,52

Trovato

7,20

*5-naftal solfonato potassico*



Gr. 25 di acenaften-solfonato potassico vengono sciolti in 250 cc. di acido acetico glaciale a caldo. Alla soluzione mantenuta alla temperatura di 70-80° si aggiungono gradatamente gr. 120 di bicromato potassico secco a pezzi e poi si fa bollire per circa un'ora a bagno d'olio. Per raffreddamento si ottiene un ammasso di cristalli, ai quali si aggiunge ancora dell'acido acetico per facilitare la filtrazione del liquido formante uno sciroppo verdastro molto denso. Per separare il chinon dall'acido si fa bollire per qualche ora il prodotto con una soluzione di carbonato potassico al 10 per cento. Il chinon-solfonato potassico è quasi insolubile e rimane indisciolto. Dal liquido filtrato, che contiene il sale tripotassico, per acidificazione con acido solfonico diluito, precipita il sale potassico dell'acido naftal-solfonico che si raccoglie e si lava con poca acqua. Esso forma dei piccoli cristalli lievemente colorati, che riscaldati a 140° si trasformano nell'anidride corrispondente, la quale a differenza del sale dell'acido è insolubile nell'acqua a freddo. Per la purificazione del sale conviene quindi adoperare l'anidride, cristallizzandola un paio di volte dall'acqua, trattenendo essa sempre un poco di solfato potassico. Per decomposizione del sale di Ba con  $H_2SO_4$  non si riesce ad ottenere l'acido libero con punto di fusione costante e puro per l'analisi.

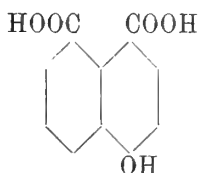
Il sale seccato a 130° ha dato all'analisi:

gr. 0,1256 di sostanza bruciati con cromato di piombo fornirono gr. 0,2081 di  $CO_2$  e gr. 0,0225 di  $H_2O$ .

In 100 parti:

Calcolato per	$\begin{matrix} \text{SO}_3\text{K} \\ \diagup \\ \text{C}_{10}\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_6\text{SK}$	Trovato
C	45,57	45,22
H	1,58	2,00

*Acido 5-ossinaftalico*



Il sale potassico dell'acido naftal-solfonico si mescola intimamente in un crogiuolo di nickel con un peso quadruplo di idrato potassico in polvere, si inumidisce con un po' di acqua e si riscalda gradatamente sino a 200°. La massa rigonfia colorandosi in verde-scuro. Bisogna aver cura di aumentare gradatamente la temperatura per evitare che, a causa del forte spumeggiamento, la sostanza trabocchi dal crogiuolo. Indi si mantiene per un po' di tempo alla temperatura di 240-250°. Dopo completo raffreddamento si scioglie la massa solidificatasi in molta acqua, si filtra, e si acidifica il filtrato con acido solforico diluito. Secondo la durata del riscaldamento e della quantità di acqua aggiunta, per acidificazione, precipita alle volte, dal liquido ancora caldo, l'acido ossinaftalico e dalle acque madri un acido, che, cristallizzato dall'acqua con carbone animale fonde a 148° e contiene il 61 % di carbonio. A questo acido non può adattarsi nessuna formula empirica e pertanto non è stato ulteriormente studiato. Probabilmente esso sarà identico ad un acido ottenuto dal Graehe per fusione con potassa dell'acido 5-bromo-naftalico. Anche in quel caso per acidificazione del prodotto di fusione precipitava dapprima l'acido 5-ossinaftalico e poi un acido fondente a temperatura più bassa, che il Graehe non descrive. In alcuni casi, forse per la maggiore quantità formatasi, precipita dapprima l'acido fondente a 148°, e dalle acque madri lentamente l'acido 5-ossinaftalico. Se la soluzione acquosa è molto concentrata, i due acidi precipitano insieme e ne riesce difficile la separazione.

L'acido 5-ossinaftalico seccato alla stufa a 120° si trasforma nell'anidride corrispondente, la quale cristallizzata dall'alcool fonde a 256-257°.

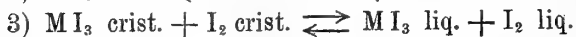
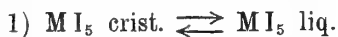
Da gr. 0,1015 si ottennero gr. 0,2727 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0401 di H<sub>2</sub>O.

Calcolato per	$\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_{10}\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4$	Trovato
C %	67,28	66,92
H %	4,15	4,40

Chimica. — *Il sistema ternario Sb + As + I*<sup>(1)</sup>. Nota I di E. QUERCIGH, presentata dal Corrispondente A. PIUTTI.

In un mio precedente lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni, e da questi comunicato nell'adunanza ordinaria del R. Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti tenutasi il 26 marzo 1911<sup>(2)</sup>, ho dimostrato che i pretesi pentaioduri di arsenico e di antimonio accettati e descritti come composti definiti, ottenibili per fusione diretta degli elementi, in molti trattati di chimica inorganica anche tra i più reputati, quali quelli del Dammer<sup>(3)</sup>, del Moissan<sup>(4)</sup>, dell'Abegg<sup>(5)</sup> e del Gmelin-Kraut<sup>(6)</sup> (nei due ultimi con riserva), sono al contrario costituiti da semplici miscugli meccanici di iodio e dei corrispondenti triioduri. La ragione dell'errore in cui incorsero gli sperimentatori che considerarono questi pentaioduri come realmente esistenti ed ottenibili nel modo suddetto, va ricercata nel fatto che le concentrazioni delle miscele eutettiche fra i rispettivi triioduri e l'iodio non sono molto diverse da quelle dei pentaioduri stessi: per cui, tanto nella fusione quanto nella solidificazione di miscugli corrispondenti a questi ultimi, ciò che termometricamente si osserva con maggiore evidenza, e ciò che anzi a quel tempo fu preso solamente in considerazione, è l'arresto alla temperatura eutettica; perciò questa fu scambiata e determinata come temperatura di cambiamento di stato di composti puri ed unici, e come tale è riportata anche nelle Tabelle del Landolt<sup>(7)</sup>.

Siccome questi pentaioduri erano stati ottenuti unicamente per fusione, l'analisi termica è il metodo più adatto per decidere se l'arresto di temperatura si debba attribuire a qualcuno e a quale dei seguenti equilibri invarianti che verosimilmente si prevedono in base alle teorie delle fasi, alla temperatura d'arresto suddetta:



e con tale metodo giunsi alle conclusioni esposte in principio.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Atti del R. Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti, LXX 2° (1911) 667 (adunanza ordinaria 26 marzo).

<sup>(3)</sup> Handbuch d. anorg. Chemie, II, 1°, 178 e 211.

<sup>(4)</sup> *Traité de chimie minérale*, I, 830; e II 33.

<sup>(5)</sup> Handbuch d. anorg. Chemie, III, 3°, 537 e 617.

<sup>(6)</sup> Handbuch d. anorg. Chemie, III, 2°, 765 e 506.

<sup>(7)</sup> Landolt's Tabellen, 3 Aufl., 269.

In seguito, ho ritenuto interessante estendere lo studio incominciato a tutto il sistema ternario  $\text{As} + \text{Sb} + \text{I}$ , sia per riguardo alla natura stessa dei componenti, sia per la complessità dei fenomeni che in questo sistema si presentano, come ebbi ad accertare con alcune esperienze preliminari.

La recente comunicazione dei diagrammi di fusione di alcuni sistemi binari, fatta otto mesi dopo la mia all'Accademia delle Scienze di Amsterdam — e cioè nella seduta del 25 novembre 1911 — da H. T. Doornbosch (<sup>1</sup>), della quale ora vengo a conoscenza per mezzo del *Zentralblatt* (<sup>2</sup>), contiene fra gli altri sistemi, quelli da me studiati in precedenza: così che, mentre colle sue conferme in tal modo i risultati delle mie esperienze, mi fa ritenere opportuna la comunicazione delle ricerche da me eseguite sul sistema ternario  $\text{Sb} + \text{As} + \text{I}$ , del quale fu sino ad ora investigata completamente l'area  $\text{AsI}_3 + \text{SbI}_3 + \text{I}$  a cui si riferisce la presente Nota.

L'analisi termica delle miscele appartenenti a quest'area di concentrazioni fu eseguita con un termometro a mercurio, e le temperature furono corrette pel filo sporgente.

Gli elementi puri, provenienti in parte da Kahlbaum ed in parte da Erba, vennero pesati e mescolati accuratamente, allo scopo di evitare perdite per sublimazione, quando non si partì direttamente dai triioduri appositamente preparati.

Si evitò di far passare una corrente gassosa protettrice nella provetta delle fusioni, perchè le alterazioni che l'ossidazione può portare alla concentrazione e composizione delle miscele contenutevi quando essa sia ben chiusa col tappo portante il termometro, sono di gran lunga inferiori a quelle che si potrebbero avere per la perdita di vapori di iodio trascinati da una corrente gassosa protettrice, e nelle presenti ricerche sono addirittura trascurabili.

La quantità di sostanza che in generale servì all'esperienza fu di 8-10 grammi circa.

1) *Sistemi binarii*  $\text{AsI}_3 + \text{I}$  e  $\text{SbI}_3 + \text{I}$ .

I risultati che su tali sistemi binari ho già pubblicato (loc. cit.) sono riassunti nelle tabelle 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> e permettono la costruzione dei diagrammi binari che nella fig. 1 hanno per base rispettivamente il lato  $\text{AsI}_2 - \text{I}$  e  $\text{SbI}_2 - \text{I}$  del triangolo di concentrazioni studiate.

In entrambi i casi i due componenti sono miscibili in tutti i rapporti allo stato fuso, e sono completamente non miscibili allo stato cristallino. Non formano composti, ma semplici miscele, fra le quali l'eutettica ha nel

(<sup>1</sup>) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. *Wisk en Natk Afd 20* (1911), 516. (Seduta 25 novembre).

(<sup>2</sup>) *Chemisches Zentralblatt*, 1912, I, 1088.

primo caso la concentrazione di 15 % atomici di As e cristallizza a 71°.5; nel secondo, quella di 12.5 % di Sb e cristallizza a 80°. Il punto di fusione dato da B. E. Sloan (1) per  $\text{AsI}_5$  è di 70°; quello determinato da I. H. Pendleton (2) per  $\text{SbI}_5$  è 78°-79°.

Le ricerche di H. T. Doornbosch (loc. cit.) stabilirono queste temperature rispettivamente a 73°.5 e ad 80° ed alle concentrazioni di 15 % As e 11.8 % Sb.

### 2) *Sistema pseudobinario* $\text{SbI}_3 + \text{AsI}_3$ .

I triioduri d'antimonio e d'arsenico formano tra loro una serie continua di cristalli misti. I dati della tabella 3<sup>a</sup>, e meglio il diagramma binario che nella fig. 1 ha per base il lato  $\text{SbI}_3 - \text{AsI}_3$  del triangolo, mostrano che questo sistema appartiene al tipo III di Roozeboom (3), presenta cioè un minimo nelle curve di equilibrio tra fase liquida e fase cristallina. Tale minimo in questo caso si trova a circa 17.5 % atomici di As, 75 di I e 7.5 di Sb: cioè a 70 % molecolari di  $\text{AsI}_3$  e 30 di  $\text{SbI}_3$  (secondo Doornbosch, al 69 %  $\text{AsI}_3$ ).

Il colore di tali soluzioni solide è aranciato bruno; l'aspetto vitreo e resinoso; sono fragili, ed ossidabili all'aria umida.

Fino alla temperatura ordinaria non subiscono alcuna trasformazione osservabile termicamente.

### 3) *Miscela ternarie.*

Furono studiate le miscele situate sulle sette sezioni del triangolo delle concentrazioni, che partendo dal vertice corrispondente allo iodio giungono alle concentrazioni 5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20 e 22.5 di arsenico lungo la linea che è luogo delle concentrazioni 75 % di iodio.

Esse non presentano, durante la cristallizzazione, arresti di temperatura, ma solo dei rallentamenti nella velocità di raffreddamento più o meno evidenti ma concordanti sufficientemente per le stesse concentrazioni a parità di condizioni sperimentali.

Le sovrافusioni si verificano raramente; le miscele ricche in  $\text{AsI}_3$  presentano il più delle volte tale fenomeno, a cui si rimedia facilmente colla semina di cristallini.

La tabella 4<sup>a</sup> contiene riassunti i risultati delle mie esperienze e la fig. 1 rappresenta coi punti segnati sul triangolo  $\text{AsI}_3 - \text{SbI}_3 - \text{I}$  le concentrazioni sperimentate.

(1) Chem. News 46 (1882) 194.

(2) Chem. News 48 (1883) 97.

(3) Zeitschr. phys. Chemie 30 (1899) 385.

Per dare un'idea chiara delle superficie di cristallizzazione primaria, in esso sono tracciate le isoterme che a questa si riferiscono, ricavate dai dati ottenuti.

Il campo risulta così evidentemente diviso dalle tre linee di minimo che dai punti eutectici  $E$  ed  $E_1$ , dei sistemi  $AsI_3 + I$  e  $SbI_3 + I$ , e dal punto di minimo  $M_1$  del sistema  $SbI_3 + AsI_3$ , vanno alla concentrazione di minimo ternaria  $M$  corrispondente a circa 85 %  $I$ , 6  $Sb$  e 9  $As$ , in tre aree

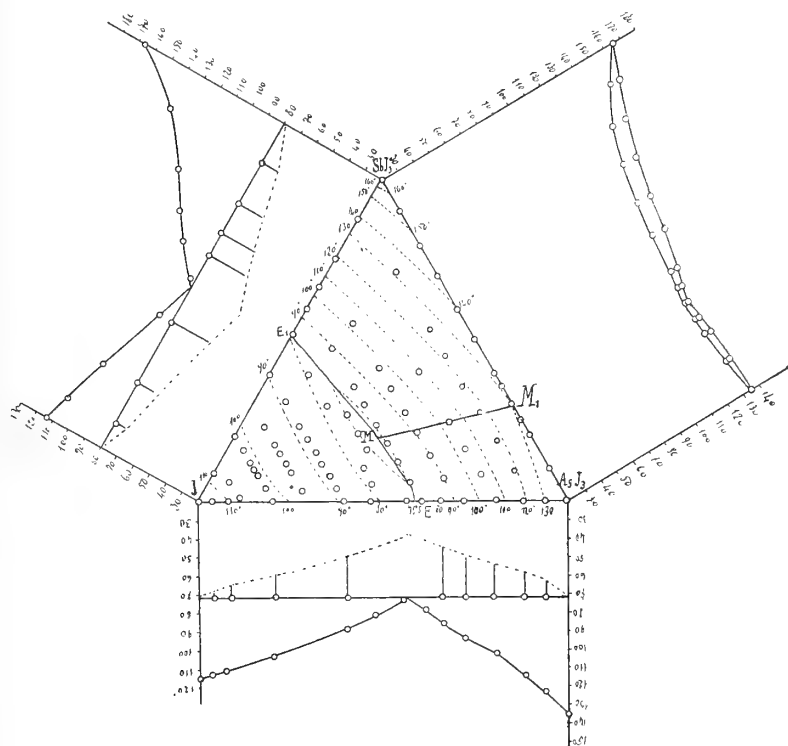


FIG. 1.

di concentrazioni a cui corrispondono tre diverse superficie di cristallizzazione primaria.

Nell'area  $E_1-I-E-M-E_1$  si ha la cristallizzazione primaria dell'iodio, durante la quale la concentrazione della massa fusa si sposta nella direzione delle rette che partendo dal vertice  $I$  passano per i punti corrispondenti alle concentrazioni iniziali, finchè non abbia raggiunto una concentrazione limite espressa dai punti d'incontro di tali rette colle linee di minimo  $E_1 M$  ed  $E M$  in cui incomincia la cristallizzazione secondaria delle soluzioni solide  $AsI_3 + SbI_3$  che prosegue fino a completa eliminazione della fase liquida.

Nell'area  $M_1 - AsI_3 - E - M - M_1$  la cristallizzazione s' inizia col depositarsi delle soluzioni solide  $AsI_3 + SbI_3$  aventi concentrazioni in  $AsI_3$  più forti di quelle delle masse fuse con cui stanno in equilibrio; al contrario, nell'area  $M_1 - M - E, -SbI_3 - M_1$  cristallizzano quelle più ricche in  $SbI_3$  e lungo le linee di minimo  $M_1 M$  si depositano le soluzioni solide aventi concentrazioni identiche a quelle delle fasi liquide corrispondenti.

La superficie di cristallizzazione secondaria, che, come appare dall'esame delle tabelle, è sufficientemente determinata, non fu rappresentata nella figura per non diminuirne la chiarezza, ma si costruisce facilmente. Va notato che per quanto riguarda il campo  $AsI_3 - E - M - E_1 - SbI_3$  essa è un pò più bassa di quanto prevede la teoria per il caso di perfetto equilibrio tra fase solida e fase liquida durante la cristallizzazione.

