SULLA DILATAZIONE TERMICA DEL SODIO, DEL POTASSIO E DEL LITIO ¹⁾).

ARCIERO BERNINI e CARLO CANTONI.

§ 1. Introduzione.

Per quanto si riferisce allo studio della dilatazione per effetto del calore del sodio, del potassio e del litio, sono a conoscenza nostra le ricerche di G. De Lucchi ²⁾ sulla dilatazione del Na allo stato solido (da 0° a 91°), quelle di Hagen ³⁾ sulla dilatazione del Na e del K allo stato solido e liquido (da 0° a 168° pel Na e da 0° a 100° pel K), un lavoro di M. Toepler ⁴⁾ sulla dilatazione del Na e K nella fusione, e finalmente un lavoro di A. Thum ⁵⁾ sulla dilatazione del Li solido (da 18° a 180°).

Tale scarsità di ricerche è indubbiamente dovuta alle difficoltà che si incontrano nel sottoporre all'esperienza questi metalli. Per superare queste difficoltà, anche i pochi sperimentatori che si sono occupati dell'argomento, hanno dovuto introdurre delle cause d'errore non sempre note, in seguito alle quali è lecito asserire, che i dati, che si hanno oggidì a questo riguardo, oltre ad essere molto scarsi, sono altresì dei meno sicuri.

Per questo abbiamo creduto opportuno intraprendere lo studio dei coefficienti di dilatazione sia per lo stato solido che per lo stato liquido del Na, del K e del Li, estendendo per ciascuno le ricerche dallo zero fino a 235°.

¹⁾ Estratto dai *Rendiconti Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere*. Vol. XLVII, fasc. 13.

²⁾ *Nuovo Cimento* 1880. *Atti del R. Ist. Veneto*, 5.^a serie, t. IV, 1880.

³⁾ *Ann. der Phys. und Chem.* 1883, t. XL.

⁴⁾ *Ann. der Phys. und Chem.* 1894.

⁵⁾ *Inaug. Diss. Univ. Zürich*. 1906.

Prima di riferire sui risultati ottenuti, ed allo scopo di mettere meglio in rilievo i vantaggi del procedimento da noi seguito nel sottoporre i metalli all'esperienza, riferiamo in breve sui lavori dei precedenti sperimentatori.

§ 2. Esperienze anteriori.

1. *Esperienze di G. De Lucchi.* — Il De Lucchi nota che tutti i liquidi, in cui comunemente viene conservato il sodio, ne alterano più o meno lo strato superficiale, epperiò ritiene di dover scartare il metodo dilatometrico. Usa invece il metodo idrostatico, servendosi del petrolio come liquido; e ad impedire che l'azione del petrolio sul Na abbia, per quanto lenta, a pregiudicare i risultati, determina, prima di ogni singola esperienza a diversa temperatura, il peso assoluto del blocco di Na (circa 18 cm³), cavandolo volta per volta fuori dal bagno e introducendolo, dopo asciugato con carta da filtro e ripulito, in un recipiente di petrolio di noto peso. Ricavata così a diverse temperature la densità del Na rispetto al petrolio, e determinata mediante un dilatometro la densità del petrolio alle stesse temperature, deduce le densità del Na rispetto all'acqua, e quindi la legge della sua dilatazione.

I risultati del De Lucchi ci mostrano che la dilatazione del Na per il calore è notevolissima, e tutt'altro che regolare.

Le cause d'errore però nel procedimento tenuto, sono, anche secondo Hagen ¹⁾, parecchie:

Il sottile strato di ossido, che inevitabilmente si formava ogni volta che si trasportava il blocco dal bagno in cui era stato pesato al bagno caldo in cui se ne determinava la densità, doveva necessariamente dare luogo col calore a delle piccole bollicine, le quali, mentre lasciavano apparire il volume del blocco più grande di quello che non fosse in realtà, impedivano che questo acquistasse presto la temperatura del bagno ²⁾, e quindi davano luogo a delle correnti nel liquido, che dovevano certo pregiudicare il risultato. Pure secondo

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ *Ermann. Pogg. Ann.* 9; p. 557, 1837.

