INTORNO ALL'INFLUENZA DELLA TEMPERATURA SULLA TENSIONE SUPERFICIALE
DELL'ACQUA E DI ALTRI LIQUIDI.

Ricerche di VIRGILIO MONTI.

Parte I.

1. L'influenza della temperatura sull'altezza a cui i liquidi si sollevano nei capillari è nota da lungo tempo. Così, nel *Journal des Savants* del 1768, Lalande vi accennava come a cosa già nota.

Achard (1780) nell'intento di ricercare come l'adesione del vetro all'acqua variasse col variar della temperatura, osservò qual peso era necessario per strappare dall'acqua, scaldata a diverse temperature, un disco di vetro. Come si vede, la variabile, misurata in queste ricerche, era la tensione superficiale dell'acqua.

Laplace (1805) e più tardi Poisson (1831) arrivarono ad una legge, secondo la quale l'altezza capillare, per uno stesso liquido e per uno stesso tubo, varia proporzionalmente alle variazioni della densità.

Pare che il Poisson fondasse la verifica sperimentale di questa legge su due esperienze di Gay-Lussac fatte coll'acqua a 8°,5 e a 17°.

D'altra parte Biot (1807) riferendosi a questa legge, osserva che essa concorda con certe osservazioni di Rumford.

Negli anni che seguirono, questa legge fu oggetto di molti studi sperimentali.

Le esperienze di Emmet (1817) sulle altezze capillari dell'acqua, dell'alcool e dell'acido solforico, a temperature fra 0° e 100° furono troppo poco numerose ed esatte perchè se ne potesse ricavare qualche conclusione.

Frankenhein (1835) fece pel primo alcune esperienze inconciliabili colla legge di Laplace e Poisson; mostrando che, per l'acqua fra 0° e $16^{\circ},5$ la densità non diminuisce che di $\frac{1}{1000}$, mentre l'altezza capillare diminuisce di $\frac{1}{33}$.

Lo stesso autore riprese di poi questo studio con Sondhauss (1841), e più tardi con Hildebraud (1844), e rilevò come l'altezza capillare dell'acqua andava regolarmente diminuendo al crescer della temperatura; senza che ne risultasse alcuna relazione semplice colla densità; anzi non si presentava nulla di caratteristico, neppure intorno a 4° . Però, relativamente a quest'ultimo fatto, il Sondhauss manifestava chiaramente dei dubbi ed esponeva il desiderio che nuove ricerche chiarissero un argomento che chiamava importantissimo.

Queste espressioni del Sondhauss, rispecchiano l'incertezza grandissima, allora dominante, circa l'influenza della temperatura sulla coesione dei liquidi. La mancanza di dati sicuri era tale in questo argomento, che poteva un fisico versato nel dominio molecolare come l'Hagen, scrivere nel 1845 in uno studio sulle condizioni superficiali dei liquidi, che, anche raffreddando l'acqua dalla temperatura ordinaria fino a 0° , non si manifesta cambiamento alcuno nelle sue proprietà molecolari.

Molta luce apportaron le belle esperienze di Brunner (*Pogg. Ann.* 70, 1847). Esse vennero eseguite con tal cura, che anche oggi si possono prendere a modello; e contano ancora i risultati numerici del Brunner fra i più sicuri e accreditati.

Parve a questo autore che la legge di Laplace e di Poisson potesse riscontrarsi nel miglior modo possibile, studiando l'acqua intorno a 4° . « L'acqua, egli scriveva, ci fornisce il mezzo più sicuro, per verificare se l'altezza capillare cresca proporzionalmente alla densità, o al decrescere della temperatura. Il miglior mezzo consiste nell'osservare il comportarsi

della capillarità dell'acqua fra 0° e 4°; nel quale intervallo temperatura e densità variano nello stesso senso, mentre variano in senso inverso a temperature più alte. Se l'altezza capillare è proporzionale alla densità deve crescere da 0° a 4°, raggiungere un massimo a questa temperatura, per decrescere in seguito: se, invece, l'altezza capillare decresce uniformemente al crescere della temperatura, deve diminuire anche da 0° a 4° ».

Le esperienze, molto numerose, si spinsero fin verso 80°. L'autore ne dedusse una formula empirica, con cui rappresentò la *coesione specifica* dell'acqua in funzione della temperatura. Questa variabile, spesso considerata anche oggi negli studi di capillarità, è uguale al doppio della tensione superficiale, diviso per la densità.

La coesione specifica dell'acqua varia, secondo Brunner, più rapidamente sotto 4°, che non sopra a quella temperatura. Effetto perfettamente, esplicabile quando si pensi al contegno eccezionale dell'acqua sotto 4°.

Se alcuno, oggi, prescindendo dalle vecchie polemiche sulla legge di Laplace e Poisson, si proponesse di sapere se, intorno a 4°, la tensione superficiale dell'acqua presenti qualche cosa di caratteristico, non troverebbe risposta soddisfacente nei numeri di Brunner.

Da quelli che egli dà come medie, E. Canestrini ha calcolato i valori seguenti della tensione α . (*Riv. Sc. Ind.* 1891).

Temperature	α	Δ	Temperature	α	Δ
0°	7.665		5°	7.587	0.004
1	.633	0.032	6	.566	21
2	.620	13	7	.552	14
3	.614	6	8	.531	21
4	.591	23	9	.524	7

Le differenze fra i valori della tensione si succedono troppo irregolarmente, perchè se ne possa ricavare una conclusione sicura.