Ciò verosimilmente dipende dalla mancanza, in questo caso, di tale equilibrio perfetto durante il processo che, come con facilità si può dimostrare teoricamente, causa tale abbassamento della cristallizzazione secondaria spostando anormalmente la concentrazione della fase liquida.

Tutte queste miscele non presentano alcun punto di trasformazione o smistamento, fino a temperatura ordinaria. Il loro colore è giallo aranciato, tanto più bruno quanto maggiore è la quantità di iodio in esse contenuto; sono fragili, all'aria perdono superficialmente l'iodio non combinato, e poi si ossidano, specialmente in presenza dell'umidità.

Da quanto precede si conclude:

1°) I pretesi pentaioduri d'arsenico e d'antimonio di Sloan e Pendleton sono, al contrario, miscele di iodio coi rispettivi triioduri.

2°) L'  $AsI_3$  e l'  $SbI_3$  formano fra loro una serie ininterrotta di cristalli misti, con un minimo a circa 30 % di  $SbI_3$ .

3°) La presenza dell'iodio non disturba la solubilità allo stato solido, di questi due triioduri.

4°) La superficie di cristallizzazione delle soluzioni solide a concentrazione in  $SbI_3$ , superiore a quelle della massa fusa con cui sono in equilibrio, è molto più estesa dell'altra.



TABELLA I.  
Sistema As I<sub>3</sub> + I.

Numero	Composizione percentuale		Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura dell'arresto eutectico	Durata dell'arresto eutectico (1)
	As	I			
1	0 —	100 —	114°.5	—	—
2	1 —	99 —	113 —	70°.5	32''
3	2 —	98 —	110. 5	71 —	73
4	5 —	95 —	104. 5	71. 5	123
5	10 —	90 —	89. 5	71. 5	186
6	12 —	88 —	82 —	72 —	( <sup>2</sup> ) ?
7	14 —	86 —	76. 5	71. 5	( <sup>2</sup> ) ?
8	16.66	83.4	86. 5	71. 5	266
9	18 —	82 —	94. 5	72 —	208
10	20 —	80 —	102 —	71. 5	166
11	22 —	78 —	115 —	71. 5	140
12	23. 5	76.5	123 —	71 —	89
13	25 —	75 —	135. 5	—	—

TABELLA II.  
Sistema Sb I<sub>3</sub> + I.

Numero	Composizione percentuale		Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura dell'arresto eutectico	Durata dell'arresto eutectico (1)
	Sb	I			
1	0 —	100 —	114°.5	—	—
2	2 —	98 —	109 —	79. 5	48''
3	5 —	95 —	102. 5	80 —	149
4	10 —	90 —	88 —	80 —	380
5	13 —	87 —	83. 5	80 —	( <sup>2</sup> ) ?
6	15 —	85 —	94. 5	79. 5	402
7	16.66	83.84	106 —	80 —	339
8	19 —	81 —	119. 5	80 —	258
9	22 —	78 —	137 —	80 —	170
10	25 —	75 —	165 —	—	—

(<sup>1</sup>) Le durate degli arresti eutectici sono sempre riferite ad una massa di 20 grammi.

(<sup>2</sup>) A queste concentrazioni è impossibile distinguere nettamente la durata della cristallizzazione eutectica da quella della cristallizzazione totale, poichè l'inizio e la fine della cristallizzazione sono troppo vicini. Dalle durate totali si deduce però in modo sicuro che il massimo dell'arresto deve corrispondere alla concentrazione di circa 15 As.

TABELLA III.  
Sistema pseudobinario  $SbI_3 + AsI_3$ .

Numero	Concentrazioni atomiche per cento			Inizio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Ampiezza dell'intervallo di cristallizzazione in gradi
	As	Sb	I			
1	0	25 —	75 —	165°	—	—
2	2.5	22.5	75 —	157 —	150°	7 —
3	5 —	20 —	75 —	147.5	140 —	7.5
4	7.5	17.5	75 —	143 —	136 —	7 —
5	10 —	15 —	75 —	141 —	134 —	7 —
6	12.5	12.5	75 —	140 —	133 —	7 —
7	15 —	10 —	75 —	135 —	130 —	6 —
8	16.25	8.75	75 —	132 —	128 —	6 —
9	17.5	7.5	75 —	130 —	128 —	4 —
10	18.75	6.25	75 —	131 —	128 —	2 —
11	20 —	5 —	75 —	132 —	129 —	3 —
12	22.5	2.5	75 —	133.5	130 —	3.5
13	25 —	0	75 —	135.5	—	—

TABELLA IV.  
Miscele ternarie.

Numero	Percentuali atomiche			Cristallizzazione	
	As	Sb	I	primaria	secondaria
SEZIONE I.					
1	5 —	20 —	75 —	147° 5	140°
2	4.5	18 —	77.5	133 —	78
3	3.5	14 —	82.5	105 —	74
4	3 —	12 —	85 —	89 —	73
5	2.5	10 —	87.5	80 —	74
6	2 —	8 —	90 —	89.5	74
7	1.5	6 —	92.5	96.5	74
SEZIONE II.					
8	10	15 —	75 —	141°	134°
9	9	13.5	77.5	129 —	73
10	7	10.5	82.5	100 —	71
11	6	9 —	85 —	81 —	69
12	5	7.5	87.5	79.5	70
13	4	6 —	90 —	88.5	71
14	3	4.5	92.5	96 —	70
15	2	3 —	95 —	103 —	71
SEZIONE III.					
16	12.5	12.5	75 —	140°	133°
17	11.25	11.25	77.5	124 —	68
18	10 —	10 —	80 —	109.5	67
19	8.75	8.75	82.5	95 —	68
20	7.5	7.5	85 —	71 —	67
21	6.75	6.75	86.5	70 —	68
22	5 —	5 —	90 —	88 —	68
23	3.75	3.75	92.5	95 —	68
24	2.5	2.5	95 —	103 —	69
25	1.25	1.25	97.5	108 —	70

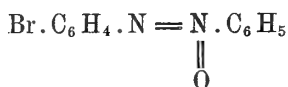
Segue: TABELLA IV.

Numero	Percentuali atomiche			Cristallizzazione	
	As	Sb	I	primaria	secondaria
SEZIONE IV.					
26	15 —	10 —	75 —	138°	132°
27	13. 5	9 —	77. 5	121. 5	68
28	10. 5	7 —	82. 5	90 —	67
29	9 —	6 —	85 —	68. 5	66
30	8 —	5. 5	86. 5	70. 5	66
31	6 —	4 —	90 —	88. 5	67
32	4. 5	3 —	92. 5	95. 5	66
33	3 —	2 —	95 —	103. 5	67
SEZIONE V.					
34	17. 5	7. 5	75 —	130°	128°
35	15.75	6.75	77. 5	116 —	69
36	14 —	6 —	80 —	102 —	68
37	12.25	5.25	82. 5	87 —	69
38	10. 5	4. 5	85 —	69 —	67
39	8. 5	4 —	86. 5	71 —	68
40	7 —	3 —	90 —	88 —	69
41	5.25	2.25	92. 5	95. 5	69
SEZIONE VI.					
42	20	5 —	75 —	131°	128°
43	18	4. 5	77. 5	117 —	69
44	16	4 —	80 —	102 —	67
45	14	3. 5	82. 5	87 —	69
46	12	3 —	85 —	69 —	67
47	10	2. 5	87. 5	79 —	68
48	8	2 —	90 —	88 —	69
49	4	1 —	95 —	103 —	69
SEZIONE VII.					
50	22. 5	2. 5	75 —	132°.5	130°
51	20.25	2.25	77. 5	119. 5	70
52	18 —	2 —	80 —	103 —	69
53	17.75	1.75	82. 5	88. 5	70
54	13. 5	1.50	85 —	70 —	70
55	11.25	1.25	87. 5	79. 5	68
56	9 —	1 —	90 —	88. 5	70
57	6.75	0.75	92. 5	96 —	70
58	2.25	0.25	97. 5	109 —	71

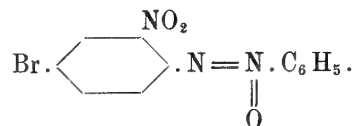
Chimica.— *Sulla costituzione di un bromonitroazossibenzolo* (1).  
Nota di BRUNO VALORI, presentata dal Socio A. ANGELI.

Le presenti ricerche, che ho eseguite per invito del prof. Angeli, hanno avuto per scopo di verificare una supposizione fatta nel precedente lavoro (2) e perciò anche di portare una nuova conferma alla regola ivi formulata e che riguarda la struttura dei prodotti di sostituzione, che si ottengono dagli azossicomposti aromatici.

Come si è veduto, facendo reagire l'acido nitrico sull' $\alpha$ -parabromoazossibenzolo :

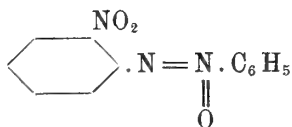


si perviene facilmente ad un mononitroderivato che fonde a 99°, e conformemente a quanto risulta dalle precedenti ricerche, era da aspettarsi che il gruppo nitrico fosse entrato nello stesso residuo aromatico già sostituito dal bromo; e siccome nei casi finora studiati, le posizioni preferite sono le para e le orto rispetto all'azogruppo, ed essendo la prima già occupata dall'alogeno, ne consegue che la formula più probabile per il nuovo derivato doveva essere la seguente :



Che il residuo nitrico si trovi in posizione orto rispetto all'azogruppo, ho potuto dimostrarlo in due modi:

1° Bromurando l' $\alpha$ -ortonitroazossibenzolo di Zinin:

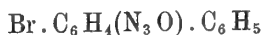


ho ottenuto l'identico prodotto che fonde a 99°.

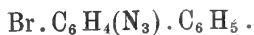
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico farmaceutico del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

(2) Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 155.

2° Riducendo il composto primitivo, sono pervenuto al bromofenilaz-nitrosobenzolo:

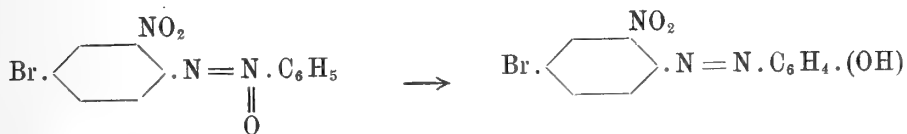


e successivamente al bromofenilazimidobenzolo:

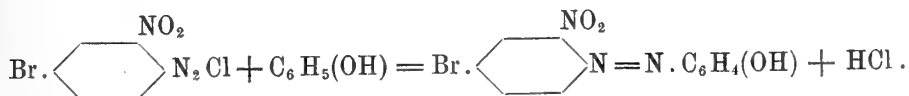


Queste reazioni sono caratteristiche, come è noto, per i nitroazossicomposti aromatici orto-sostituiti, ma non permettono ancora di stabilire in quale dei due anelli aromatici sia entrato il residuo nitrico.

Per risolvere questa seconda parte del problema, sono ricorso alla trasposizione di Wallach; riscaldando infatti il bromonitrocomposto primitivo con acido solforico concentrato, sono pervenuto facilmente all'ossiazoderivato isomero; e che esso si sia realmente formato in seguito a migrazione dell'atomo di ossigeno secondo lo schema:



risulta provato dal fatto che mi è stato possibile ottenere l'identico composto, facendo reagire il cloruro di *o*-nitro-*p*-bromofenildiazonio sopra il fenolo ordinario:



L'esperienza ha quindi pienamente confermato quanto la teoria aveva fatto prevedere.

#### PARTE SPERIMENTALE.

1. *Bromurazione dell'ortonitroazossibenzolo di Zinin.* — Gr. 1.5 del composto ed 1 di bromo, in presenza di limatura di ferro, vengono tenuti a 120°, in tubo chiuso, per un'ora e mezzo. Si lava il derivato con acqua e bisolfito sodico, e, ripreso con alcool, si bolle con nero animale. Il prodotto cristallizza poi da etere di petrolio, a basso punto di ebullizione, in lunghi aghi gialli, che fondono a 99°.

Gr. 0,0621 di sostanza dettero cc. 7 di N a 13° e 744 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_3Br$ .
N	13.17	13.05

Questa sostanza, anche per l'identità di tutte le sue proprietà fisiche, è identica col prodotto già noto, ottenuto per azione dell'acido nitrico sul parabromoazossibenzolo.

2. *Riduzione del bromonitroazossibenzolo, p<sup>o</sup>. f<sup>o</sup>. 99<sup>o</sup>, con solfidrato di ammonio.* — A gr. 4 del prodotto, disciolti in alcool a caldo, ho aggiunto 20 cc. di solfidrato di ammonio, ogni cc. del quale corrispondeva a 0,056 di idrogeno solforato. Ho bollito a ricadere, per circa mezz'ora, il liquido, il cui colore è passato subito dal giallo chiaro al rosso intenso. Da esso, filtrato a caldo per separarne lo zolfo, si separa, per raffreddamento, una mescolanza cristallina di due composti, in gran parte costituita da un prodotto che, purificato con ripetute cristallizzazioni da alcool, si presenta in prismetti gialli, che fondono a 145°.

Gr. 0,1548 del prodotto dettero cc. 18.8 di N a 9° e 753 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2OBr$ .
N	14.57	14.49

L'altro composto che, essendo assai solubile in alcool, si è avuto specialmente concentrando molto le primitive acque madri alcooliche, non è possibile separarlo completamente, usando gli abituali solventi, dal prodotto che fonde a 145° (bromofenilaznitrosobenzolo). Ho approfittato allora del fatto che quest'ultimo, sottoposto in soluzione eterea a corrente di acido cloridrico gassoso, non fornisce il suo cloridrato, mentre invece, nelle stesse condizioni, lo dà il primo prodotto. La sua soluzione eterea, saturata con acido cloridrico secco, dette una polvere cristallina rosso-cinabro che, lavata con etere e ripresa con acqua e carbonato sodico, fornì il prodotto. Cristallizzato da alcool, si presenta in prismetti rossi, molto solubili in alcool, benzolo, poco in ligroina a basso punto di ebullizione, che fondono a 114°.

Lo scarsissimo rendimento non mi ha consentito uno studio completo di questo composto, alla cui formula competono probabilmente due idrogeni in più che non al bromofenilaznitrosobenzolo.

Gr. 0,1530 del prodotto dettero cc. 18.6 di N a 12° e 755 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2OBr$ .
N	14.47	14.39

Un'altra determinazione di N ha confermato il risultato già ottenuto.  
Gr. 0,1271 di sostanza dettero cc. 15.7 di N a 14° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_3OBr$ .
N	14.50	14.39

3. *Riduzione del bromofenilaznitrosobenzolo a bromofenilazimidobenzolo.* — Una certa quantità del prodotto è stata bollita a ricadere per mezz'ora con acido cloridrico e stagno. Il liquido, da prima colorato in giallo, diviene a poco a poco quasi incolore. Il prodotto, dopo che si è lavato con acqua, disciolto in alcool e trattato con nero animale, cristallizza in aghetti bianchissimi, molto solubili in alcool a caldo e pochissimo a freddo, che fondono a 115°.

Gr. 0,1342 di sostanza dettero cc. 17 di N a 14°5 e 767 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3Br$ .
N	15.18	15.33

A tale prodotto si perviene anche impiegando un riducente meno energetico. Infatti, una piccola quantità di bromofenilaznitrosobenzolo, disciolta in alcool e bollita per un'ora con poche gocce di soluzione concentrata di potassa, dà un prodotto che, sciolto in alcool e bollito con nero animale, cristallizza in aghetti bianchi che fondono pure a 115°.

Gr. 0,1450 di sostanza dettero cc. 19.1 di N a 16° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3Br$ .
N	15.35	15.33

La mescolanza dei due prodotti così ottenuti fonde alla stessa temperatura: essi sono perciò identici.

4. *Trasposizione di Wallach: azione dell'acido solforico sopra il bromonitroossibenzolo, p<sup>o</sup>. f<sup>o</sup>. 99° (bromonitroossiazobenzolo).*

Disciolti gr. 0.5 del prodotto in cc. 3.2 di acido solforico concentrato, viene scaldata a bagnomaria, per un'ora, la soluzione il cui colore passa ad un rosso sempre più intenso. Versato allora in acqua, il prodotto che si separa viene raccolto su filtro a pompa e lavato ancora con molta acqua. Seccato e sciolto quindi il composto in benzolo e bollito con nero animale,

crystallizzano piccoli aghi rossi di bromonitroossiazobenzolo, che fondono a 176°.