Hagen era da evitarsi l'impiego del petrolio, perchè questo, lasciato a temperature elevate e con grande superficie libera, doveva certamente mutare la proporzione dei suoi componenti, e quindi acquistare densità diversa da quella che, mediante il dilatometro, il De Lucchi aveva determinato per le diverse temperature, e introdotte nei calcoli.

2. *Esperienze di E. Hagen.* — Allo scopo di determinare il coefficiente di dilatazione lineare del Na e del K, l'Hagen ne forma dei fili di circa 40 cm., aspirando il metallo fuso entro tubi di carta, lasciando raffreddare e levando poi l'involucro; fissati quindi due indici sulle estremità dei fili immersi in un bagno di petrolio, osserva mediante un catetometro orizzontale le variazioni di lunghezza nell'intervallo di temperatura da 0° a 50°. Per determinare i coefficienti di dilatazione cubica allo stato solido, impiega dei dilatometri di capacità piuttosto grande, nei quali, per mezzo di un sottile tubo congiunto al bulbo, aspira, insieme a del petrolio, anche una grande quantità di metallo fuso, che poi lascia solidificare; indi chiude alla fiamma il tubo sottile ed eseguisce le determinazioni relative al miscuglio. Finite queste, rompe la punta del tubo, riscalda di nuovo oltre la temperatura di fusione del metallo e mediante pressione fa uscire il petrolio ed il metallo fuso. Determina poi, tenendo lo stesso metodo di riempimento, il coefficiente di dilatazione del dilatometro, ed una volta tanto il coefficiente di dilatazione del petrolio.

Per lo studio della dilatazione allo stato liquido egli deve necessariamente usare altri dilatometri, e conseguentemente ripetere, oltre al loro riempimento, le determinazioni della capacità, del coefficiente di dilatazione, etc. Trova così (vedi tabella 10) che il coefficiente di dilatazione del K nei due stati è alquanto più grande che non quello del Na. I suoi dati relativi al sodio non sono però in accordo con quelli del De Lucchi. Quanto al procedimento di rompere il dilatometro per farne uscire il metallo da studio e determinare dopo il coefficiente di dilatazione dell'apparecchio, oltre all'essere lunghissimo, costituisce indubbiamente una causa di errore, che sarebbe stato bene evitare.

3. *Esperienze di M. Toepler.* — Il Toepler, come dicemmo, si occupa soltanto della variazione di volume nella fusione. Egli stesso dichiara come, più che determinazioni esatte, cerca di fare determinazioni sopra un gran numero di corpi; e non riferisce, ciò che sarebbe stato importante, in qual modo introduceva i metalli alcalini nel suo dilatometro. Egli trova pel Na un valore concorde con quello dell' Hagen (vedi tab. 10); quanto al K, mentre afferma che la dilatazione di questo metallo dai 50° in su non è regolare, suppone tuttavia che l'andamento di detta dilatazione sia fino alla fusione identico a quello nell'intervallo fra la temperatura ambiente ed i 50° , e deduce così un valore, pel quale conviene di non potere assegnare grado alcuno di esattezza.

4. *Esperienze di A. Thum.* — Per lo studio della dilatazione del litio allo stato solido il Thum usa il dilatometro, ma non può adottare lo stesso metodo di riempimento tenuto dall' Hagen, perchè il litio galleggia nell'olio, e perchè, una volta ridotto in gocce liquide, non è più possibile farlo riunire ancora in un unico blocco. Perciò, invece di lasciare unito al bulbo un tubo sottile da cui aspirare il metallo, lascia nel bulbo una larga apertura, per la quale, stando in un bagno d'olio di paraffina, introduce il metallo solido, eppoi chiude con un tappo smerigliato. Che il tappo anche col riscaldamento rimanga nella sua posizione senza pregiudizio per la capacità del dilatometro, egli prova col notare che, ritornando poi a riportare dopo il riscaldamento il dilatometro alla temperatura iniziale, il livello a cui si trovava precedentemente l'olio viene di nuovo raggiunto. V'è però un'altra obbiezione da fare. Esperienze con dilatometri consimili, da noi presi in esame, ci hanno dimostrato che, tutte le volte che il tappo a smeriglio viene levato eppoi rimesso, a meno che il foro non sia di dimensioni molto piccole, la capacità del bulbo viene ad essere sensibilmente modificata.