Quando si tratta di studiare l'andamento della tensione superficiale in un breve intervallo di temperatura, il metodo

dei tubi capillari non è il più atto a fornire dati sicuri. Lo mostra l'esame delle tavole del Brunner, donde si rileva che, per una variazione di un grado sulla temperatura, occorre misurare cambiamenti di livello che non superano il decimo di millimetro.

Wolf (*Ann. de Chim. et de Phys.* 1857) credè di poter dedurre dalle sue esperienze che le altezze capillari dell'acqua variano in modo anormale non solo sotto 4° , come aveva trovato il Brunner, ma anche a una temperatura di parecchi gradi sopra 4° .

Per verità, il Wolf si esprime, a questo proposito, in modo molto dubitativo; ma con tutto ciò, nasce, in chi lo legge, il sospetto che, oltre la densità, anche la tensione superficiale provi qualche particolare modificazione verso 4° .

Così dovrebbe essere se, per l'acqua, valesse la legge di Laplace e Poisson. Ma questa abbiamo visto essere inconciliabile colle esperienze del Brunner; e non si possono invocare in suo favore le esperienze con cui Simon (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 32, 1851) credè di averla verificata. Del metodo del Simon, fondato su un'ipotesi errata, si riparlerà più oltre.

Ma, anche ammettendo che la legge di Laplace e Poisson non si verifichi, si può concepire benissimo che la tensione superficiale dell'acqua provi una qualche singolarità intorno a 4° ; e noi vedremo in seguito delle ragioni che lo fanno sospettare fortemente.

Già il primo sospetto fondato di questo genere sorge leggendo lo studio del Wolf; quanto agli studii posteriori, si può ben dire che, in nessuno di essi, questo argomento fu approfondito.

L'insufficienza dei metodi comunemente usati per risolvere questo problema risulta evidente dalle divergenze che corrono fra i coefficienti di temperatura della coesione specifica, o della tensione superficiale dell'acqua determinati dai diversi autori.

Parve ai più che la coesione fosse funzione lineare della temperatura, rappresentabile colla scrittura

$$c = c_0 (1 - \mu t).$$

I valori di μ ricavati dalle esperienze di Brunner, di Frankenheim e di Wolf sono rispettivamente

$$0,001868 ; \quad 0,001875 ; \quad 0,001817 .$$

Questi tre valori, ottenuti col metodo dei tubi capillari, concordano assai fra loro, e col valore 0,001980 trovato col metodo stesso da Buliginsky (*Pogg. Ann.* 134, 1868).

Molto se ne scosta invece il valore trovato da Buys-Ballot (*Pogg. Ann.* 71, 1847), col metodo dello strappamento di un disco bagnato, $\mu = 0,003152$. I calcoli di Buys-Ballot rifatti da Merian (*Pogg. Ann.* 73, 1848) condussero al valore anche più elevato 0,003222.

Che, se si considerano i valori trovati in epoche più recenti, le divergenze sono ancora notevoli.

Così Timberg (*Wied. Ann.* 30, 1887) ha determinato la costante capillare dell'acqua, con tre metodi diversi: quello delle bolle d'aria limitate da una parete piana, quello della forza portativa delle lamine liquide, e quello delle goccioline cadenti. Egli arrivò così per μ ai tre valori

$$0,001951 ; \quad 0,002475 ; \quad 0,002252 .$$

Altri Autori preferirono rappresentare, con una funzione lineare della temperatura, la tensione superficiale. Il Timberg stesso mostrò che i suoi risultati potevano anche rappresentarsi colla scrittura

$$\alpha = \alpha_0 (1 - \nu t).$$

Ma, che la tensione superficiale sia veramente funzione lineare della temperatura è cosa ben lontana dall'essere certa. Questo punto, importantissimo per la conoscenza delle condizioni fisiche dello strato superficiale, come mostrerò nel paragrafo seguente, è ancor da chiarire. Difatti, contrariamente all'opinione del Timberg, le esperienze accuratissime di Jäger (*Wien. Ber.* 100, 1891) sull'acqua, etere, alcoli etilico e metilico, solfuro di carbonio, cloroformio e acetone mostrano che i diagrammi della tensione superficiale non sono precisamente rette. E, similmente, se si consulta il ricco materiale sperimentale apprestato da Ramsay e Shields (*Zeitschr. f. Phys.*

Ch. 12, 1893), si vede che la tensione superficiale di qualche liquido varia uniformemente colla temperatura, ma ciò non ha luogo per l'acqua e per altre sostanze.

Tutte queste incertezze provengono da quelle divergenze che si hanno nella determinazione di α coi diversi metodi. Ciò si rende evidente se si consultano gli studii che Quincke venne pubblicando sull'argomento dal 1858 fino ai giorni nostri (*Pogg. Ann.* 105, 134, 135, 138, 139, 160; *Wied. Ann.* 27).

Determinando la tensione superficiale dell'acqua e di soluzioni acquose col metodo delle grosse bolle d'aria soffiate nel liquido, quest'autore trova costantemente dei valori superiori a quelli che si hanno dal metodo dei tubi capillari. Qual sia la ragione di questa permanente discrepanza è incerto. Secondo il Quincke è dovuta all'esistenza d'un angolo di raccordamento diverso da 0° , fra la superficie del liquido e quella del vetro. L'Autore si appoggia sul fatto che se, nel calcolo della tensione superficiale, ricavata dall'altezza capillare s'introduce quest'angolo la discrepanza diminuisce di molto. Ma non mancano esperienze di altri autori, le quali inducono a credere che questo angolo di raccordamento sia nullo. Il Quincke si valse anche del metodo delle goccioline cadenti, come vedemmo aver pure fatto il Timberg; ma, probabilmente, questo metodo è uno dei meno buoni. L'estesa superficie di contatto fra l'aria e il liquido rende quest'ultimo facilmente impuro; di più il peso delle goccioline muta facilmente a seconda della velocità con cui sgorgano dall'orifizio, per ragioni non ben note.