Gr. 0,1603 di sostanza dettero cc. 17.5 a 13° e 769 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_3Br$ .
N	13.19	13.05

5. *Sintesi del bromonitroossiazobenzolo dalla bromonitroanilina.* — Sciolti a caldo in acido acetico gr. 2.16 di (2)nitro-(4)bromoanilina (ottenuta per azione del bromo sull'ortonitroanilina), vengono trattati con acido cloridrico fumante. Raffreddo la soluzione, tenendola in ghiaccio ed aggiungo, goccia a goccia, una soluzione concentratissima di gr. 0,7 di nitrito sodico, tenendo ancora a 0° per un quarto d'ora. Versato il liquido in una soluzione di 1 gr. di fenolo in acido acetico ed acqua, tenuta anch'essa a 0°, aggiungo dopo dieci minuti acetato sodico in eccesso. Dopo qualche tempo venne raccolto il derivato che, lavato con molta acqua, cristallizzai da benzolo. Piccoli cristalli rossi che fondono a 176°.

Gr. 0,1558 di sostanza dettero cc. 17.3 di N a 13° e 755 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_2O_3Br$ .
N	13.17	13.05

Il composto, mescolato con quello ottenuto per azione dell'acido solforico sul bromonitroazossibenzolo, fonde ancora alla stessa temperatura: i due prodotti sono quindi identici.

**Chimica.** — *I solfoantimoniti ramosi* <sup>(1)</sup>. Nota di N. PARAVANO e P. DE CESARIS, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un lavoro comunicato precedentemente a questa Accademia <sup>(2)</sup> abbiamo descritto il diagramma di fusione del sistema  $Sb_2S_3 - SnS$ , ed abbiamo accennato alle ricerche da noi eseguite sul sistema  $Sb_2S_3 - Ag_2S$  le quali, come quelle recentemente rese note da Jaeger, confermano i risultati già ottenuti da Pélabon.

Descriviamo in questa Nota il diagramma di stato del sistema  $Sb_2S_3 - Cu_2S$ .

In natura esistono la calcostibite,  $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$  e lo stilotipo il cui costituente principale è l'ortosolfoantimonito ramoso  $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$  <sup>(3)</sup>. Ram-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Questi Rend. V [5] 21 1° sem. 585.

<sup>(3)</sup> Groth-Chemi. Kryst.-Zweiter Teil, pag. 760 (1908).



melsberg <sup>(1)</sup> ha preparato due composti  $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  e  $6\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , e Sommerland <sup>(2)</sup> ne ha ottenuti tre:  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Pélabon <sup>(3)</sup> ha studiato il comportamento termico di alcune miscele di  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Egli ha trovato che il punto di fusione di  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  viene abbassato dall'aggiunta di  $\text{Cu}_2\text{S}$ , finchè un miscuglio con l'11 % di  $\text{Cu}_2\text{S}$  solidifica eutetticamente a  $498^\circ$ .

Sui miscugli con quantità maggiori di  $\text{Cu}_2\text{S}$  Pélabon non dice altro che essi presentano facilmente fenomeni di sopraffusione nel solidificare, e che il miscuglio di composizione  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \frac{3}{2} \text{Cu}_2\text{S}$  ha una sola temperatura di solidificazione a  $570^\circ$ .

Per le esperienze abbiamo adoperato prodotti puri di Kahlbaum. Il solfuro ramoso conteneva un po' più di zolfo di quel che corrisponde alla formula  $\text{Cu}_2\text{S}$ : questo zolfo in eccesso lo abbiamo eliminato fondendo il solfuro e mantenendolo fuso per una mezz'ora in corrente di azoto.

Il solfuro di antimonio conteneva 71.29 % di Sb e fondeva a  $545^\circ$ . Il solfuro ramoso dopo fusione conteneva 79.3 di Cu e fondeva a  $1115^\circ$ . Friedrich <sup>(4)</sup>, che ha determinato le temperature di fusione dei miscugli di Cu e S nelle vicinanze immediate di  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ha trovato per un solfuro con 79,3 di Cu  $1122^\circ$  come punto di fusione.

Le esperienze sono state fatte in atmosfera di azoto.

La composizione dei miscugli da 100 a 50 % di  $\text{Cu}_2\text{S}$  è stata stabilita con l'analisi. Dei miscugli con meno del 50 % di  $\text{Cu}_2\text{S}$ , i quali fondono a temperature relativamente basse, si è fatta l'analisi solo di alcuni, perchè si è trovato che le composizioni stabilite analiticamente per essi non differiscono mai più di 0,4-0,5 % da quelle che si calcolano dalle quantità dei solfuri fuse assieme.

La separazione dell'antimonio dal rame è stata fatta secondo Plato <sup>(5)</sup> attaccando il miscuglio dei solfuri con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. e distillando l'antimonio in corrente di acido cloridico e anidride carbonica. Il rame è stato dosato elettroliticamente, e l'antimonio è stato stabilito per differenza.

Questo metodo di separazione dell'antimonio per distillazione è comodo e dà buoni risultati, come abbiamo potuto stabilire con esperienze di controllo; solo la distillazione deve durare più a lungo di quel che dice l'autore.

I dati analitici riportati sono la media di almeno due analisi concordanti.

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. 52 226.

<sup>(2)</sup> Zeit. Anorg. Ch. 18 429 (1898).

<sup>(3)</sup> C. R. 140 1389 (1905).

<sup>(4)</sup> Metall. 5 50 (1908).

<sup>(5)</sup> Zeit. Anorg. Ch. 68 26 (1910).

Nella tabella che segue sono riassunti i risultati delle esperienze.

N° d'ordine	Composizione in % in peso di $\text{Cu}_2\text{S}$		Temperature iniziali di solidificazione	Temperature eutettiche			Tempi di arresto eutettico in secondi		
	Stabilità analiticamente	Calcolata		I	II	III	I	II	III
1	$\text{Cu}_2\text{S}$		1115°						
2	89,06	—	989	558°	—	—	60''	—	—
3	83,52	—	923	572	—	—	120	—	—
4	74,98	—	810	580	—	—	180	—	—
5	66,42	—	714	590	—	—	255	—	—
6	—	60,00	—	610	—	—	285	—	—
7	58,62	—	610	—	—	—	300	—	—
8	57,76	—	610	—	—	—	—	—	—
9	56,34	—	610	—	—	—	—	—	—
10	55,71	—	610	—	—	—	—	—	—
11	54,60	—	610	—	535°	—	—	50''	—
12	52,63	—	602	—	535	—	—	60	—
13	50,27	—	592	—	532	—	—	60	—
14	47,06	—	580	—	532	—	—	105	—
15	41,90	—	564	—	530	—	—	180	—
16	—	36,66	552	—	540	—	—	390	—
17	—	33,33	548	—	542	—	—	420	—
18	32,10	—	542	—	542	—	—	450	—
19	—	28,00	540	—	—	450°	—	—	45''
20	—	25,00	540	—	—	460	—	—	90
21	—	21,00	532	—	—	468	—	—	120
22	—	16,66	515	—	—	478	—	—	180
23	—	11,00	—	—	—	490	—	—	255
24	—	8,33	500	—	—	490	—	—	225
25	—	3,33	528	—	—	474	—	—	75
26	$\text{Sb}_2\text{S}_3$		545						

Notevoli difficoltà ha presentato lo studio del comportamento dei miscugli tra il 60 e il 50 % di  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Se questi miscugli si lasciano raffreddare indisturbati, essi presentano forti sopraraffreddamenti, quali li aveva già notati Pélabon. Se però si agita la massa solidificantesi, e si ha cura di seminare cristallini di un miscuglio della stessa composizione, si può evitare ogni sopraraffreddamento, e i risultati delle esperienze si possono allora utilizzare senz'altro per la costruzione del diagramma di fusione.

Con i risultati della tabella è stato costruito il diagramma di stato riprodotto nella fig. 1.

Come si vede, dalle masse fuse si originano due composti: uno è metasolfantimonito ramoso  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 = 2\text{CuSbS}_2$  con 32,11% di  $\text{Cu}_2\text{S}$ , e l'altro è ortosolfantimonito ramoso  $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 = 2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  con 58,66% di  $\text{Cu}_2\text{S}$ , l'uno corrispondente alla calcostibite e l'altro al costituente principale dello stilotipo.

La composizione del primo composto risulta senz'altro chiara dal diagramma. Difficile invece è stato lo stabilire la composizione dell'altro: questo è notevolmente dissociato nelle masse fuse; perciò la sua curva di fusione

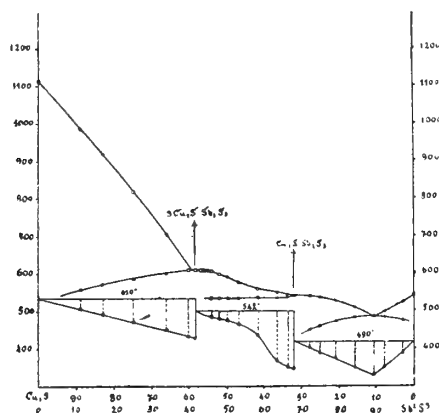


FIG. 1.

è pianeggiante, e un vero massimo di temperatura non si può stabilire in essa. Sospettando che ad esso potesse spettare una formola diversa da quella dell'ortosolfantimonito, ad es.  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Cu}_2\text{S}$  con 54,18% di  $\text{Cu}_2\text{S}$ , abbiamo eseguito un'altra serie di esperienze con miscugli di composizione tra il 60 e il 50% di  $\text{Cu}_2\text{S}$ : dei miscugli di questa nuova serie la curva di raffreddamento è stata determinata due volte notando le temperature di 10" in 10", e la composizione è stata stabilita analiticamente. Le nuove esperienze hanno però confermato che qui esiste un solo composto, e questo è l'ortosolfantimonito, perchè nel miscuglio con 54.6% di  $\text{Cu}_2\text{S}$  abbiamo trovato ancora arresto eutettico a 540°.

Pélabon afferma che un miscuglio di composizione  $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  presenta due arresti, uno a 607° e un altro a 570°. Noi pure abbiamo trovato lo stesso; però agitando e seminando cristallini di miscuglio la curva di raffreddamento assume un aspetto del tutto diverso con un solo tratto orizzontale a 610° circa.

Gli arresti eutettici si manifestano a temperature tanto più basse quanto più i miscugli sono lontani dalle composizioni degli eutettici: evidentemente

questo è dovuto alla cattiva conducibilità termica delle masse fuse. Fenomeni simili ha osservati Jaeger <sup>(1)</sup> nel sistema PbS - Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

I risultati dell'analisi termica sono stati confortati con lo studio micrografico.

Riportiamo qui una serie di microfotografie. Il materiale è di lavorazione molto difficile: per i miscugli nelle vicinanze immediate della composizione dell'ortosolfoantimonito ci è stato impossibile preparare superficie riproducibili.

Le figure 2 e 3 rappresentano la struttura dei miscugli che contengono da 100 a 58% di Cu<sub>2</sub>S. L'attacco è stato fatto con soluzione di iodio in ioduro di potassio: il solfuro ramoso vi comparisce in nero. Le figure 4, 5 e 6 rappresentano la struttura dei miscugli che contengono da 58 a 32% di Cu<sub>2</sub>S. L'attacco è stato fatto con soluzione diluita di cianuro di potassio: il metasolfoantimonito è il costituente chiaro. La fig. 7 riproduce la struttura dei miscugli fra il 32 e l'11% di Cu<sub>2</sub>S. L'attacco è stato fatto con potassa caustica diluita; il metasolfoantimonito è il costituente chiaro.

**Chimica-fisica.** — *Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi selenioso e solforoso.* Nota II di L. MARINO e A. TONINELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

**Chimica-fisica** — *Solubilità allo stato solido tra solfati e carbonati ad alta temperatura.* Nota di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

**Chimica.** — *Analisi termiche di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti.* Nota IV di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

**Chimica agricola.** — *Azione del fosfato monocalcico nella conservazione dei foraggi verdi.* Nota di G. SANI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

<sup>(1)</sup> Proceed. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam (1911) 510.



$\text{Cu}_2\text{S}$  89.06%

FIG. 2.

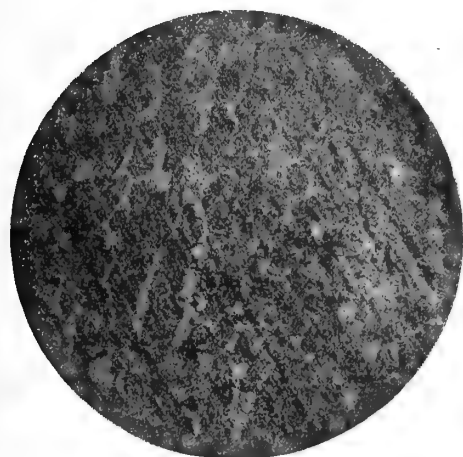
× 70



$\text{Cu}_2\text{S}$  66.42%

FIG. 3.

× 70



$\text{Cu}_2\text{S}$  50.7%

FIG. 4.

× 70



$\text{Cu}_2\text{S}$  49.90%

FIG. 5.

× 70



$\text{Cu}_2\text{S}$  32.10%

FIG. 6.

× 70



$\text{Cu}_2\text{S}$  16.66%

FIG. 7.

× 70



**Petrografia.** — *Sulla natura delle masse pirosseniche in relazione con i giacimenti ferriferi di Rio e Capo Calamita.* Nota del dott. ALESSANDRO MARTELLI, presentata dal Socio CARLO DE STEFANI.

I metasilicati che nella parte orientale dell'Elba si trovano in connessione con i giacimenti ferriferi, presentandosi come formazioni di contatto fra le masse del minerale coltivato e le rocce sedimentarie, presso la Torre di Rio e a Capo Calamita mostrano con maggiore evidenza che altrove la loro sostituzione al calcare. Compresi in ragguardevoli masse di pirosseno fibroso-raggiato con epidoto, ilvaite e raro granato, si hanno infatti numerosi banchi di calcari risparmiati dalle azioni metamorfiche da cui detti silicati sono evidentemente derivati, mantenendo la disposizione stratigrafica dei calcari circostanti e degli stessi strati che rappresentano chiaramente i residui della formazione calcarea che i silicati hanno sostituita in seguito a quei processi di estrazione magmatica e di azioni di agenti mineralizzatori, a cui gli autori moderni, e in particolare il Czyszkowski (1), il Lotti (2) e il De Launay (3), hanno riferito l'origine dei giacimenti ferriferi elbani e maremmani, e delle formazioni di contatto.

Questi metasilicati di Rio e di Calamita vennero riconosciuti come pirosseni dalla maggioranza degli autori, specialmente in base alle analogie di caratteri e di giacitura con quelli della prospiciente maremma campigliese studiati e analizzati dal Vom Rath (4), ma può dirsi che all'infuori della sommaria descrizione fattane da A. D'Achiardi (5) non si ebbero mai sicuri controlli all'affermata corrispondenza dei metasilicati dell'Elba con quelli di Campiglia. Non sembra infatti che tutti i geologi mineralisti che li hanno citati prima del D'Achiardi si siano trovati concordi nel riferimento al pirosseno invece che all'anfibolo, e così alle giuste citazioni come pirosseno

(1) Czyszkowski S., *La région ferrifère de l'île d'Elbe*, Alais 1882.

(2) Lotti B., *Descriz. geol. dell'Isola d'Elba*. Mem. descritt. della carta geol. d'Italia, 1886. — *Descriz. geol. e miner. dei dintorni di Massa Marittima*. Ibid., 1893. — *Die Eisenragerstätten und die Feldspatheruptivgestein der Insel Elba*, Zeitschr. für prakt. Geologie, 1895. — *Sui giacimenti ferriferi dell'Isola d'Elba*, Rass. miner. XI, n. 10, 1899. — *I depositi dei minerali metalliferi*, Torino, 1903. — *Geologia della Toscana*, Mem. descritt. della Carta geol. d'Italia. vol. XIII, 1910.

(3) De Launay L., *Contribution à l'étude des gîtes métallifères*, Ann. des min., XII, 1897. — *La Métallogénie de l'Italie et des régions avoisinantes. Not. sur la Tosc. min. et l'île d'Elbe*, Paris 1906.

(4) Rath vom G., *Die Berge von Campiglia*, Zeitschr. der geol. Gesell. Berlin 1868.

(5) D'Achiardi A., *Mineralogia della Toscana*, vol. II, Pisa 1873.

fatte nei lavori di Rüppel <sup>(1)</sup>, Pilla <sup>(2)</sup>, Burat <sup>(3)</sup>, Des Cloizeaux <sup>(4)</sup>, vom Rath <sup>(5)</sup> e Cocchi <sup>(6)</sup> si contrappongono quelle come anfibolo di Savi <sup>(7)</sup>, Hoffmann <sup>(8)</sup>, Krantz <sup>(9)</sup>, Studer <sup>(10)</sup> e Meneghini <sup>(11)</sup>; e nei primi verte una ulteriore divergenza sulla natura augitica piuttosto che diopsidica del pirosseno.