2. Da questa rapida critica degli studii sull'influenza che la temperatura ha nella tensione superficiale dell'acqua e di altri liquidi, appare che alcuni punti restano ancora a chiarire. Alcune questioni, che si possono risolvere anche con misure relative, interessano in modo particolare per la loro relazione colle condizioni fisiche dello strato superficiale. Questa relazione è stata posta in piena luce da Cantor (*Wied. Ann.* 47, 1892).

Consideriamo come variabili indipendenti, nel riscaldamento d'un liquido, la sua temperatura assoluta T e la sua

superficie S ; se un grammo di liquido riceve una quantità dQ di calore, e se contemporaneamente prova un incremento dS di superficie, si potrà porre

$$dQ = c \, dT + b \, dS$$

dove supporremo che Q venga misurato in unità assolute d'energia. Se α è la tensione superficiale del liquido, l'aumento superficiale dS corrisponde a un lavoro $\alpha \, dS$, in modo che l'energia del liquido cresce di

$$dU = (\alpha + b) \, dS + c \, dT,$$

che deve essere un differenziale esatto; per cui

$$(a) \quad \frac{d(\alpha + b)}{dT} = \frac{dc}{dS}.$$

D'altra parte

$$\frac{dQ}{T} = \frac{b}{T} \, dS + \frac{c}{T} \, dT;$$

e, poichè $\frac{dQ}{T}$ è un differenziale esatto,

$$(b) \quad \frac{d\left(\frac{c}{T}\right)}{dS} = \frac{d\left(\frac{b}{T}\right)}{dT}.$$

Combinando (a) e (b) si ritrova la nota uguaglianza del Thomson

$$b = -T \frac{d\alpha}{dT};$$

e sostituendo questo valore di b nella (a) si ricava

$$(c) \quad \frac{dc}{dS} = -T \frac{d^2\alpha}{dT^2}.$$

Se α è funzione lineare di T , $\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{dc}{dS} = 0$, e quindi c è indipendente da S .

Ma se dall'esperienza risulti $\frac{d^2 \alpha}{dT^2} < 0$, bisognerà concluderne che c dipende da S ; o, che fa lo stesso, ammettere che lo strato superficiale possieda un suo particolare calor specifico.

Dopo l'epoca in cui il Cantor arrivava a questa elegante deduzione, comparve lo studio citato di Ramsay e Shields, dal quale risulta che, per molti liquidi, α non è funzione lineare della temperatura. L'esistenza di uno speciale calor specifico superficiale, pare dunque accertata.

L'esame dei risultati numerici ottenuti dagli autori citati, fatto da questo punto di vista, fornisce alcuni risultati che non mi paiono del tutto privi d'interesse.

L'acqua è stata studiata fra 0° e 140° ; e, in questo intervallo $\frac{d\alpha}{dT}$ cresce continuamente da 0,127 a 0,200. Deve dunque essere $\frac{d^2 \alpha}{dT^2} > 0$, e quindi $\frac{dc}{dS} < 0$; ossia il calor specifico decresce andando dall'interno del liquido verso la superficie.

Analogamente si comportano l'alcool metilico fra 70° e 200° , l'etilico fra 20° e 180° .

Comportamento inverso mostrano l'etere e il benzolo.

Per l'acido acetico $\frac{d\alpha}{dT}$ è pressochè costante fra 130° e 280° .

Ma, qualunque sia il modo di variare di $\frac{d\alpha}{dT}$ a temperature lontano dalla critica, nelle vicinanze di questa $\frac{d\alpha}{dT}$ decresce fortemente.

A temperature vicine alla critica, lo strato superficiale ha dunque un calor specifico maggiore di quello del liquido rimanente.

Non ho potuto verificare se questa legge valga anche per l'acqua, per la quale Ramsay e Shields, non oltrepassarono la temperatura di 140° . Spero di chiarire questo punto in un prossimo studio.

3. Ho già detto che gli studii sperimentali dell'influenza che la temperatura esercita sulla tensione superficiale dell'acqua, non escludono il sospetto che questa presenti una qualche singolarità intorno a 4°.

Se le condizioni fisiche dello strato superficiale non fossero diverse da quelle che si hanno entro la massa del liquido, qualche singolarità dovrebbe verificarsi.

Difatti, nell'ipotesi che il coefficiente di dilatazione cubica del liquido non varii presso alla superficie, e che quivi si conservi la stessa distribuzione molecolare, Cantor (*loc. cit.*) ha dimostrato che

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = -\frac{7}{3} \gamma$$

essendo γ il coefficiente di dilatazione cubica.

Questa uguaglianza dice che $\frac{d\alpha}{dT}$ deve avere il segno contrario a quello di γ : e fa prevedere che, per l'acqua la tensione superficiale debba crescere da 0° a 4°.

Questa previsione è lontana dall'essere confermata dall'esperienza, come vedremo più sotto; perlochè bisogna concluderne che, per l'acqua, non si verifichino le ipotesi su cui il Cantor si è appoggiato.

Può il coefficiente di dilatazione cambiare in prossimità dello strato superficiale, e può in questa stessa regione cambiare la costruzione dei complessi molecolari.

Ricorderò, a questo proposito, come lo studio della tensione superficiale, abbia condotto Ramsay e Shields (*loc. cit.*) all'ipotesi dell'associazione molecolare; secondo la quale la molecola dell'acqua, degli alcoli e degli acidi grassi avrebbe, allo stato liquido, una complessità maggiore che non allo stato aeriforme: mentre per altri liquidi, come solfuro di carbonio, etere, benzolo, ecc. (*liquidi normali*), la costituzione molecolare sarebbe la stessa nei due stati.

Se poi quest'associazione molecolare sia un processo puramente superficiale, o interessi tutta la massa del liquido, è una quistione che gli autori lasciano insoluta.

Checchè ne sia di ciò è probabile che questa associazione molecolare sia un fenomeno più generale di quello che risulti dallo studio citato.

Mi pare probabile che, pei liquidi considerati da Ramsay e da Shields come sforniti di associazione, questa si presenti ancora, benchè in grado minore. Difatti, per un liquido la cui molecola abbia la stessa costituzione che ha quella del vapore corrispondente, Stefan (*Wied. Ann.* 1886) ha dimostrato che il lavoro necessario per aumentare la superficie di un tratto uguale alla sezione d'una molecola è uguale al lavoro necessario a far passare quella molecola nel vapore.

Se s'indica con v il volume molecolare di un liquido $\propto v^{\frac{1}{3}}$ misura il lavoro necessario ad aumentare la superficie del liquido d'un tratto uguale alla sezione della molecola; è l'*energia superficiale molecolare*.

Se l'associazione molecolare mancasse in un liquido $\propto v^{\frac{2}{3}}$ dovrebbe variar colla temperatura proporzionalmente al calor di vaporizzazione.

Consideriamo il benzolo, in cui, secondo Ramsay e Shields, non si ha associazione. Per esso si calcolano i seguenti valori di $\propto v^{\frac{2}{3}}$ a 0° , 50° , 80° :

$$593, \quad 488, \quad 425.$$

Dalla formula di Regnault si calcolano, per le stesse temperature, i seguenti valori del calor di vaporizzazione

$$109, \quad 101, \quad 96.$$

Si osserva che questi valori decrescono meno rapidamente che non i precedenti. E, probabilmente, ciò si deve al fatto che parte del calor di vaporizzazione s'impiega a scomporre dei complessi molecolari che si trovano alla superficie del benzolo.

Il fatto che l'energia molecolare superficiale decresce, al salir della temperatura, più rapidamente che non il calor di vaporizzazione, è generale per tutti i liquidi; ed è, probabilmente, in tutti, da ascrivere alla stessa ragione.

4. Descriverò ora alcune misure da me eseguite della tensione superficiale dell'acqua fra 0° e 30° .

Il metodo impiegato è una derivazione del metodo di Jäger (*loc. cit.*), il quale alla sua volta derivava dal metodo del Simon (*loc. cit.*).

Il Simon procedeva così. Un tubo capillare (fig. 1) pesca per la sua estremità inferiore nel liquido su cui si vuol far la misura. Per l'estremo superiore comunica col l'interno d'un recipiente chiuso dove si può procurare una certa compressione, misurata da un manometro. Il Simon comprimeva aria in questo recipiente, finchè una bolla ne uscisse dall'estremità inferiore del capillare. In quell'istante il manometro indicava una pres-

Fig. 1.

sione, da cui si sottraeva la pressione idrostatica esercitata dal liquido sull'estremità inferiore del capillare. La pressione risultante era dal Simon assunta come corrispondente all'altezza che il liquido avrebbe preso per effetto delle sole azioni capillari nel tubo, ove questo avesse avuto in tutta la sua estensione una sezione uguale a quella dell'estremità inferiore. Da quest'altezza e dalle dimensioni della sezione all'estremità inferiore del tubo si calcolava la coesione.

Per vero dire, il calcolo della coesione in funzione del valore della pressione che si ha nell'istante che la bolla si stacca, non è così semplice come parve al Simon.

La pressione che determina lo staccarsi della bolla d'aria differisce da quella corrispondente all'altezza capillare, in grazia della figura della superficie della bolla. Della forma di questa superficie è necessario tener conto sul calcolo; ciò che il Simon non fece.

Un calcolo istituito per un caso pressochè identico si trova nel lavoro più volte citato del Cantor, dal quale si ricava che, detta p la pressione in questione, detto a il raggio della sezione, supposta circolare, del capillare, e posto

$$\frac{a \delta}{p} = m ,$$

essendo δ la densità del liquido

$$\alpha = \frac{a p}{2} \left(-1 \frac{2m}{3} - \frac{m^2}{3} \right);$$

dove, trattandosi di liquidi aventi piccola densità, come l'acqua, e di capillari molto fini, il terzo termine può trascurarsi. In questo caso, posto $\frac{a}{2} = k$, la formula si semplifica

$$\alpha = k p - \frac{4}{3} k^2 \delta.$$

Questa formula, convenientemente intesa, può anche applicarsi a capillari a sezione ellittica, come si dirà nella seconda parte di questo scritto.

Jäger, arrivò, per via empirica, a una relazione che si può scrivere

$$\alpha = \frac{k p}{1 + \beta \delta};$$

dove k e β son due costanti del tubo che si adopera.