I lavori del Lotti e quello più recente e già citato del De Launay, per ricordare i più importanti, hanno messo bene in evidenza la posizione di questi pirosseni nei giacimenti ferriferi dell'Elba e quindi nulla potrebbesi dire di nuovo o di meglio a questo riguardo.

Per stabilire le corrispondenze nella composizione del pirosseno di Torre di Rio con quello di Campiglia, ho creduto opportuno di farne un'analisi chimica, e ciò anche per indagarne le possibili differenze col pirosseno fibroso-aggiato di Calamita, il quale con la sua tinta più chiara e con l'aspetto asbestoide presenta pure i segni di una più intensa alterazione se non pure di una diversa composizione, malgrado che tutte e due le masse pirosseniche di Rio e di Calamita vengano considerate come prodotti dipendenti da uno stesso metamorfismo, presentandosi come salbanda dei giacimenti ferriferi a contatto con i calcari.

I pirosseni di Torre di Rio vennero già dal Des Cloizeaux riferiti ad Edembergite per i lunghi cristalli bacillari troncati all'estremità libera parallelamente alla base, a seconda cioè di un piano di sfaldatura che in tale specie si associa spesso alla più facile sfaldatura secondo (110), e per i caratteri delle sezioni sottili confrontabili con quelli del Diopside. A conferma di questo riferimento il D'Achiardi aggiunse qualche altra osservazione cristallografica, notando la prevalenza delle facce (100) e (010) sulle prismatiche (110), di cui misurò l'angolo in 87° 5' malgrado le difficoltà opposte dall'opacità delle facce e il velo di idrossido di ferro esteso pure sulle faccette terminali. Hintze <sup>(12)</sup> finalmente, riferendosi soprattutto alle indicazioni del vom Rath, cita, per Torre di Rio degli ammassi filonari di

<sup>(1)</sup> Rüppel E., *Jahrb. für Min. Geol. und Paläont.*, II, pag. 38, 1825.

<sup>(2)</sup> Pilla L., *Breve cenno sulle ricchezze minerali della Toscana*, Pisa, 1845.

<sup>(3)</sup> Burat A., *Théorie des gîtes métallifères*, Paris 1845.

<sup>(4)</sup> Des Cloizeaux A., *Manuel de Minéralogie*, Paris 1862.

<sup>(5)</sup> Rath vom G., *Die Insel Elba*, *Zeitsch. der deutsch. geolog. Gesellschaft*, XXII, 1870.

<sup>(6)</sup> Cocchi I., *Descriz. geolog. dell'Elba*, Mem. Comit. geol. d'Italia, I, 1871.

<sup>(7)</sup> Savi P., *Costituz. geolog. dell'isola d'Elba*, Nuovo giorn. dei lett. XXVII, 1833.

<sup>(8)</sup> Hoffmann F., *Geogn. Beobact. gesammelt*, Arch. für Min. Geogn., vol. XIII, 1839.

<sup>(9)</sup> Krantz A., *Geogn. Beschr. der Insel Elba*, Karsten's Arch., vol. XV, 2, 1840.

<sup>(10)</sup> Studer B., *Sur la constit. géol. de l'île d'Elbe*, Bull. Soc. géol. de France, XII, 1841.

<sup>(11)</sup> Meneghini G., *Del ferro oligisto nei giacimenti opolitici*, Pisa 1860.

<sup>(12)</sup> Hintze C., *Handbuch der Mineralogie*. Bd. II. Silicate und Titanate, pag. 1069, Leipzig, 1897.



augite verde-raggiata simile a quella di Campiglia, e analoghe masse di augite, in aggregati parte raggiati parte sferoidici, a Capo Calamita, pure associata ad ilvaite.

Il menzionato pirosseno verde bruno di Rio, ha struttura raggiata, frattura scagliosa, lucentezza submetallica nelle facce di sfaldatura. una durezza intermedia fra l'apatite e l'ortose e un peso specifico di 3.36.

In sezione sottile al microscopio appare generalmente incolore o giallognolo chiaro con graduali plaghe tendenti al verde pallido; e dove questa tinta spicca maggiormente, ivi è pure avvertibile un debole pleocroismo, dal verdognolo al verde pallido giallastro, come quello del diopside. Talora, fra le fenditure del pirosseno verdognolo, risaltano piccole masserelle di epidoto e di prodotti limonitici e calcitici di decomposizione, e altre limitate ma ben distinte di pirosseno uralizzato. La trasformazione in uralite non avviene però soltanto lungo qualche fenditura, ma interessa pure piccole e irregolari plaghe fibrose del pirosseno, con graduali passaggi messi in evidenza da sfumature pleocroiche. Il pleocroismo di questa uralite è molto intenso e va dal verde bluastrò al giallo verdastro pallido. La massa pirossenica in esame dà per c:c valori compresi 42°-50°, a misura che la proporzione del ferro aumenta, e in minuti frammenti isolati dalla roccia presenta un indice medio di rifrazione che arriva fino a rasentare 1.72, l'indice cioè del Joduro di bario e di mercurio, e che risulta così intermedio fra quello del diopside e dell'edembergite e poco diverso da quello dell'augite.

Il raro e rifrangente epidoto addensato in qualche esile fenditura, da incolore a verde pisello e con vivaci tinte verdi e rosse di polarizzazione, trovasi di preferenza presso le fibre uralitizzate, ma non comparisce come la calcite e la limonite a riempire anche le discontinuità fra i vari fasci radiali di fibre pirosseniche.

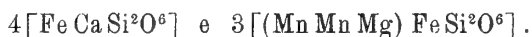
Dopo di avere scelto accuratamente degli aghetti di pirosseno, liberi da impurità di altri minerali e da prodotti di decomposizione, e di averli sottoposti ad analisi chimica ho avuto i seguenti risultati, che si approssimano assai, e talora fino quasi a corrispondersi, a quelli ottenuti dal vom Rath per l'analogo pirosseno verde scuro di Campiglia:

Rapporti molecolari

Perdita per arroventamento	0.56	—		
SiO <sup>2</sup> . . . . .	53.04	0.8840	SiO <sup>2</sup> 1.2	16
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	0.33	0.0032		
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	2.23	0.0139		
FeO . . . . .	24.31	0.3376	} 0.6951 = R'O	7
MnO . . . . .	7.59	0.1069		2
CaO . . . . .	11.08	0.1979		4
MgO . . . . .	2.11	0.0527		1
	<u>101.25</u>			

Si tratta dunque di un composto con quantità minime dei sesquiossidi che entrano nella molecola dell'augite, mentre — a parte il lieve eccesso di silice dovuto ad incipiente alterazione — dimostra evidente la formula tipica dei metasilicati  $2R''Si^2O^6$  del gruppo del diopside, come fanno riconoscere le quantità proporzionali arrotondate dei singoli rapporti molecolari segnate nell'ultima colonna e che possono modificarsi in 14:7:2:4:1, tenendo conto che il tenore in silice è necessariamente elevato non solo per l'iniziata alterazione del minerale, ma anche per combinarsi con la piccola parte dell'allumina e dell'ossido ferrico ritrovata nella costituzione di questo pirosseno, che pure ha delle non trascurabili concomitanze fisiche con quelli della serie dell'augite.

E così ancor più manifesta risulterebbe l'appartenenza di questo pirosseno ad una prevalente miscela di tipica edembergite ferri-calcica con edembergite ferri-manganesifera e magnesifera, trascurando l'intervento secondario del mal definibile termine augitico, e cioè:



Quest'ultima formula vale anch'essa a mettere in evidenza la natura edembergitica-schefferitica del pirosseno verde scuro di Torre di Rio, che per il suo contenuto in manganese potrebbe senz'altro distinguersi come edembergite manganesifera, tenendo presente che lo stesso Groth <sup>(1)</sup> dà questa denominazione anche ai pirosseni calcico-ferrici mescolati isomorficamente con  $MnSiO^3$  e  $MgSiO^3$  in quantità minore.

In origine, la pirossenite di Capo Calamita poteva essere anch'essa un'edembergite con sole tracce di manganese, ma oggi mostra un'alterazione tanto pregredita che abbondanti ne conseguono i prodotti calcitici, limonitici e perfino serpentinosi; inoltrato soprattutto vi si presenta però il processo di uralitizzazione, tanto che i caratteri fisici di queste masse sericee e fibrose, che per l'aspetto esterno potrebbero scambiarsi per vere actinoliti o *strahlstein*, vengono notevolmente a differenziarsi dall'edembergite manganesifera di Rio, nella quale con la maggiore freschezza sta pure in rapporto una limitata ed appena incipiente uralitizzazione. Il peso specifico è 3.33 e le tinte variano dal giallo grigio verdastro al grigio verde più o meno intenso, a seconda dei sali metallici che, per decomposizione delle piriti e calcopiriti associate alle ganghe del minerale coltivato, inquinano con maggiore o minore abbondanza i fasci radiali del pirosseno in parola.

In sezione sottile, gran parte del pirosseno originariamente incolore o

<sup>(1)</sup> Groth P., *Tabellarische Uebersicht der Mineralien nach ihren krystall. chemisch. Beziehungen*, 1898

leggermente verdognolo presenta in larghe plaghe un forte pleocroismo simile a quello dell'orneblenda, con

- a verde giallastro pallido
- b verde
- c verde bluastro

e con  $c:c = 10^\circ$  circa, senza però dimostrare molto evidente la sfaldatura anfibolica. Ove rimangono ancora inalterati i residui del pirosseno monoclinico si nota il netto contrasto fra le direzioni di estinzione dei due minerali nelle sezioni parallele a (010) e la diversità fra le tinte di polarizzazione dell'uralite e del pirosseno, per lo più analoghe queste ultime a quelle giallo-bluastri e giallo-brunastre dei termini diopsidici e augitici meno ricchi di ferro. Naturalmente, anche l'indice medio di rifrazione del minerale uralizzato consegue valori minori a quelli del pirosseno di Rio e precisamente, secondo confronti con liquido di Thoulet di determinata concentrazione a mezzo di Tatol-refrattometro,  $> 1.638$  e  $< 1.650$ .

Esaminando più campioni si osserva il graduale passaggio a forme sempre più alterate, così che questa formazione di contatto di Capo Calamita deve considerarsi in gran parte come una paramorfosi di anfibolo sul pirosseno, risultante in origine di miscele diopsidiche prevalenti sulle augitiche, a giudicare almeno dai caratteri fisici.

A causa della grande alterazione, per la quale oltre ai minerali secondari più sopra citati si ritrovano pure fra le discontinuità delle fibre anche plaghette calcedoniose e quarzitiche, non può aversi altro che in modo approssimativo una conferma chimica ai risultati dell'esame ottico.

Per avere un concetto più esatto sulla costituzione del pirosseno di Calamita ho analizzato il minerale polverizzato dopo trattamento con acido cloridrico molto diluito per eliminare i carbonati (calcite, magnesite, azzurrite, malachite, siderite) e gran parte della limonite, che in piccole macchiette inquina il minerale, ma nulla ho potuto fare per eliminare la silice, già constatata libera fra le fibre del pirosseno. L'elevato tenore in silice risultante dall'analisi è un'ulteriore prova dell'intensa alterazione subita dal minerale in esame, mentre il pirosseno di Rio assai più fresco e cristallino a differenza di quello di Calamita ha dato luogo, con acido cloridrico molto diluito, a scarsissime soluzioni di sali di calcio, ferro, magnesio e rame, così che dalle percentuali ottenute è stato possibile di ricavare delle formule di costituzione abbastanza vicine a quelle di una tipica edembergite manganeseferica; e ciò in corrispondenza con i risultati ottenuti dal vom Rath per l'analogo minerale di Campiglia, che non sembra fosse stato liberato dalle impurità prima del trattamento analitico.

Per i campioni di Calamita, la perdita per arroventamento della polvere non trattata con acido cloridrico diluito varia fra 2.6 e 3.2 %, mentre, come

apparisce dai dati delle analisi, è di quasi quattro quinti minore nella polvere bene essiccata dopo il trattamento accennato.

Il campione più chiaro, bianco grigio, di Capo Calamita da me analizzato, ha offerto i seguenti dati:

Perdita per arroventamento . . .	0.58
SiO <sup>2</sup> . . . . .	61.27
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	2.70
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	4.80
FeO . . . . .	15.69
CaO . . . . .	11.01
MgO . . . . .	4.93
	<hr/>
	100.98

Un altro campione della stessa località, ma raccolto in una zona dove il materiale sembra conseguire una tinta grigio-verdastra anche indipendente dai sali di rame che ne inquinano la massa in modo palese, venne analizzato dallo studente sig. G. Barafani sotto la mia sorveglianza, e i risultati ottenuti sono i seguenti:

Perdita per arroventamento . . .	0.64
SiO <sup>2</sup> . . . . .	61.68
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	3.99
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	6.38
FeO . . . . .	16.33
MnO . . . . .	tracce
CaO . . . . .	10.04
MgO . . . . .	2.64
	<hr/>
	101.70

Da questi dati si rileva che i campioni di Calamita, per quanto alterati fino a dimostrare un'eccessiva abbondanza di silice libera le cui basi si sarebbero in parte eliminate come carbonati nel trattamento con acido diluito, accusano un'originaria composizione molto vicina a quella del pirosseno di Rio, ma con sostituzione di allumina, ferro e magnesio al manganese.

Pur non potendosi ricavare le necessarie formule per stabilire con sufficiente approssimazione le diverse molecole di tipici pirosseni entranti in miscela, rimane tuttavia accertato, anche in linea subordinata, l'intervento di termini augitici poco ferriferi in questi pirosseni uralitizzati di Capo Calamita, dovuti peraltro a prevalenti termini del gruppo del diopside di tipo edembergite e non schefferite, perchè anche in origine sarebbero stati privi, o quasi, di manganese.

Entomologia agraria. — *Alcune osservazioni morfologiche e biologiche intorno alla Forda formicaria Heyden* <sup>(1)</sup>.  
Nota di DINA LOMBARDI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Nell'anno 1910 fu avvertita in località Cervara, a circa sette chilometri da Roma, un'infezione prodotta da un afide, la quale portava qualche danno alle coltivazioni del grano e dell'avena. L'anno seguente io ho poi, per consiglio del prof. Grassi, intrapreso alcune ricerche in proposito nel Laboratorio di Anatomia Comparata. Io avevo attribuito quest'afide alla specie *Forda formicaria* Heyd.; ho in seguito potuto confermare questa diagnosi confrontando l'afide suddetto con un esemplare di *Forda formicaria* gentilmente inviati da Horwath. E trattandosi di specie pochissimo nota, giacchè di essa si conoscevano solo la attera virginipara (descritta da Kaltenbach, Koch, Buckton) e la ninfa (nominata, ma non descritta dal Del Guercio) su graminacee spontanee e coltivate, credo non inutile esporre brevemente i risultati del mio studio.

La *Forda formicaria* diviene adulta sotto quattro forme definitive: attera virginipara, alata, sessupara, ninfale virginipara, sessuale (maschio e femmina). Per divenire adulta sotto una qualsiasi di queste forme, essa compie, come gli altri afidi, quattro mute, e passa perciò attraverso a quattro stadi larvali.

Caratteri distintivi della attera virginipara adulta sono i seguenti: corpo ovato-globoso oppure piriforme, verde smeraldo nelle generazioni invernali, anche giallastro nelle primaverili; zampe, antenne, ultimi due tergiti e sterniti di color nocciola chiaro, fronte e processo terminale delle antenne brunastri. Dimensioni massime: lunghezza circa 3 mm., larghezza mm. 2,14. Tutto il corpo è rivestito di peli; questi sono a punta dal lato ventrale, tranne che per l'ultimo sternite dove sono misti a punta e a clava; dal lato dorsale sono a punta sul torace e sui primi 4-5 tergiti, a clava sui restanti, tranne che sull'ultimo dove sono a punta. Nelle antenne il primo e il secondo articolo sono eguali in lunghezza, il terzo è circa tre volte il secondo, il quarto è un poco più lungo del secondo ed è sempre o uguale o più corto del quinto. Vi è un rinario primario subcircolare sul quarto articolo, uno primario molto grande ed allungato sul quinto dove sono anche 3-4 rinari accessori. Il femore porta alcuni sensilli placoidei: il pretarso presenta due

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia Comparata della R. Università di Roma. Per esso ringrazio la signorina dott. Anna Foà, aiuto all'Istituto predetto, la quale mi ha indirizzato nelle mie ricerche.

peli tipici che sono a punta e più corti delle unghie. La piastra genitale ha il suo diametro trasverso maggiore dell'antero-posteriore ed è uniformemente coperta di peli. La vagina non presenta gonapofisi; il suo margine posteriore presenta due ciuffi di peli caratteristici. Il penultimo sternite fa ernia alla sua parte mediana dove forma una specie di borsa, la quale nasconde ordinariamente la vagina aperta fra il penultimo e l'ultimo sternite.

Per gli stadi larvali della serie attera che ho determinato seguendone lo sviluppo in capsula di Petri, i caratteri sono i seguenti:

*Neonata*. Ovata: lunghezza massima sopra al millimetro, larghezza circa mezzo millimetro. Tutti i peli del dorso sono, in generale, a clava, tranne che sulla piastra anale. Il rinario del quarto articolo è ovale; mancano i sensilli placoidei del femore; il pretarso ha due peli foggianti a paletta all'apice, più lunghi delle unghie; la piastra genitale ha il diametro trasverso maggiore dell'antero-posteriore ed i peli sono inseriti su di essa a semiluna.

*2° stadio*. Appaiono diversi caratteri che si conservano poi sino alla forma definitiva. Sono i seguenti: peli del dorso sul torace e sui primi tergiti a punta; rinario del quarto articolo antennale subcircolare; uno o due sensilli sul femore; peli del pretarso corti e a punta; piastra genitale così larga che lunga ed uniformemente coperta di peli. Cominciano a vedersi nell'addome gli embrioni in via di sviluppo.

*3° stadio*. Come il precedente, eccetto che per le maggiori proporzioni e il più avanzato sviluppo degli embrioni.

*4° stadio o premadre*. Si distingue dal precedente per l'apparizione dei due ciuffi di peli caratteristici in corrispondenza alla regione dove poi si aprirà la vagina. Si differenzia poi dallo stadio successivo per la mancanza di apertura genitale e perchè il penultimo sternite non è sviluppato a borsa.

*Alata*. Lunghezza massima mm. 3,5; larghezza mm. 1,67. Capo, torace e zampe neri; addome verde o bruno, con striscie nere su ogni tergite e macchie nere in corrispondenza agli stigmi. Peli su tutto il corpo, simili per forma e disposizione a quelli della madre attera ma più corti. Nelle antenne il terzo articolo è fino a quattro volte il secondo; il quarto articolo è sempre o uguale o più lungo del quinto. Il terzo articolo ha 24-34 rinari secondari (così denominati da Tullgren) ellittici, fra cui sono sparsi alcuni pure secondari, ma piccolissimi e rotondi; alla parte prossimale dell'articolo sono anche 2-5 rinari accessori. Il quarto articolo ha 2-4 rinari secondari ellittici in serie longitudinale e uno grandissimo all'estremo distale, variabile per forma; il quinto ha rinari primari ed accessori come nell'attera. Nelle ali anteriori la nervatura cubitale e la seconda media si dipartono da uno stesso punto della radiale.

La neonata della serie alata non differisce da quella della serie attera; il secondo stadio si distingue per la presenza di macchie di pigmento rosso

visibile presso i tre ommatidî larvali. La *preninfa* ha occhi composti di un considerevole numero di faccette, e due pieghe laterali del tegumento, dove in seguito si formeranno gli astucci delle ali. La *ninfa* ha torace bruno, addome verde o bruno; si distingue specialmente per le teche alari, per due occhi composti e tre ocelli oltre gli ommatidî larvali; infine per i peli più corti, le zampe e le antenne più tozze che nella serie attera.

La *ninfale* è in tutto simile alla attera virginipara, da cui si distingue per la presenza di parecchi altri piccoli ommatidî accanto ai tre che costituiscono gli occhi larvali.

I *sessuali* sono le forme più piccole. Caratteri distintivi sono i seguenti :

*Femmina*. Lunghezza massima 1 mm. circa per mezzo millimetro di larghezza. Color giallo o verde. Rostro mancante come in tutti i sessuali delle Penfigine. Pochi e cortissimi peli visibili solo con i più forti ingrandimenti. Le antenne hanno cinque articoli, di cui il primo e il secondo hanno uguale lunghezza, il 3° e il 4° sono i più corti e subeguali fra loro, il quinto è il più lungo di tutti. Sul quarto articolo vi è un rinario permanente un po' allungato, uno permanente pure allungato e 3-5 accessorî sul quinto. Gli occhi sono a tre faccette, rossi. Arti tozzi col femore lungo quanto la tibia.

*Maschio*. Lunghezza massima  $\mu$ . 700. Verde intenso con arti e antenne biancastre. Peli come nella femmina. Antenne di cinque articoli; il primo, il secondo e il quarto sono subeguali, il terzo è il più corto, il quinto è il più lungo di tutti. Occhi e zampe come nella femmina. Il pene, a maturità, sporge all'estremo posteriore del corpo.

L'infezione fu da me avvertita sulla avena coltivata e sul frumento già alla fine d'ottobre, quando le piante erano ancora affatto tenere e non avevano che la sola radice primaria. Contemporaneamente trovai anche delle colonie stabilite su piante del genere *Poa*; a quest'epoca erano già presenti madri attere e larve di tutti gli stadî. Il parassita è sempre attaccato in corrispondenza al colletto, mentre non l'ho mai veduto sulle parti aeree della pianta; è frequentemente associato con altri afidi come la *Tetraneura ulmi*, il *Pemphigus lactucarius*, la *Pentaphis (Tychea) trivialis*.

Alla generazione di ottobre seguirono altre tre generazioni attere nei mesi di novembre, dicembre, gennaio e febbraio. Durante tutto l'inverno non ebbi a notare alcun fenomeno d'ibernamento, perchè anche nelle epoche più fredde l'afide seguitava a prosperare e a riprodursi. La *Forda formicaria*, come ho detto, compie quattro mute per divenire adulta; fra la nascita e la prima muta intercorre un periodo di quindici giorni circa; le susseguenti mute si compiono ad intervalli abbastanza regolari di sette giorni ciascuno. Durante la stagione fredda, però, i periodi suddetti possono allungarsi un poco. Subito dopo la quarta muta la madre incomincia a partorire i figli; questi vengono alla luce in numero di 2 o 3 per volta ad intervalli di tre o quattro

giorni. Il numero massimo di figli che ho visti deporre da una sola madre è stato di quindici durante una ventina di giorni.

Alla fine di febbraio comparvero le prime preninfe: nella serie alata le mute si succedono ad intervalli maggiori che nella serie attera; in generale occorre una diecina di giorni per passare dallo stadio di preninfa a quello di ninfa, e dodici per passare da ninfa ad alata. Le prime alate comparvero il 25 marzo; esse si trovano sempre o al colletto della pianta, oppure a piccola distanza nei cunicoli scavati dalle formiche fra le radici; non mai però le ho vedute attaccate alla pianta. Anche in capsula le ninfe quando sono prossime a mutare si staccano e vanno per lo più a deporre la loro spoglia a qualche distanza; le alate non succhiano mai, e pur senza nutrirsi, possono vivere fino ad undici o dodici giorni. Le alate generano soli sessuali; le alate virginipare non ho vedute in questa specie. A differenza della attera virginipara, l'alata partorisce i figli tutti in un giorno, dopo di che muore. Le prime alate che comparvero diedero in grandissima prevalenza femmine e vidi anche alate esclusivamente femminipare. In seguito invece predominavano i maschi; il numero massimo di figli deposti da una stessa alata fu di quattordici, e cioè sette maschi e sette femmine. Contemporaneamente all'alata comparvero le madri ninfali, le quali deposero sempre ed esclusivamente neonate di virginipara. Gli intervalli fra le mute nelle serie ninfali sono pressochè uguali come nella serie alata e perciò più lunghi che nella serie attera. L'alata partorisce i figli sulle piante stesse; ciò deduco non solo dal fatto di aver trovato ripetutamente sull'avena alate in atto di deporre i figli, ma anche per aver trovato a più riprese dei sessuali fra le guaine delle foglie, i quali mostravano di essere nati da poco, perchè vicino si trovava la madre morta e con l'addome vuoto. In un caso trovai una pianta infetta fra le cui radici aveva stabilito il suo nido una colonia di formiche del gen. *Cremastogaster* (specie?). Divelta la pianta vidi che le formiche si affrettavano a mettere in salvo numerosi sessuali maschi e femmine. Questo caso mi fa pensare che talora i sessuali possano trovar ricovero nei formicai, quando però questi si trovano in immediata vicinanza delle piante infette. Ciò mi porta a dire qualche cosa intorno ai rapporti di questo afide con le formiche. Quando la *Forda formicaria* compare in autunno sulle graminacee si trovano già con essa fra le radici numerosi individui appartenenti a specie del gen. *Tetramorium*, *Cremastogaster* e *Myrmica*. Durante l'inverno non si vedono formiche; ma verso la fine di febbraio, al comparire delle prime preninfe, le formiche si mostrano di nuovo. Esse scavano brevi gallerie fra le radici della pianta infetta, per mezzo delle quali gallerie esse possono visitare in ogni sua parte la colonia, allo scopo di suggerire il miellato. In questi cunicoli le ninfe vanno a fare la loro muta, così che le alate, da poco formate, si trovano a qualche distanza dal colletto. Queste gallerie servono anche agli afidi per spostarsi e approfondarsi fra le radici durante le epoche di maggiore



siccità. Le formiche contribuiscono anche alla diffusione dell'infezione, perchè, quando una pianta è sradicata, esse raccolgono questi afidi e li trasportano in piante indenni. Invece non trasportano mai gli afidi atteri e alati nei formicai; possono però stabilire il loro nido fra le radici di una pianta già precedentemente infetta. Quest'afide è infestato grandemente da un micelio, che per ora non ho potuto identificare con precisione, e che lo uccide in gran copia. Nell'estate non ho trovato la *Forda formicaria* neppure sulle graminacee spontanee; e l'infezione sembra interrompersi nel giugno per riprendere nell'autunno susseguente, probabilmente con lo schiudersi dell'uovo durevole.

La presente specie non figurava più nel prospetto sistematico degli Afidi di Mordwilko (1909) perchè questo entomologo russo aveva creduto di identificare la *Forda formicaria* con la *Pentaphis (Tychea) trivialis*, Pass. (1). Ho avuto agio di trovare a qualche distanza dal focolaio suddetto alcune colonie assai fiorenti di *P. trivialis* e quantunque questa specie e la *Forda formicaria* presentino un notevole parallelismo di forme non si devono identificare. Ecco in riassunto le principali differenze che risultano ad un esame delle due specie:

1° la *P. trivialis* è giallo-arancio con pochissimi peli e molto corti, così da essere visibili solo con i più forti ingrandimenti; la *F. formicaria* ha peli fitti e abbastanza lunghi;

2° la madre della *P. trivialis* è di forma emisferica e l'addome è così rigonfiato che gli ultimi tergiti vengono spinti alla parte ventrale, insieme con la piastra genitale; la *F. formicaria* è ovale, la piastra genitale apparisce terminale;

3° in tutti gli stadi della *P. trivialis* a partire dal secondo il rinario permanente del quinto articolo è così piccolo quanto quello del quarto ed è subcircolare; nella *F. formicaria* il rinario del quinto è molto più grande dell'altro ed è allungato;

4° nella *P. trivialis* la piastra anale eguaglia o supera in lunghezza la piastra genitale; nella *F. formicaria* la piastra anale è sempre considerevolmente più piccola che la genitale;

5° le madri della *P. trivialis* sono molto più feconde di quelle della *F. formicaria*; in una ventina di giorni il numero dei figli nati dalla prima fu di cinquanta, di quindici per la seconda;

(1) Il gen. *Pentaphis* fu istituito dall'Horwath con le specie *P. marginata* e *P. trivialis* tolte rispettivamente dai generi *Forda* (istituito da Heyden nel 1837) e *Tychea* (da Koch nel 1854). Più tardi Del Guercio (1900) ha attribuito al gen. *Pentaphis* anche la specie *Forda formicaria* unica superstite del gen. *Forda*; ed infatti anche a me sembra, in base pure alla conoscenza dell'alata, che non vi siano caratteri sufficienti a tener distinti i due generi *Forda* e *Pentaphis*. In tal caso però il nome generico *Pentaphis* dovrebbe essere sostituito dall'altro *Forda* come più antico.

6° nella *F. formicaria* vi sono soltanto alate sessupare; nella *P. trivialis* vi sono così alate virginipare che alate sessupare. Le prime depongono figli atteri che si distinguono dalle neonate ordinarie per le antenne di quattro articoli e l'addome di soli otto tergiti, mentre nelle neonate da madre attera, le antenne hanno cinque articoli e l'addome è di nove tergiti. Sono forme piccole quanto i sessuali, ma da questi si distinguono facilmente per la presenza di un corto rostro. A questo proposito devo aggiungere che Del Guercio ha veduto nella *P. trivialis* neonate con antenne di quattro articoli; ma egli le descrive come neonate ordinarie e sembra non abbia avvertito la loro provenienza da alate virginipare.

Per le esposte differenze la *Forda formicaria* ha diritto a realmente sussistere come specie indipendente dalla *P. trivialis*.

#### PERSONALE ACCADEMICO

Nella sua adunanza generale del 1° giugno 1912, l'Accademia procedette alla elezione del Presidente e del Vicepresidente. Lo spoglio dei voti dette il risultato seguente:

Per l'elezione del Presidente: Votanti 68. — BLASERNA ebbe voti 55; LUZZATTI 3. — Schede bianche 10. — Eletto PIETRO BLASERNA (seconda conferma).

Per l'elezione del Vicepresidente: Votanti 66. — D'OVIDIO F. ebbe voti 59. — GUIDI 5. — Schede bianche 2. — Eletto FRANCESCO D'OVIDIO (seconda conferma).

L'Accademia approvò inoltre la Relazione della Commissione sindacatrice del bilancio accademico 1911, letta dal Socio STRINGHER, relatore, a nome anche dei Soci DINI e VOLTERRA.

E. M.

INDICE DEL VOLUME XXI, SERIE 5<sup>a</sup>. — RENDICONTI

1912 — 1° SEMESTRE.

INDICE PER AUTORI

A

- ABRAHAM. « Sulla teoria della gravitazione » n. 27.  
— Sulla legge elementare della gravitazione » n. 94.  
— Sulla conservazione dell'energia e della materia del campo gravitazionale » n. 404; 432.  
AGAMENNONE. « Sulla velocità di propagazione del terremoto Laziale del 10 aprile 1911 » n. 201.  
— « Sul violento terremoto a Zante nel pomeriggio del 24 gennaio 1912 » n. 277.  
— « Il terremoto del 24 gennaio 1912 nelle Isole Jonie, e sua velocità di propagazione » n. 560; 646.  
AGENO. « Sulla ripartizione della soda fra acido borico e acido carbonico » n. 41; 121.  
— e VALLA. « Idrolisi di sali dei metalli bivalenti e trivalenti » n. 41.  
V. *Nasini*.  
ALESSANDRI. « Il diacetilfurazano » n. 659.  
AMADORI. « Sulla capacità degli alogenuri sodici di dare soluzioni solide ad alta temperatura » n. 467.  
— « Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura » n. 560; 667.

AMADORI. « Solubilità allo stato solido tra solfati e carbonati ad alta temperatura » n. 802.

V. *Pellini*.

AMADUZZI. « Masse luminose del Righi in scariche ottenute con differenza di potenziale alternativa » n. 40.

AMOROSO. « Contributo alla teoria matematica della dinamica economica » n. 181; 259; 341.

— « Sopra un'estensione del teorema di Riesz-Fisher » n. 640; 744.

ANGELI. « Interessante decomposizione di alcune ossime » n. 83.

— « Ancora sopra la reazione Angeli-Rimini » n. 622.

— e VALORI. « Nuovi studi sopra gli azossicomposti » n. 155.

— — Nuove ricerche sopra gli azossicomposti aromatici » n. 729.

ANSALDO. V. *Rolla*.

ARMELLINI. « Determinazione matematica dello schiacciamento polare di Giove » n. 334.

ARZELÀ. Annuncio della sua morte. 526.

AUREGGI. V. *Sandonnini*.

B

BABINI. V. *Ravenna*.

BALBIANO. « Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi » n. 389.