La necessità di verificare direttamente questa uguaglianza mi s'imponeva per le considerazioni che seguono.

Io facevo conto d'impiegare nel mio studio dei capillari d'una estrema finezza, quali si ottengono tirando alla fiamma in filo finissimo un capillare da termometro. Nulla poteva dirmi, a priori, se la formula dell'Jäger, puramente empirica, si applicasse anche a tali capillari finissimi.

Fui così condotto a mettere insieme un apparecchio, che ricorda quello usato dal Simon. Di questo apparecchio io mi servii in seguito per lo studio dell'acqua; ma, nell'usarlo, io mi proponevo di non partire da alcuna ipotesi, che non fosse stata prima verificata sperimentalmente.

Si prende un capillare da termometri, e lo si tira alla fiamma; la parte filiforme si tira di nuovo ad una fiamma minore; e si ha così un tubo come quello C (fig. 2); tubo la cui estremità è fina e flessibile quasi come un capello.

Si fissa questo tubo in posizione invariabile, in modo che la sua estremità inferiore sia in un bicchiere B, che si riempie del liquido da studiare. Nel liquido pesca il bulbo d'un

termometro T, e il livello può venir sfiorato dalla punta della vite V.

Così, con un catetometro, può misurarsi la differenza d'altezza fra la superficie di livello, e l'estremo inferiore del capillare.

Vi ha poi un sistema G di due tubi di vetro a T, riuniti con un breve pezzo di tubo di gomma, come indica la figura.

Fig. 2.

Le quattro estremità comunicano rispettivamente, *a* col capillare, *b* con un manometro, *d* con una macchina di compressione, *c* con un tubo di vetro *e*. Questo passa nel tappo d'un grosso pallone di vetro P; e attraverso lo stesso tappo passa il tubo di vetro *f*. L'estremità esterna di *f* comunica per mezzo d'un tubo di gomma, con un piccolo apparato di vetro a due bolle e tre robinetti R, R', R''. Anche il tubo che guida da G alla macchina di compressione è munito di un robinetto *r*. Lungo la comunicazione fra *a* e il capillare, si trova un breve strato di bambagia, destinato a trattenere il pulviscolo atmosferico.

Si fa agire la macchina di compressione, finchè il provino accusi una differenza di circa un'atmosfera fra la pressione esterna e l'interna. Allora si apre il robinetto *r*, per chiuderlo di nuovo, non appena dal capillare incomincia ad uscire

una serie di minutissime bolle d'aria. Chiuso γ si apre R un istante; poi si fa il simile di R' e R'' successivamente; e si ripete questa manovra, che ha per scopo di diminuire gradualmente la pressione interna, finchè cessi l'efflusso delle bolle; tra una volta e l'altra in cui si tocca il robinetto R, si lascia passare un po' di tempo sufficiente accchè la pressione possa prendere lo stesso valore in tutte le parti dell'apparecchio.

Per verificare la formula, conveniva ricorrere a due liquidi di densità e tensioni superficiali note. Così si ricavano i valori di k e di β , e per mezzo di essi si poteva provare se le tensioni superficiali, trovate per altri liquidi coll'uso della formula, coincidessero con quelle osservate da altri sperimentatori, con metodi differenti.

Citerò alcune esperienze fatte con due capillari diversi, e impiegando un manometro ordinario a mercurio e ad aria libera.

I liquidi di cui mi son servito per la determinazione di k e di β , per ciascun tubo, furono acqua e alcool isobutilico (di Kahlbaum). La tensione superficiale di quest'ultimo è data da Ramsay e Shields (*loc. cit.*).

Il primo capillare mi dette i risultati seguenti:

Solfuro di carbonio (di Trommsdorff) a $16^{\circ},1$; $\alpha = 34,68$; (secondo Ramsay e Shields, a quella temperatura $\alpha = 34,09$).

Acetone (di Trommsdorff) a $16^{\circ},15$; $\alpha = 23,72$ (secondo R. e Sh. $\alpha = 23,43$).

Alcool propilico (di Kahlbaum) a $17^{\circ},3$; $\alpha = 23,99$ (secondo R. e Sh. $\alpha = 23,74$).

Il secondo capillare dette i seguenti risultati:

Acetato di etile (di Kahlbaum) a $17^{\circ},1$, $\alpha = 23,91$, (secondo R. e Sh. $\alpha = 23,95$).

Anilina (di Trommsdorff) a $18^{\circ},0$; $\alpha = 39,48$.

Quest' anilina aveva una forte colorazione rossa; e dovendola considerare come un prodotto impuro, ne ho determinato la tensione, misurando l'altezza a cui saliva in tre tubi capillari; come media di tutte le osservazioni, risultò $\alpha = 39,10$.

Il metodo è dunque suscettibile di dar buoni risultati.

Dei tubi presi in un mazzo che da molti anni si trovava in una vetrina del laboratorio, e tirati, senz'altro, alla fiamma nel modo detto, hanno dato risultati soddisfacenti, che si ripetevano identicamente anche dopo parecchie ore. Però, nelle determinazioni che fanno oggetto di questo studio, ho sempre usato tubi precedentemente lavati con gran cura, e non ho adoperato uno stesso tubo per più di un giorno.

Per quanto riguarda l'applicazione di questo metodo all'acqua io devo ancora fare due osservazioni concernenti, l'una, il termometro, e l'altra l'acqua impiegata.

Il termometro, a mercurio, era graduato in decimi. Se n'era determinato lo 0° con cura. Di più, in occasione d'un altro studio a cui esso mi aveva servito, lo avevo comparato con un Baudin campione.