- BARBIERI. « Contributo alla conoscenza dell' analogia tra il rame e l'argento ». 560.
- BASCHIERI. V. *Nasini*.
- BASILE. « *L'Anaplasma canis* in Italia ». 231.
- « Sulla Leishmaniosi e sul suo modo di trasmissione ». 304.
- BASSANI e MISURI. « Sopra un delfinorinco del calcare miocenico di Lecce (*Zi-phiodelphis Abeli* Dal Piaz) ». 325.
- BERNARDINI. « Sulla composizione chimica dell'embrione del riso ». 213; 283.
- e MORELLI. « Sull'ufficio fisiologico del magnesio nella pianta verde ». 213; 357.
- BERTONI. V. *Colacicchi*.
- BIANCHI. « Sul gruppo automorfo delle forme ternarie quadratiche suscettibili di rappresentare lo zero ». 305.
- « Sulle superficie minime cerchiate di Riemann ». 315; 373.
- « Sopra certi sistemi di superficie pseudosferiche collegati ai sistemi di Weingarten ». 609.
- BLASERNA (Presidente). Comunica un invito della Società Reale di Londra. 234.
- Informa la Classe che l'Accademia si fece rappresentare ai funerali di lord *Lister*. 368; comunica i ringraziamenti della Società Reale di Londra. 526.
- Presenta una raccolta degli scritti del Socio straniero prof. *Lieben*. 526.
- Presenta un'opera del prof. *Korn*, e ne discorre. 71.
- È confermato Presidente dell'Accademia. 814.
- « Commemorazione del Socio nazionale prof. *Antonio Pacinotti* ». 514.
- BOMPIANI. « Sopra una trasformazione elastica di Sophus Lie ». 640; 697.
- BORZI e CATALANO. « Ricerche sulla morfologia e sull'accrescimento dello stipe delle palme ». 14; 73.
- BRESCIANI. V. *Nasini*.
- BRUNI. È approvata la stampa della sua Memoria: « Ricerche teoriche e sperimentali sulle soluzioni solide ». 61.
- BRUSCHI. « Su la formazione del glicogeno nella cellula di lievito ». 54.
- BRUSCHI. « Attività enzimatiche di alcuni funghi parassiti di frutti ». 225; 298.

C

- CAGNI. Ringrazia l'Accademia per le congratulazioni inviategli. 68.
- CALCAGNI. « Solfati anidri ». 483; 773.
- CALZOLARI. « Composti di sali alcalini e alcalino-terrosi con basi organiche ». 563.
- CAMBI. « Equilibri fra composti organo-metallici ». 773.
- CATALANO. V. *Borzi*.
- CIAMICIAN. Riferisce sulla Memoria *Bruni*. 61.
- e SILBER. « Azioni chimiche della luce ». 547; 619.
- CISOTTI. « Sopra l'efflusso a stramazzo ». 97.
- « Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato ». 588.
- « Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo ». 640; 704.
- « Onde brevi causate da accidentalità periodiche del fondo ». 708; 760.
- COLACICCHI. « Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici. Scomposizione pirogenica dei derivati del dipirrilmetano ». 363; 410.
- « Sintesi del Fillopirrolo ». 489.
- « Sopra una nuova trasposizione pirogenica nel gruppo del pirrolo, e sulla relativa stabilità al calore dei derivati isomeri ». 657.
- e BERTONI. « Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici ». 600.
- « Azione degli alcoolati sodici sugli eteri carbopirrolici ». 653.
- COLONNETTI. « Sul principio di reciprocità ». 346; 393.
- COMPAGNO. « Separazione e determinazione quantitativa dell'antimonio nei metalli bianchi da cuscinetti ». 473.
- CORBINO. « Sulla misura del calore specifico dei metalli a temperature elevate ». 181.
- « Le costanti termiche del tungsteno ad alta temperatura ». 188.
- Sul calore specifico del tungsteno a temperature elevate ». 346.

D

- DALTON HOOKER. Annuncio della sua morte. 68.
- DE CESARIS, V. *Parravano*.
- DEL RE. « Le equazioni generali per la statica e la dinamica dei sistemi materiali ad  $n$  dimensioni ed a curvatura costante, nell'analisi di Grassmann ». 709.
- DIVIZIA, V. *Paolini*.
- DI FRANCO. « Gli inclusi nella lava etnea di Rocca S. Paolo presso Paternò ». 652.
- D'OVIDIO F. È confermato Vicepresidente dell'Accademia. 814.
- DONATI. « Di alcune particolarità embriologiche in *Poinsettia pulcherrima* R. Gr. ». 367; 512.

E

- EISENHART. « Sopra le deformazioni continue delle superficie reali applicabili sul paraboloido a parametro puramente immaginario ». 458.
- ENRIQUES. « Sulle superficie algebriche con un fascio di curve ellittiche ». 14.
- « Sopra una involuzione non razionale dello spazio ». 81.
- EREDIA. « Andamento diurno della temperatura a Tripoli ». 652; .
- EVANS. « Sull'equazione integro-differenziale di tipo parabolico ». 760.

F

- FANTÒLI. « Commemorazione del Socio straniero *Maurizio Lévy* ». 517.
- FoÀ. Fa omaggio degli Atti del 1° Congresso internazionale dei patologi, e ne parla. 369; di un volume contenente i lavori dell'Istituto di Anatomia patologica di Torino. 727.
- FONTANA. « Variazione nello spettro della *Nova* (18, 1912) *Geminorum 2* ». 718; 765.
- FUBINI. « Sulle equazioni integrali di terza specie, di Emile Picard ». 325.

G

- GARBASSO. « I conduttori a più periodi e la loro possibile applicazione nella pratica della telegrafia senza filo ». 174; 244.
- GIORGI. « Sulla commutabilità del segno lin. col segno integrale, nei campi finiti ». 569; 628.
- « Sulla teoria delle equazioni integrali generalizzate ». 717; 748.
- GODEAUX. « Sur les transformations des surfaces algébriques laissant invariant un système continu de courbes ». 398.
- GRASSI. « Nuovi contributi allo sviluppo dei murenoidi ». 696.
- GUGLIELMO. « Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti ». 102.
- « Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti, e sulla teoria della pila ». 194.
- « Sulla misura statica dell'attrito interno dei gaz ». 265.
- « Sull'indipendenza della formula di Laplace per la capillarità, dalla legge con cui varia la densità nello strato superficiale dei liquidi ». 352.
- « Intorno ad un modo di osservare quando due stelle hanno la stessa altezza e lo stesso azimut ». 404.

H

- HORN. « La sincronizzazione elettrica ordinaria, usata intermittenemente per subordinare un pendolo oscillante secondo il tempo medio, ad uno oscillante secondo il tempo siderale ». 179.

I

- ISSEL. « Dove si sviluppano le Globigerine? ». 503.

L

- LA ROSA. « Ricerche spettrali sull'arco fra carboni a piccola pressione ». 560; 640.

- LAURA. « Sopra le vibrazioni normali di un corpo elastico immerso in un fluido ». 708; 754.
- LAURICELIA. « Sulla distribuzione della massa nell'interno dei pianeti ». 18.
- « Sulla chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali e dei nuclei delle equazioni integrali ». 618; 675.
- « Sulla risoluzione delle equazioni integro-differenziali dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti in superficie ». 26; 165.
- LEVI. « Sulle condizioni sufficienti per il minimo nel calcolo delle variazioni. (Gli integrali sotto forma parametrica) ». 30.
- LEVI-CIVITA. Riferisce sulla Memoria *Fossa-Mancini*. 231.
- « Sulle onde di canale ». 3.
- LÉVY. Sua Commemorazione. 517.
- LOMBARDI. « Alcune osservazioni morfologiche e biologiche intorno alla *Forda formicaria* Heyden ». 726; 809.
- LOVISATO. « Anfiboli di Monte Plebi presso Terranova Pausania (Sardegna) ». 54; 109.
- LUCIANI. Fa omaggio di una sua pubblicazione, e ne parla. 232.
- LUMIA. « Siderazione o Biocoltura? ». 60; 140.
- M**
- MADDALENA. « Osservazioni chimico-mineralogiche su alcuni berilli elbani ». 597; 633.
- MARINO e TONINELLI. « Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi selenioso e solforoso ». 726; 802.
- MARTELLI. « Sulla natura delle masse pirosseniche in relazione con i giacimenti ferriferi di Rio e Capo Calamita ». 803.
- MASCARELLI e TOSCHI. « Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente ». 145.
- MILLOSEVICH E. (Segretario). Comunica un invito dell'Accademia di scienze naturali di Filadelfia. 234.
- Presenta le pubblicazioni dei Soci: *Berlese*. 71, 368; *Canavari*. 231; *Fantòli*. 526; *Greenhill, Issel*. 231; *Lorenzoni*. 605; *Lustig*. 71, 526; *Naccari*. 526; *Parona*. 231; *Pascal*. 71, 526; *Pincherle*. 71; *Pirotta*. 368; *Silvestri*. 71, 231, 526; *Taramelli*. 71, 231, 526, 605; *Venturi*. 231. — e dei signori: *Angelitti*. 231; *De Filippi*. 526; *De Toni*. 71, 368; *Massini*. 23; *Meli*. 368, 605; *Prym e Rost*. 368; *Rosen*. 71; *Salvadori*. 368; *Verschaffel*. 605.
- MILLOSEVICH E. (Segretario). Fa particolare menzione delle pubblicazioni della Soc. geogr. finlandese e della R. Acc. delle scienze di Vienna. 71; della Società sismologica italiana e dell'Osservatorio di Santiago. 231; dei due primi volumi delle Opere di Eulero. 368.
- Offre una pubblicazione del prof. *Eredia* dandone notizia. 370.
- Comunica gli elenchi dei lavori presentati per concorrere al premio Reale per la *Chimica* e alla Fondazione *Santorò*, pel 1911. 68; id. dei lavori presentati ai concorsi al premi del Ministero della P. I. per le *Scienze fisiche e chimiche*, del 1911. 232.
- Presenta, per esame, una Memoria del prof. *Oddone*. 726.
- MILLOSEVICH F. « Zeunerite ed altri minerali dell'isola di Montecristo ». 594.
- MISURI. V. *Bassani*.
- MOLINARI. « Sul vantaggio che presenta un'estensione delle funzioni di Green ». 102; 174.
- MONTEMARTINI. « Ricerche anatomo-fisiologiche sopra le vie acquifere delle piante ». 225; 295.
- MORELLI. V. *Bernardini*.
- MOSELLI. V. *Paterno*.
- N**
- NASINI. Fa parte della Commissione esaminatrice della Memoria *Bruni*. 61.
- « Per la storia della spettrochimica ». 553; 685.
- e AGENO. « Sulla presenza dell'uranio in rocce italiane. Graniti dell'isola di Montecristo e tufo radioattivo di Fiuggi ». 689.

- NASINI e BASCHIERI. « Analisi di una molibdenite di Calabria ». 692.  
— e BRESCIANI. « La materia allo stato di sovrapposizione, e discontinuità in alcune sue proprietà fisiche col variare della temperatura ». 155.  
— e PORLEZZA. « Ricerche sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata, ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione ». 316.

O

- ODDONE. Invia, per esame, la sua Memoria avente per titolo: « Sui periodi sferoidali propri di una sfera terrestre ecc. ». 726.  
OLIVARI. « Sul peso molecolare del selenio in soluzione ». 656; 718.  
OLIVERI-MANDALÀ. « Azione dell'acido solforico sopra l'acenaftene ». 726; 779.  
ORLANDO. « Sull'integrabilità delle funzioni di due variabili ». 330.  
— « Sopra un teorema relativo agli insiemi ». 402.  
— « Sopra una questione tecnica che si connette cogli integrali di Lebesgue ». 438.  
OSTROGOVICH. « Azione dell'acido tioacetico sulla cianguanidina. (Sintesi della metil-imino-tio-triazina). 213.

P

- PACINOTTI. Sua Commemorazione. 514.  
PANNELLI. « Sopra alcune questioni riguardanti due fasci di curve dati in una superficie algebrica ». 181; 246.  
PAOLINI e DIVIZIA. « Sopra gli alcoli tanacetilici isomeri ». 570.  
PARRAVANO. « Il sistema ternario argento-stagno-piombo ». 575.  
— e DE CESARIS. « Il sistema  $Sb_2S_3SnS$  ». 499; 535.  
— — « I solfoantimoniti ramosi ». 726; 798.  
PATERNO e MASELLI. « Fotosintesi di un alcaloide dall'acetofenone e dall'ammoniaca ». 155; 235.  
PAVARINO. « Batteriosi dell'*Aster chinensis* L.: *Bacillus Asteracearum* n. sp. ». 514; 544.

- PEANO. « Sulla definizione di probabilità ». 429.  
PELLINI. « La supposta complessità del tellurio ». 124; 218.  
— e AMADORI. « Sulla esistenza di complessi tra sostanze puriniche e il salicilato sodico ». 124; 290.  
PENTINALI e QUERCIA. « Azione dell'adrenalina, della paraganglina e della ipofissina sul rene ». 423.  
PETRI. « Formazione e significato fisiologico dei cordoni endocellulari nelle viti affette da arricciamiento ». 423; 505.  
PIROTTA. Presenta due pubblicazioni del prof. Longo, e ne discorre. 71.  
PIUTTI A. « Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla ». 174.  
PLANCHER e ZAMBONINI. « Sulla sintesi del tetrametilpirrolo ». 598.  
PLATANIA. « Misure della temperatura della lava fluente dell'Etna ». 499.  
POLLACCI. « Sull'*Abrus precatorius* L. ». 420.  
PORLEZZA. V. *Nasini*.  
POSSENTI. « Sul rinvenimento della maschera in cera di *Federico Cesi* ». 368; 423.  
PRATOLONGO. « Sulle soluzioni citrofosfatice ». 363.  
PUXEDDU. « Sulla costituzione del diisoeugenolo ». 42.  
— « Isomeria negli eteri del diisoeugenolo ». 124.

Q

- QUARTAROLI. « Sulle soluzioni citrofosfatice ». 130; 478.  
QUERCIA. V. *Pentinalli*.  
QUERCIGH. « Sugli ossisolfuri di antimonio ». 218; 415.  
— « Sulla identità della sinchisite con la parisite ». 535; 581.  
— « Il sistema ternario  $Sb + As + I$  ». 673; 786.

R

- RAVENNA e BABINI. « Sulla presenza dell'acido cianidrico libero nelle piante ». 499; 540.

- RICCI. « Della trasformazione delle forme differenziali quadratiche ». 431; 527.  
RICOÒ. « Osservazioni astrofisiche della *Nova* (18. 1912) *Geminorum* 2, eseguite nel R. Osservatorio di Catania ». 431; 533.  
RIGHI. « Fa omaggio di un volume pubblicato per le onoranze a *G. Capellini* ». 727.  
ROLLA e ANSALDO. « Sulla dissociazione dei sali misti idrati ». 297; 272.  
ROSSI. « Sulla costante di trasformazione del Radio D ». 462.

S

- SANDONNINI. « Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti ». 135; 208.  
— « Analisi termica del sistema cloruro d'argento - solfuro d'argento ». 479.  
— e AUREGGI. « Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti ». 419; 493.  
— e SCARPA. « Analisi termiche binarie di cloruri di elementi monovalenti ». 802.  
SANI. « Ricerche intorno all'olio di olivo ». 364.  
— « Azione del fosfato monocalcico nella conservazione dei foraggi verdi ». 802.  
SBORGI. « Sul comportamento anodico dell'uranio ». 135.  
SCANDOLA. « Sui chetoni derivati dall'isomiristicina ». 47.  
SCARPA. V. *Sandonnini*.  
SIGNORINI. « Sul teorema di Whittaker ». 36.  
SILBER. V. *Ciamician*.  
SILLA. « Sulla propagazione del calore ». 403; 441.  
SPEZIA. Sua Commemorazione. 61.  
STRASBURGER. Annuncio della sua morte. 727.  
STRINGHER. Relazione sul bilancio accademico del 1911. 814.

T

- TARICCO. « Contributo allo studio del Cambriano della Sardegna ». 54; 116.  
TEDONE. « Sulla deformazione di un cilindro di rotazione ». 384.  
TODARO. « Sopra l'organo di senso laterale delle Salpidae ». 697.  
TONELLI. « Sulle orbite periodiche ». 181; 251; 332.  
— « Sugli integrali curvilinei del calcolo delle variazioni ». 448; 554.  
TONINELLI. V. *Marino*.  
TORELLI. « Sulle superficie algebriche contenenti due fasci ellittici di curve ». 453.  
TOSCHI. V. *Mascarelli*.  
TOSI. « Bussola azimutale ad onde hertziane ». 718; 768.

V

- VALLA. V. *Ageno*.  
VALORI. « Sulla costituzione di un bromonitrozossibenzolo ». 794.  
V. *Angeli*.  
VIOLA. Commemorazione del Socio *Spezia*. 61.  
— « La legge di Haüy nei cristalli solidi, fluenti e liquidi ». 27; 84.  
— « Determinazione, col metodo della riflessione totale, dei tre indici principali di un cristallo con una sezione qualsiasi ». 697; 737.  
VOLTERRA. Fa omaggio di un volume contenente le « Opere matematiche » del march. *G. C. de' Toschi di Fagnano*, e ne discorre. 606.  
— Fa parte della Commissione esaminatrice della Memoria *Fossa-Mancini*. 231.  
— « Vibrazioni elastiche nel caso dell'eredità ». 729.

Z

- ZAMBONINI. V. *Plancher*.



## INDICE PER MATERIE

---

### A

AGRONOMIA. « Siderazione o Biocoltura? ». *C. Lumia*. 60; 140.