Quanto all'acqua, essa era stata distillata in un apparecchio di vetro; le tracce di silicati che l'acqua contiene disciolte, quando è stata distillata in tal modo, non influiscono, in modo sensibile, sulla tensione superficiale. Di questo fatto è agevole rendersi conto, quando si pensi alla piccola differenza, che corre, rispetto alla tensione superficiale, fra le soluzioni saline, anche concentrate e l'acqua pura.

Mi piace ricordare, a questo proposito, ciò che scrive P. Volkmann (*Wied. Ann.* 17, 1882) sui criterii diversi con cui si deve giudicare della purezza dell'acqua nei diversi casi.

« Il concetto della *purezza* ha, per i fenomeni della tensione superficiale, un significato pratico un po' diverso da quello che ha per i fenomeni che riguardano l'interno del liquido, quali gli elettrolitici. Dell'acqua, la cui superficie possa considerarsi, rispetto ai fenomeni capillari, come assolutamente pura, può, se si esplora coi metodi così sensibili del Kohlrausch, apparire molto impura. Ma può anche accadere una cosa inversa: è molto probabile che dell'acqua, data per estremamente pura da quei metodi, non presenti, per quel che concerne i fenomeni capillari, una superficie abbastanza pura.

« Perchè l'acqua sia, elettroliticamente, pura, è necessario che non contenga disciolta alcuna sostanza conduttrice; ma nella maggior parte dei casi, la presenza, in piccola quantità, di sostanze non conduttrici è indifferente. Invece una super-

ficie pura di acqua, quale conviene a esperienze di capillarità, si può avere anche quando l'acqua contiene lievi quantità di sostanze disciolte ma è necessario che non vi siano sostanze, in specie grasse, allo stato di sospensione ».

Prima d'essere impiegata, l'acqua veniva filtrata diverse volte in recipienti ben netti, e, durante le esperienze veniva tenuta, più che era possibile, al riparo dal pulviscolo atmosferico.

L'acqua si conteneva in un bicchiere di vetro B, il quale a sua volta, era contenuto in un cristallizzatore; entrambi portati da un sostegno che si poteva alzare o abbassare.

I recipienti venivano abbassati, finite le misure, al momento di determinare la differenza d'altezza tra la punta della vite V e l'estremità inferiore del capillare.

Il cristallizzatore conteneva acqua comune, la cui temperatura si poteva far variare, sia gettandovi pezzetti di ghiaccio, sia versandovi poca acqua tepida. L'acqua del cristallizzatore veniva rimescolata con una bacchetta di vetro. Così si poteva regolare la temperatura dell'acqua in B, in modo da ottenere che le sue variazioni fossero molto lente.

Per mantenere poi una conveniente agitazione nell'acqua di B, vi facevo arrivare una corrente di bolle d'aria, che era stata filtrata attraverso uno strato di cotone.

Quest'aerazione dell'acqua aveva anche un altro scopo.

È stato osservato che, se si determina l'altezza capillare di acqua disaerata, il menisco non prende una posizione fissa che dopo un tempo un po' lungo. Durante questo tempo esso discende continuamente; e l'effetto è probabilmente dovuto ad una graduale aerazione dello strato superficiale, per cui la tensione diminuisce.

Di fatto Kundt (*Wied. Ann.* 12, 1881) ha mostrato che, comprimendo un gas sulla superficie di un liquido, se ne diminuisce la tensione; e Wroblewsky attribuisce questo effetto all'assorbimento del gas; perchè esso è maggiore con quei gas che vengono più fortemente assorbiti.

Nel metodo da me tenuto, l'uso di acqua disaerata sarebbe stato, come si vede, pieno d'inconvenienti. D'altra parte era pur necessario sperimentare su un'acqua di tipo costante.

Perciò io ricorsi al rimedio già stato adottato dal Volkmann (*loc. cit.*), a cui egli si è attenuto anche nelle sue ricerche recentissime sulla vera tensione superficiale dell'acqua (*Wied. Ann.* 56, 1895), usando acqua aerata a saturazione. E a questo fine, non solo si manteneva l'aerazione, nel modo detto, durante le misure; ma anche prima di esse, precedeva un'aerazione prolungata per circa un'ora e mezzo.

5. Seguono le tabelle che contengono i risultati numerici delle esperienze. Ognuna delle serie venne eseguita con un capillare distinto, a graduare il quale servirono i liquidi indicati al disopra della tabella corrispondente. Le tensioni superficiali di tali liquidi vennero ricavate dal lavoro citato di Ramsay e Shields.

SERIE 1; acqua a 10° e solfuro di carb.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
2°	72,70	
2,8	72,58	0,150
3,3	72,50	0,160
4,5	72,35	0,125
6,1	72,15	0,124

SERIE 4; acqua a 10° e acetone.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
3°,2	72,58	
4,6	72,37	0,150
6,0	72,20	0,121
8,0	71,92	0,140
11,5	71,54	0,108
8,0	71,97	0,120
5,4	72,16	0,073(?)
4,2	72,31	0,125
3,0	72,50	0,158

SERIE 2; acqua a 10° e acetato di etilo.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
3°,2	72,55	
4,8	72,35	0,124
6,8	72,06	0,145
8,0	71,9	0,133
5,3	72,1	0,148
4,0	72,3	0,069(?)
1,2	72,5	0,254(?)