ANATOMIA. « Sopra l'organo di senso laterale delle Salpidae ». *F. Todaro*. 697.

ASTROFISICA. « Variazione nello spettro della *Nova* (18. 1912) *Geminorum 2* ». *V. Fontana*. 718; 765.

— « Osservazioni astrofisiche della *Nova* (18. 1912) *Geminorum 2*, eseguite nel R. Osservatorio di Catania ». *A. Riccò*. 481; 533.

ASTRONOMIA. « La sincronizzazione elettrica ordinaria usata intermittenemente, per subordinare un pendolo oscillante secondo il tempo medio, ad uno oscillante secondo il tempo siderale ». *G. Horn*. 179.

### B

Bilancio accademico. 814.

BIOLOGIA. « Nuovi contributi allo sviluppo dei murenoidi ». *B. Grassi*. 696.

Bollettino bibliografico. 370; 606.

BOTANICA. « Ricerche sulla morfologia e sull'accrescimento dello stipite delle palme ». *A. Borzì* e *G. Catalano*. 14; 73.

— « Ricerche anatomo-fisiologiche sopra le vie acquifere delle piante ». *L. Montemartini*. 225; 295.

BOTANICA FARMACEUTICA. « Sull'*Abrus precatorius* L. ». *G. Pollacci*. 420.

### C

CHIMICA. « Il diacetilfurazano ». *L. Alesandri*. 659.

CHIMICA. « Sulla capacità degli alogenuri sodici di dare soluzioni solide ad alta temperatura ». *M. Amadori*. 467.

— « Sul comportamento reciproco di solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura ». *Id.* 560; 667.

— « Interessante decomposizione di alcune ossime ». *A. Angeli*. 83.

— « Ancora sopra la reazione Angeli-Rimini ». *Id.* 622.

— « Nuovi studii sopra gli azossicomposti ». *Id.* e *B. Valori*. 155.

— « Nuove ricerche sopra gli azossicomposti ». *Id. Id.* 729.

— « Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi ». *L. Balbiano*. 389.

— « Contributo alla conoscenza dell'analogia tra il rame e l'argento ». *G. A. Barbieri*. 560.

— « Solfati anidri ». *G. Calcagni*. 483; 773.

— « Composti di sali alcalini e alcalino-terrosi con basi organiche ». *F. Calzolari*. 563.

— « Azioni chimiche della luce ». *G. Ciamician* e *P. Silber*. 547; 619.

— « Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici. Scomposizione pirogenica dei derivati del dipirrilmetano ». *U. Colacicchi*. 363; 410.

— « Sintesi del Fillopirrolo ». *Id.* 489.

— « Sopra una nuova trasposizione pirogenica nel gruppo del pirrolo, e sulla relativa stabilità al calore dei derivati isomeri ». *Id.* 657.

— « Azione degli alcoolati sodici sugli eteri carbo-pirrolici ». *Id.* e *C. Bertoni*. 653.

— « Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici ». *Id. Id.* 600.

- CHIMICA. « Separazione e determinazione quantitativa dell'antimonio nei metalli bianchi da cuscinetti ». *I. Compagno*. 473.
- « Osservazioni chimico-mineralogiche su alcuni berilli elbani ». *L. Maddalena*. 597; 633.
- « Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente ». *L. Mascarelli e B. Toschi*. 145.
- « Sulla presenza dell'uranio in rocce italiane. Graniti dell'isola di Montecristo e tufo radioattivo di Fiuggi ». *R. Nasini e F. Ageno*. 689.
- « Analisi di una molibdenite di Calabria ». *Id. e Baschieri*. 692.
- « Sul peso molecolare del selenio in soluzione ». *F. Olivari*. 656; 718.
- « Azione dell'acido solforico sopra l'acenaftene ». *E. Oliveri-Mandalà*. 726; 779.
- « Azione dell'acido tioacetico sulla cianguanidina. (Sintesi della metil-imino-tio-triazina) ». *A. Ostrogovich*. 213.
- « Sopra gli alcoli tanacetilici isomeri ». *V. Paolini e B. Divizia*. 570.
- « Il sistema ternario argento-stagno-piombo ». *N. Parravano*. 575.
- « Il sistema  $Sb_2S_3 - SnS$  ». *Id. e P. De Cesaris*. 499; 535.
- « I solfoantimoniti ramosi ». *Id., Id.*. 726; 798.
- « Fotosintesi di un alcaloide dall'acetofenone e dall'ammoniaca ». *E. Paterno e C. Maselli*. 155; 235.
- « Sulla esistenza di complessi tra sostanze puriniche e il salicilato sodico ». *Id. e M. Amadori*. 124; 290.
- « La supposta complessità del tellurio ». *G. Pellini*. 124; 218.
- « Sulla sintesi del tetrametilpirrolo ». *G. Plancher e T. Zambonini*. 598.
- « Sulle soluzioni citrofosfatice ». *U. Pratolongo*. 363.
- « Sulla costituzione del diisoeugenolo ». *E. Puxeddu*. 42.
- « Isomeria negli eteri del diisoeugenolo ». *Id.*. 124.
- « Sulle soluzioni citrofosfatice ». *A. Quartaroli*. 130; 478.
- « Sugli ossisolfuri di antimonio ». *E. Quercigh*. 218; 415.
- CHIMICA. Il sistema ternario  $Sb + As + I$ . *Id.*. 673; 786.
- « Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti ». *C. Sandonini*. 135; 208.
- « Analisi termica del sistema cloruro d'argento-solfuro d'argento ». *Id.*. 479.
- « Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti ». *Id. e P. C. Aureggi*. 419; 493.
- « Sui chetoni derivati dall'isomiristicina ». *E. Scandola*. 47.
- « Sulla costituzione di un bromonitro-zossibenzolo ». *B. Valori*. 794.
- CHIMICA AGRARIA. « Sulla composizione chimica dell'embrione del riso ». *L. Bernardini*. 213; 283.
- « Sull'ufficio fisiologico del magnesio nella pianta verde ». *Id. e G. Morelli*. 213; 357.
- « Azione del fosfato monocalcico nella conservazione dei foraggi verdi ». *G. Sani*. 802.
- CHIMICA FISICA. « Sulla ripartizione della soda fra acido borico e acido carbonico ». *F. Ageno*. 41; 121.
- « Idrolisi di sali dei metalli bi- e trivalenti ». *Id. e E. Valla*. 41.
- « Solubilità allo stato solido tra solfati e carbonati ad alta temperatura ». *M. Amadori*. 802.
- « Equilibri fra composti organometallici ». *L. Cambi*. 773.
- « Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi selenioso e solforoso ». *L. Marino e A. Toninelli*. 726; 802.
- « Per la storia della spettrochimica ». *R. Nasini*. 553; 685.
- « La materia allo stato di sovraffusione, e discontinuità in alcune sue proprietà fisiche col variare della temperatura ». *Id. e M. Bresciani*. 155.
- « Ricerche sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione ». *Id. e C. Porlezza*. 316.
- « Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla ». *A. Piutti*. 174.
- « Sulla dissociazione dei sali misti

- idrati ». *L. Rolla e G. Ansaldo*. 207; 272.
- CHIMICA FISICA. « Sul comportamento anodico dell'uranio ». *U. Sborgi*. 135.
- CHIMICA TECNOLOGICA. « Ricerche intorno all'olio di olivo ». *G. Sani*. 364.
- CHIMICA VEGETALE. « Sulla presenza dell'acido cianidrico nelle piante ». *C. Ravenna e V. Babini*. 499; 540.
- Concorsi a premi. Elenchi dei lavori presentati per concorrere al premio Reale per la *Chimica* alla Fondazione Santoro pel 1911. 68; dei lavori presentati ai concorsi ai premi del Ministero della P. I. per le *Scienze fisiche e chimiche*, del 1911. 232.
- CRISTALLOGRAFIA. « La legge di Hauy nei cristalli solidi, fluenti e liquidi ». *C. Viola*. 27; 84.
- « Determinazione, col metodo della riflessione totale, dei tre indici principali di un cristallo con una sezione qualsiasi ». *C. Viola*. 697; 737.

E

- ECONOMIA MATEMATICA. « Contributo alla teoria matematica della dinamica economica ». *L. Amoroso*. 181, 259; 341.
- Elezione del Presidente e del Vicepresidente. 814.
- EMBRIOLOGIA. « Di alcune particolarità embriologiche in *Poinsettia pulcherrima* ». *G. Donati*. 367; 512.
- ENTOMOLOGIA AGRARIA. « Alcune osservazioni morfologiche e biologiche intorno alla *Forda formicaria* Heyden ». *D. Lombardi*. 726.

F

- FISICA. « Masse luminose del Righi in scariche ottenute con differenza di potenziale alternativa ». *L. Amaduzzi*. 40.
- « Sulla misura del calore specifico dei metalli a temperature elevate ». *O. M. Corbino*. 181.
- « Le costanti termiche del tungsteno ad alta temperatura ». *Id.* 188.

- FISICA. « Sul calore specifico del tungsteno a temperature elevate ». *Id.* 346.
- « I conduttori a più periodi e la loro possibile applicazione nella pratica della telegrafia senza filo ». *A. Garbasso*. 174.
- « Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti ». *G. Guglielmo*. 102.
- « Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti, e sulla teoria della pila ». *Id.* 194.
- « Sulla misura statica dell'attrito interno dei gaz ». *Id.* 265.
- « Sull'indipendenza della formula di Laplace per la capillarità, dalla legge con cui varia la densità nello strato superficiale dei liquidi ». *Id.* 352.
- « Intorno ad un modo di osservare quando due stelle hanno la stessa altezza e lo stesso azimut ». *Id.* 404.
- « Ricerche spettrali sull'arco fra carboni a piccole pressioni ». *M. La Rosa*. 560; 640.
- « Sulla costante di trasformazione del Radio D ». *P. Rossi*. 462.
- « Bussola azimutale ad onde hertziane ». *A. Tosi*. 718; 768.
- FISICA MATEMATICA. « Sulla distribuzione della massa nell'interno dei pianeti ». *G. Lauricella*. 18.
- « Sulla propagazione del calore ». *L. Silla*. 403; 441.
- FISICA TERRESTRE. « Sulla velocità di propagazione del terremoto Laziale del 10 aprile 1911 ». *G. Agamennone*. 201.
- « Il terremoto del 24 gennaio 1912 nelle Isole Ionie, e sua velocità di propagazione ». *Id.* 560; 646.
- « Sul violento terremoto a Zante nel pomeriggio del 24 gennaio 1912 ». *Id.* 277.
- « Misure della temperatura della lava fluente dell'Etna ». *G. Platania*. 499.
- FISIOLOGIA. « Azione dell'adrenalina, della paraganglina e della ipofissina sul rene ». *Pentinalli e Quercia*. 423.
- FISIOLOGIA VEGETALE. « Su la formazione del glicogeno nella cellula di lievito ». *D. Bruschi*. 54.

G

- GEOLOGIA. « Gli inclusi nella lava etnea di Rocca S. Paolo presso Paternò ». *S. Di Franco*. 652.
- « Contributo allo studio del Cambriano della Sardegna ». *M. Taricco*. 54; 116.

M

- MATEMATICA. « Sur les transformations des surfaces algébriques laissant invariant un système continu de courbes ». *L. Godeaux*. 398.
- « Sopra un'estensione del teorema di Riesz-Fisher ». *L. Amoroso*. 640; 744.
- « Sul gruppo automorfo delle forme ternarie quadratiche suscettibili di rappresentare lo zero ». *L. Bianchi*. 305.
- « Sulle superficie minime cerchiata di Riemann ». *Id.* 315; 373.
- « Sopra certi sistemi di superficie pseudosferiche collegati ai sistemi di Weingarten ». *Id.* 609.
- « Sopra una trasformazione classica di Sophus Lie ». *C. Bompiani*. 640; 697.
- « Sopra le deformazioni continue delle superficie reali applicabili sul paraboloido a parametro puramente immaginario ». *P. Eisenhart*. 458.
- « Sopra una involuzione non razionale dello spazio ». *F. Enriques*. 81.
- « Sulle superficie algebriche con un fascio di curve ellittiche ». *Id.* 14.
- « Sull'equazione integro-differenziale di tipo parabolico ». *G. C. Evans*. 760.
- « Sulle equazioni integrali di terza specie di Émile Picard ». *G. Fubini*. 325.
- « Sulla commutabilità del segno lim col segno integrale, nei campi finiti ». *G. Giorgi*. 569; 628.
- « Sulla teoria delle equazioni integrali generalizzate ». *Id.* 717; 748.
- « Sulla chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali e dei nuclei delle equazioni integrali ». *G. Lauricella*. 618; 675.
- « Sulle condizioni sufficienti per il minimo nel calcolo delle variazioni. (Gli

integrali sotto forma parametrica) ». *E. E. Levi*. 30.

MATEMATICA. « Sul vantaggio che presenta un'estensione delle funzioni di Green ». *A. M. Molinari*. 102; 174.

— « Sull'integrabilità delle funzioni di due variabili ». *L. Orlando*. 330.

— « Sopra un teorema relativo agli insiemi ». *Id.* 402.

— « Sopra una questione tecnica che si connette cogli integrali di Lebesgue ». *Id.* 438.

— « Sopra alcune questioni riguardanti due fasci di curve dati in una superficie algebrica ». *M. Pannelli*. 181; 246.

— « Sulla definizione di probabilità ». *G. Peano*. 429.

— « Della trasformazione delle forme differenziali quadratiche ». *G. Ricci*. 431; 527.

— « Sugli integrali curvilinei del calcolo delle variazioni ». *L. Tonelli*. 448; 554.

— « Sulle superficie algebriche contenenti due fasci ellittici di curve ». *R. Torelli*. 453.

— « Vibrazioni elastiche nel caso dell'eredità ». *V. Volterra*. 729.

MECCANICA. « Sulla teoria della gravitazione ». *M. Abraham*. 27.

— « Sulla legge elementare della gravitazione ». *Id.* 94.

— « Sulla conservazione dell'energia e della materia del campo gravitazionale ». *Id.* 404; 432.

— « Sopra l'efflusso a stramazzo ». *U. Cissotti*. 97.

— « Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato ». *Id.* 588.

— « Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo ». *Id.* 640; 704.

— « Onde brevi causate da accidentalità periodiche del fondo ». *Id.* 708; 760.

— « Sul principio di reciprocità ». *G. Colonnetti*. 346; 393.

— « Le equazioni generali per la statica e la dinamica dei sistemi materiali ad  $n$  dimensioni ed a curvatura costante, nell'analisi di Grassmann ». *A. Del Re*. 709.

- MECCANICA.** « Sopra le vibrazioni normali di un corpo elastico immerso in un fluido ». *E. Laura.* 708; 754.
- « Sulla risoluzione delle equazioni integro-differenziali dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti di superficie ». *G. Lauricella.* 26; 165.
- « Sulle onde di canale ». *T. Levi Civita.* 3.
- « Sul teorema di Whittaker ». *Id.* 36.
- « Sulla deformazione di un cilindro di rotazione ». *O. Tedone.* 384.
- MECCANICA CELESTE.** « Determinazione matematica dello schiacciamento polare di Giove ». *G. Armellini.* 334.
- « Sulle orbite periodiche ». *L. Tonelli.* 181; 251.
- « Sulle orbite periodiche ». *Id.* 332.
- METEOROLOGIA.** « Andamento diurno della temperatura a Tripoli ». *F. Eredia.* 652.
- MINERALOGIA.** « Anfiboli di Monte Plebi presso Terranova Pausania (Sardegna) ». *D. Lovisato.* 54; 109.
- « Zeunerite ed altri minerali dell'isola di Montecristo ». *F. Millosevich.* 594.
- « Sulla identità della sinchisite con la parisite ». *E. Quercigh.* 535; 581.

## N

- Necrologie e Commemorazioni dei Soci:**  
*Spezia.* 61; *Dalton Hooker.* 68; *Paci-*

*notti.* 514; *Lévy.* 517; *Arzeld.* 526; *Strasburger.* 727.

## P

- PALEONTOLOGIA.** « Sopra un delfinorinco del calcare miocenico di Lecce (*Ziphiodelphis Abeli* Dal Piaz) ». *F. Bassani* e *A. Misuri.* 325.
- PARASSITOLOGIA.** « *L'Anaplasma canis* in Italia ». *C. Basile.* 231.
- PATOLOGIA.** « Sulla Leishmaniosi e sul suo modo di trasmissione ». *Id.* 304.
- PATOLOGIA VEGETALE.** « Attività enzimatiche di alcuni funghi parassiti di frutti ». *D. Bruschi.* 225; 298.
- « Batteriosi dell'*Aster chinensis* L. *Bacillus Asteracearum* n. sp. ». *G. L. Pavarino.* 514; 544.
- « Formazione e significato fisiologico dei cordoni endocellulari nelle viti affette da arricciamento ». *L. Petri.* 423; 505.
- PETROGRAFIA.** « Sulla natura delle masse pirosseniche in relazione con i giacimenti ferriferi di Rio e Capo Calamita ». *A. Martelli.* 803.