SERIE 3; acqua a 10° e acetone.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
2°,8	72,86	
4,0	72,72	0,117
5,8	72,49	0,128
7,3	72,30	0,127
10,0	71,91	0,144

SERIE 5; acqua a 10° e anilina.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
4°,3	72,40	0,117
6,0	72,20	0,105
7,9	72,00	0,065(?)
10,2	71,85	0,133
11,4	71,69	0,131
15,0	71,22	0,090
17,0	71,04	

SERIE 7; acqua a 10° e solf. di carb.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
1°,8	73,05	0,125
3,0	72,90	0,111
3,9	72,80	0,140
4,9	72,66	0,123
6,2	72,50	0,117
5,0	72,64	0,133
3,8	72,80	0,133
2,6	72,96	0,150
1,4	73,14	0,150
3,0	72,90	0,143
4,4	72,70	0,121
5,8	72,52	0,117
7,0	72,38	0,176
8,7	72,08	0,143
11,0	71,75	0,155
8,1	72,20	0,136
5,9	72,50	0,137
4,0	72,76	0,130
3,0	72,89	

SERIE 9; acqua a 10° e solf. di carb.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
1°,8	73,07	0,125
3,0	72,92	0,131
4,3	72,74	

SERIE 6; acqua a 10° e alcool propilico.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
2°,8	72,80	0,130
4,5	72,58	0,104
7,0	72,23	

SERIE 10; acqua a 10° e acetone.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
1°,7	73,04	0,127
3,2	72,85	0,136
4,3	72,70	1,131
7,9	72,23	0,133
9,4	72,03	0,132
7,2	72,32	0,116
6,0	72,46	0,140
5,0	72,60	0,150
4,0	72,75	0,133
3,1	72,87	0,127
2,0	73,01	0,135
3,7	72,78	0,133
4,9	72,62	0,040(?)
5,9	72,58	0,157
8,0	72,25	0,140
10,0	71,97	0,131
11,3	71,80	0,150
14,5	71,32	0,128
17,0	71,00	0,130
19,0	70,74	0,127
21,2	70,46	

SERIE 13; acqua a 10° e anilina.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
3°,0	72,88	0,145
5,0	72,59	0,133
6,2	72,43	

SERIE 8; acqua a 10° e alcool propilico.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
3°,2	72,64	0,117
5,0	72,43	0,118
6,1	72,30	0,139
8,4	71,98	0,100
10,2	71,80	0,136
12,4	71,50	0,139
17,0	70,86	0,148
20,1	70,41	0,145
22,3	70,09	0,130
24,0	69,87	

SERIE 11; anilina e alcool propilico.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
12°,1	71,72	0,137
14,0	71,46	0,136
15,1	71,31	0,142
17,0	71,04	0,131
18,3	70,87	0,140
19,3	70,73	0,135
20,7	70,54	0,120
22,2	70,36	0,139
24,0	70,11	0,140
25,0	69,97	0,131
26,3	69,80	0,125
27,9	69,60	

SERIE 15; acqua a 10° e solf. di carb.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
4°,3	72,41	0,146
6,7	72,06	(?)
9,0	72,00	0,130
12,0	71,61	0,140
13,5	71,40	0,117
17,0	70,99	0,126
20,1	70,61	0,147
22,0	70,33	

SERIE 12; acqua a 10° e alcool propil.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
13°,0	71,47	0,136
16,1	71,05	0,136
18,3	70,75	0,148
20,4	70,44	0,109
27,0	69,72	0,119
25,4	69,91	0,151
22,3	70,38	0,108
21,0	70,52	0,128
19,6	70,70	

SERIE 14; acqua a 10° e acetato d'etile.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
4°,1	72,44	0,075
6,5	72,26	0,123
8,2	72,05	0,079
10,1	71,90	0,150
11,5	71,69	0,130
12,5	71,56	0,130
13,5	71,43	0,150
14,5	71,28	0,140
17,0	70,93	0,123
19,2	70,66	0,133
21,3	70,38	0,136
22,7	70,19	0,146
24,0	70,00	0,140
26,0	69,72	

SERIE 18; acqua a 10° e acetone.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
11°,1	71,76	0,130
13,1	71,50	0,150
14,1	71,35	0,145
15,2	71,19	0,160
16,2	71,03	

SERIE 17; acqua a 10° e acetone.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
2°,2	72,94	0,125
3,4	72,79	0,119
5,0	72,60	0,133
7,1	72,32	0,117
8,3	72,18	0,150
9,5	72,00	0,128
12,0	71,68	0,147
14,1	71,40	0,132
16,0	71,15	0,127
17,1	71,01	0,133
19,2	70,73	0,155
21,0	70,45	0,136
23,2	70,15	0,150
25,0	69,88	0,129
27,1	69,61	0,148
30,0	69,18	

SERIE 19; acqua a 10° e acetone.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
16°,1	71,02	0,133
17,3	70,86	0,106
19,0	70,68	0,133
20,2	70,52	0,120
21,2	70,40	0,140
22,2	70,26	

SERIE 16; acqua a 10° e acetone.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
2°,0	72,97	0,136
3,1	72,82	0,118
4,8	72,62	0,137
5,6	72,51	0,144
7,9	72,18	0,144
10,2	71,85	0,133
12,3	71,57	0,145
15,4	71,12	0,132
17,9	70,79	

SERIE 20; acqua a 10° e anilina.

T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
23°,0	70,20	0,129
24,1	70,06	0,133
25,0	69,94	0,143
27,1	69,62	0,121
28,5	69,45	

L'ispezione delle tabelle mostra che verso la temperatura di 4°, la tensione superficiale dell'acqua non presenta nulla di anormale. Si è visto come la tensione superficiale sia legata al calor specifico; di più secondo il Cantoni (*Acc. Lincei* 1880), pei liquidi che non contengono che idrogeno, ossigeno, solfo o carbonio, deve la coesione essere proporzionale al prodotto del calor specifico, per la densità. E siccome, d'altra parte, è noto che Velten (*Wied. Ann.* 21), dalla discussione delle esperienze proprie e degli altri, ha concluso che il calor specifico presenta un massimo fra 12° e 26°; si può sospettare che in

questo intervallo la tensione presenti anch'essa qualcosa di anormale; ma le esperienze provano il contrario.

6. Ho parlato più volte delle esperienze del Simon, e ho anche accennato come le conclusioni che l'autore ne ha ricavate non siano attendibili, in causa dell'erronea interpretazione che egli ne diede.

Ciò è tanto più incretinoso, in quanto che la lettura nella memoria originale persuade che le esperienze vennero condotte colla cura più scrupolosa.

Questo lavoro ebbe in verità un ben singolare destino. Dopo che fu presentato nel 1841 all'Accademia delle Scienze di Parigi, la sua pubblicazione rimase sospesa per l'avvenuta morte dell'autore; e solo nel 1851 comparve negli *Annales de Chimie et de Physique*. Da quell'epoca non fu più citato, se non per ricordare l'errore nel quale l'Autore era caduto.

Però i numeri che si trovano nello studio del Simon permettono di correggerne i calcoli; e mi parve opportuno di fare questa correzione, e riferirne qui i risultati, facendoli seguire a quelli che ho trovato con un metodo tanto simile a quello dell'autore francese.

Questi fece numerose esperienze sull'acqua fra 0° e 100° ma si limitò a riferir di tre serie compiute con tre capillari differenti.

Egli calcolò le ascensioni capillari h che avrebbero dovuto verificarsi in quei tubi, se avessero avuto in tutta la loro estensione il diametro della sezione da cui sgorgavano le bolle d'aria; e ottenne i risultati raggruppati nelle tabelle seguenti:

Diam. del tubo mm. 0,054		Diam. del tubo mm. 0,142		Diam. del tubo mm. 0,36	
Temperat.	h.	Temperat.	h.	Temperat.	h.
0	615	0	229	0	89,0
12	597	9	224	3	88,0
34	564	21	217	6	87,0
49	540	32	211	8	87,0
61	521	50	201	21	84,0
80	492	60	195	56	76,0
94	468	71	190	62	75,0
100	462	76	186	64	74,5
		80	177	68	73,0
		95	174	93	68,0
		100	172	100	66,0

Ricordando la formula

$$\alpha = k p \frac{4}{3} k^2 \delta,$$

e supposta nota la tensione superficiale dell'acqua a 0°, si può, dai numeri del Simon, calcolare k per ognuno dei tubi adoperati, e quindi servirsi del valor di k , per dedurne quelli della tensione superficiale, a temperature superiori a 0°.

Ho fatta questa operazione per i due tubi più fini, nell'ipotesi che per l'acqua $\alpha_0 = 73,21$, valore assegnatole da Ramsay e Shields. Per il terzo tubo non ho fatto calcolo alcuno, stante la sensibilità molto piccola, ottenuta con esso dall'autore.

Tubo del diam. di mm. 0,054			Tubo del diam. di mm. 0,142		
T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$	T	α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$
0	73,21		0	73,21	
12	71,04	0,181	9	71,60	0,179
34	66,78	0,194	21	69,24	0,197
49	63,56	0,215	32	67,13	0,192
61	60,96	0,217	50	63,49	0,202
80	56,93	0,212	60	61,29	0,220
94	53,64	0,235	71	59,35	0,176
100	52,72	(?)0,153	76	57,92	0,286
			80	54,97	(?)0,737
			95	53,49	0,296
			100	52,68	(?)0,160

Se si considerano i valori di $\frac{\Delta a}{\Delta T}$, si vede che, astrazione fatta dalle inevitabili irregolarità, vanno crescendo colla temperatura. Si ritrova così quello che abbiamo visto risultare dall'ispezione delle tabelle di Ramsay e Shields.

VAPORIZZAZIONE DI UN LIQUIDO IN UN'ATMOSFERA LIMITATA,

per P. LAMI.

Per mostrare in scuola il modo con cui avviene la vaporizzazione di un liquido in mezzo ad un'atmosfera limitata, mi valgo della seguente disposizione. AB (Fig. 1) è una campanella di vetro graduata in millimetri; può servire per esempio un eudiometro Bunsen; vi si versa un po' di mercurio fino

Fig. 1.

Fig. 2.

ad una certa altezza C; successivamente si adatta in A un turacciolo di gomma elastica forato e traversato da una delle branche di un sifone in vetro, munito ad un capo d'imbuto con chiavetta e di cui l'altro è spinto entro la campanella sino a sfiorare con la bocca la superficie libera del mercurio che vi abbiamo introdotto. Non potendo avere un sifone con imbuto a chiavetta, per aprire e chiuderne l'apertura esterna si può a questo applicare un pezzetto di tubo di

gomma elastica che potrà otturarsi mediante una spina fatta con una bacchettina di vetro. Capovolgendo l'apparecchio così preparato (fig. 2), per l'imbuto c si verserà nel sifone una certa quantità del liquido da studiarsi, per esempio di etere;