## T

- TALASSOGRAFIA.** « Dove si sviluppano le Globigerine? ». *R. Issel.* 503.

• ERRATA-CORRIGE

---

- A pag. 69 riga 26 agg.: 31) « Ricerche teoriche e sperimentali sulle soluzioni solide »  
(ms.).
- ” 397 righe 4 e 5 della nota si seguono senza a capo.
- ” ” riga 25 invece di *esterza* legg. *esterna*.
- ” 398 ” 9 ” di *integra* ” *interna*.
- ” ” righe 12 e 13 legg.: *è eguale alla componente, secondo questa direzione, dello spostamento che il punto P subirebbe qualora,*
- ” 402 riga 25 invece di *Borel* legg. *Lebesgue*.
- ” 647 ” 10 ” *est* legg. *ovest*.
- ” 651 ” 22 ” *c.  $G^{m 1/4}$*  legg. *m.  $G^{m 1/4}$* .
- ” 691 ” 17 ” *M. Amata* legg. *M. Amiata*.
- ” 692 ” 17 ” *Enrico* ” *Ennio*.
-

PERSONALE ACCADEMICO

Elezione del Socio <i>Blaserna</i> a Presidente, e del Socio <i>D'Osidio F.</i> a Vicepresidente dell'Accademia . . . . .	Pag. 814
Indice del vol. XXI, 1 <sup>o</sup> semestre 1912, . . . . .	" 815

---

ERRATA-CORRIGE.

A pag. 647 riga 10 invece di *est* legg. *ovest*.  
" 651 " 22 c.  $6^{m} \frac{1}{4}$  legg. *m.  $6^{m} \frac{1}{4}$* .  
" 691 " 17 *M. Amata* legg. *M. Amiata*.  
" 692 " 17 *Enrico* legg. *Ennio*.

---

I N D I C E

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 16 giugno 1912.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

<i>Volterra</i> . Vibrazioni elastiche nel caso della eredità (*)	Pag. 729
<i>Angeli e Valori</i> . Nuove ricerche sopra gli azossicomposti aromatici	" "
<i>Viola</i> . Determinazione, col metodo della riflessione totale, dei tre indici principali di un cristallo con una sezione qualsiasi	" 737
<i>Amoroso</i> . Sopra un'estensione del teorema di Riesz-Fisher (pres. dal corrisp. <i>Lauricella</i> )	" 744
<i>Giorgi</i> . Sulla teoria delle equazioni integrali e delle loro generalizzate (pres. ( <i>Id.</i> ))	" 748
<i>Laura</i> . Sopra le vibrazioni normali di un corpo elastico immerso in un fluido (pres. dal Socio <i>Somigliana</i> )	" 754
<i>Evans</i> . Sull'equazione integro-differenziale di tipo parabolico (pres. dal Socio <i>Volterra</i> ) (*)	" 760
<i>Cisotti</i> . Onde brevi causate da accidentalità periodiche del fondo (pres. dal Socio <i>Levi-Civita</i> )	" "
<i>Fontana</i> . Variazioni nello spettro della Nova (18.1912) Geminorum 2 (pres. dal Socio <i>Ricco</i> )	" 765
<i>Tosi</i> . Bussola azimutale ad onde hertziane (pres. dal Socio <i>Millosevich</i> )	" 768
<i>Calcagni</i> . Solfati anidri (pres. dal Socio <i>Paternò</i> ) (*)	" 773
<i>Cambi</i> . Equilibri fra composti organometallici (pres. dal Socio <i>Nasini</i> )	" "
<i>Olivieri-Mandalà</i> . Azione dell'acido solforico sopra l'acenaftene (pres. dal Socio <i>Paternò</i> )	" 779
<i>Quercigh</i> . Il sistema ternario Sb + As + I (pres. dal corrisp. <i>Piutti</i> )	" 786
<i>Valori</i> . Sulla costituzione di un bromonitrozossibenzolo (pres. dal Socio <i>Angeli</i> )	" 794
<i>Parravano e De Cesaris</i> . I solfoantimoniiti ramosi (pres. dal Socio <i>Paternò</i> )	" 798
<i>Marino e Toninelli</i> . Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi selenioso e solforoso (pres. dal Socio <i>Nasini</i> ) (*)	" 802
<i>Amadori</i> . Solubilità allo stato solido tra solfati e carbonati ad alta temperatura (pres. dal Socio <i>Ciamberan</i> ) (*)	" "
<i>Scarpa</i> . Analisi termiche di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti (*)	" "
<i>Sani</i> . Monocalcico nella conservazione dei foraggi verdi (pres. dal Socio <i>Körner</i> )	" "
<i>Martelli</i> . Sulla natura delle masse pirosseniche in relazione con i giacimenti ferriferi di Rio e Capo Calamita (pres. dal Socio <i>De Stefani</i> )	" 803
<i>Lombardi</i> . Alcune osservazioni morfologiche e biologiche intorno alla Forda formicaria Heyden (pres. dal Socio <i>Grassi</i> )	" 809

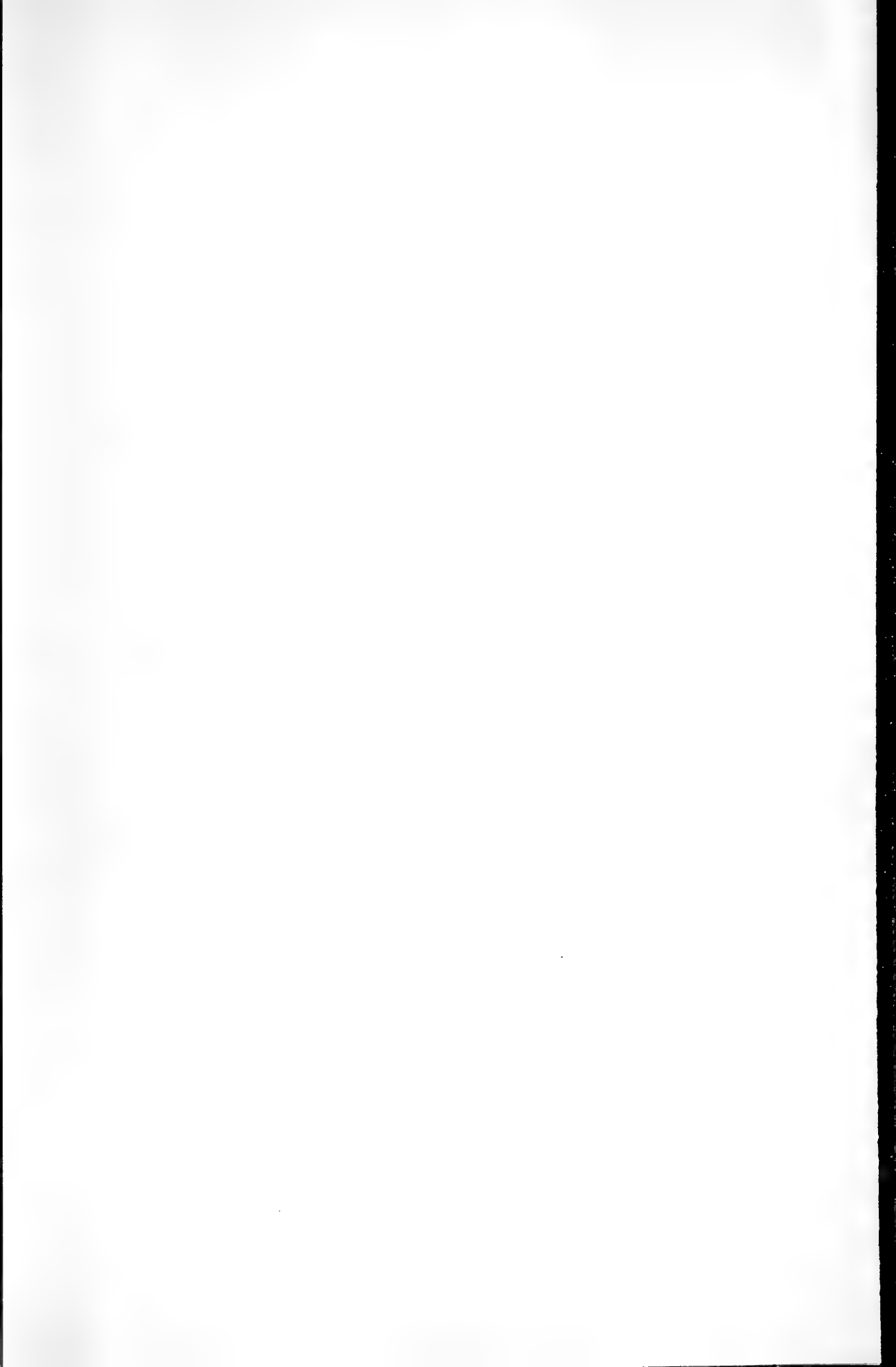
(Segue in tersa pagina)

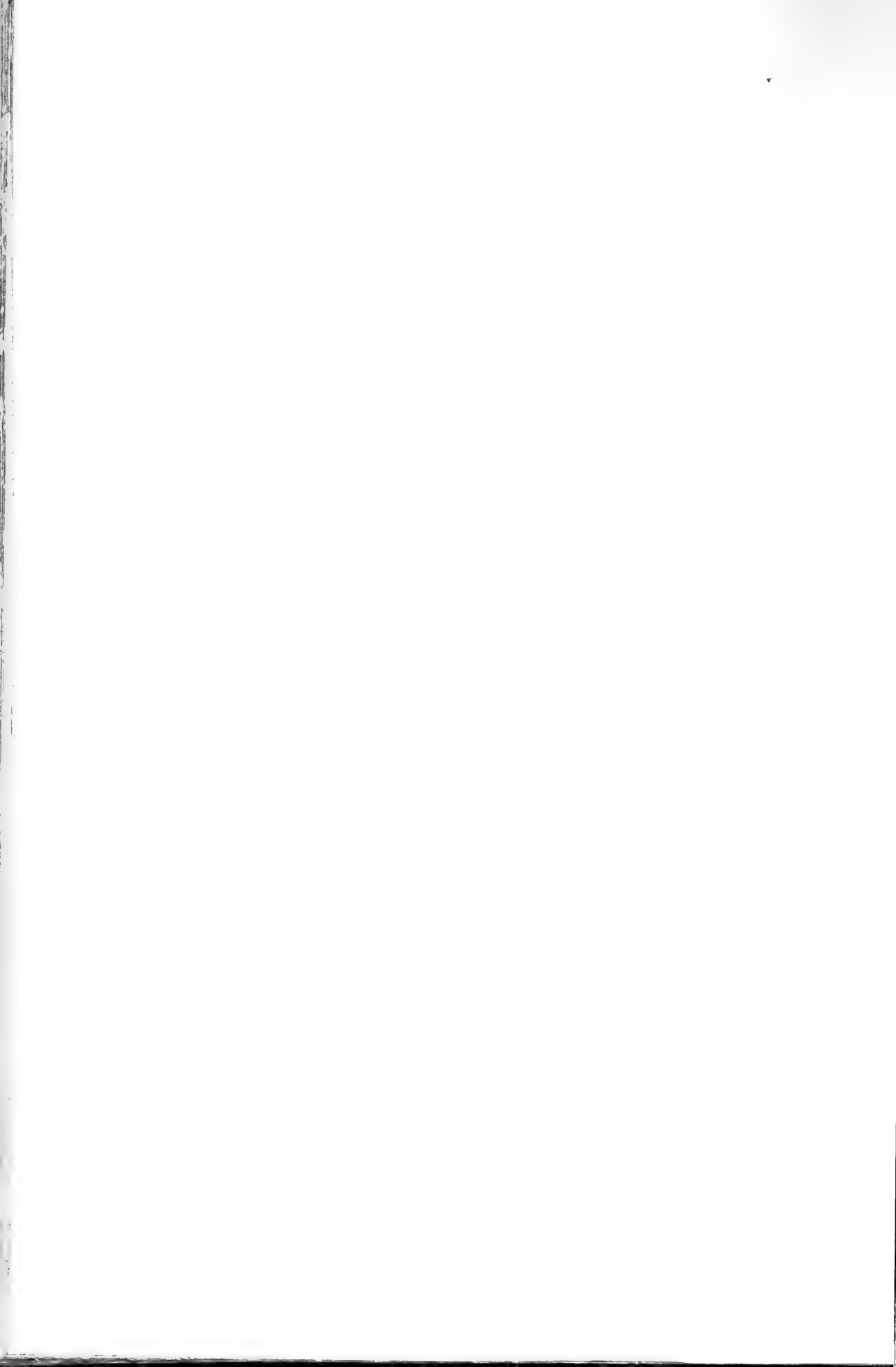
(\*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

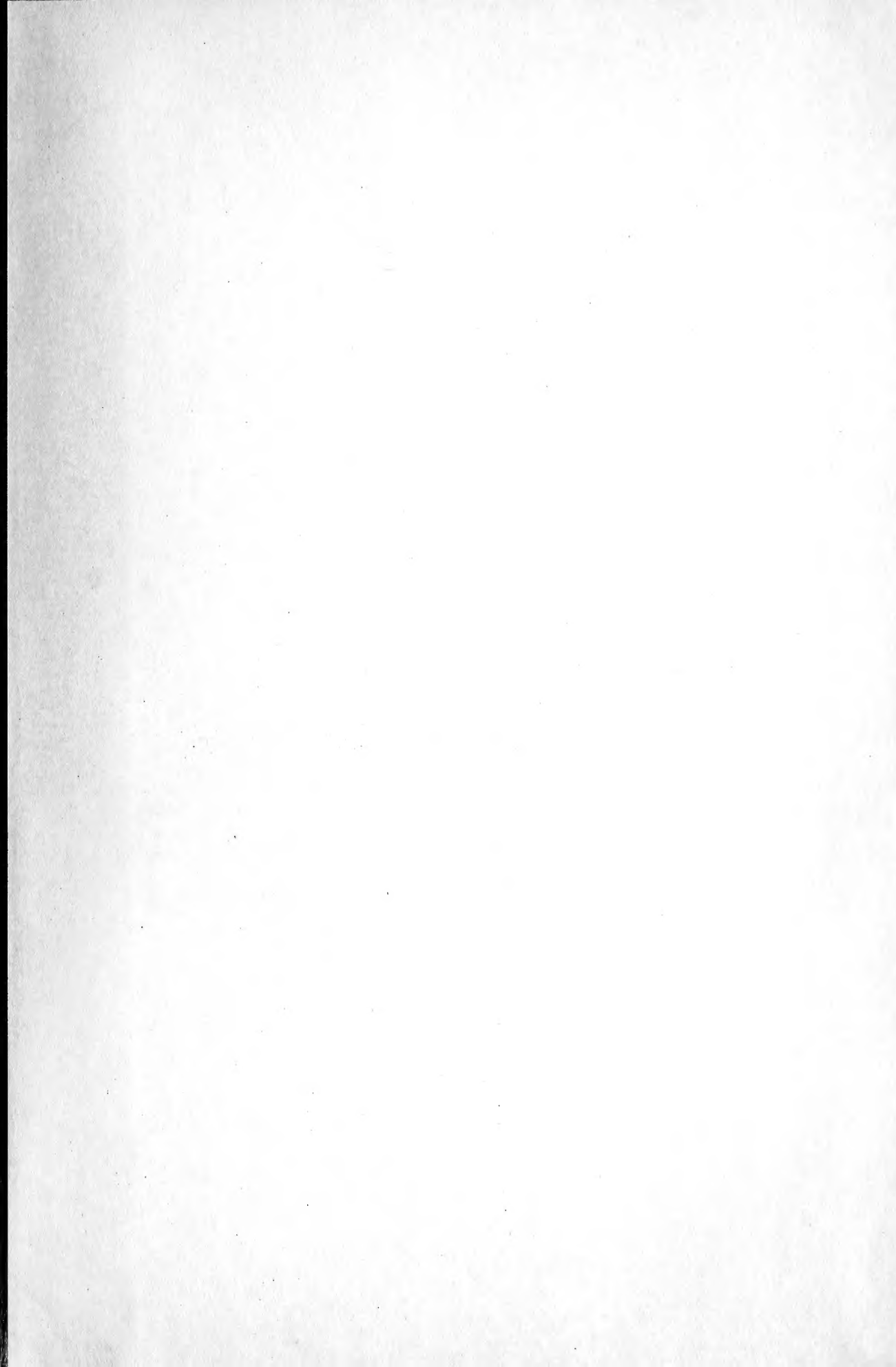
E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

Abbonamento postale.













SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES



3 9088 01356 8928