Ora il diametro del foro del dilatometro usato dal Thum come appare dalla figura che egli riporta, era lunghissimo, ed il Thum deve avere ripetuto tre volte l'operazione suddetta di aprire e chiudere, e cioè, per le determinazioni del coefficiente di dilatazione del recipiente, dell'olio di paraffina e poi

dell'insieme olio e litio; epperò i suoi risultati non possono per questa causa di errore, a cui egli non accenna nemmeno, essere giudicati senza altra conferma molto attendibili ¹⁾.

Passiamo ora a riferire sul nostro lavoro.

§ 3. Descrizione degli apparecchi e procedimento tenuto nelle esperienze.

1. Dilatometro e suo riempimento.

Dopo di avere accuratamente calibrato un tubo di vetro capillare, abbiamo costruito con questo un dilatometro *d* (fig. 1) soffiandovi ad una estremità una bolla di circa 3 cm³. a pareti sottilissime, e saldando all'altra estremità un corto tubo di vetro circa un cm². di sezione (*s*). Quanto al riempimento coi metalli da studiare, si operava come segue: In un tubo di vetro *t* della sezione di circa un cm². si soffiava una bolla *B* di circa 4 cm³.; poi vicino alla bolla si affilava il tubo da una parte, riducendolo in modo che potesse scorrere dentro al tubo capillare del dilatometro. Fatto questo, si introduceva il dilatometro in un recipiente di vetro *V*, ripieno di olio di vasellina, nel cui fondo, sotto apposita capsulina *v* di vetro bucherellata, si trovava il metallo da studio, già liberato accuratamente dall'ossido col portarlo a temperatura di circa 100° sopra la fusione; poscia mediante una pompa pneumatica si riempiva per aspirazione il tubo *t* di olio di vasellina caldo fino al riempimento della bolla *B*; indi, introdottane la parte affilata nel dilatometro, si riempiva questo di olio, agendo

Fig. 1.

¹⁾ A questi lavori si può aggiungere anche una determinazione di densità alla temperatura di ebollizione dell'ossigeno (-190°) fatta dal

per pressione mediante una pompa premente. Dopo ciò, immersa la punta affilata del tubo *t*, contenente ancora un po' d'olio, nel blocco di metallo fuso facendola passare attraverso ad uno dei fori della capsulina *v*, se ne riempiva per aspirazione la bolla *B*; indi, introducendo di nuovo la parte affilata del tubo nel dilatometro, ed agendo per pressione, si sostituiva nel dilatometro all'olio il metallo, fino a quel punto che si riteneva più conveniente. Nel caso del sodio, perchè non avesse a scindersi in goccioline, ma riempisse bene tutto il bulbo, era sufficiente, dato il suo peso specifico maggiore di quello dell'olio, che la estremità del tubo affilato toccasse il fondo del bulbo. Nel caso del potassio, la suddivisione in goccioline, per la piccola differenza fra le densità del metallo e dell'olio alle temperature fra i 100° e 200° gradi, avveniva lo stesso; cosicchè per riempire completamente il bulbo era necessario sospendere l'operazione, ed agitare il dilatometro, con che le gocce si riunivano facilmente in un unico blocco. Nel caso poi del litio, nemmeno questo artificio era sufficiente pel completo riempimento del bulbo, poichè le gocce, come constatò anche il Thum, una volta formate, non si riuniscono più coll'agitazione nemmeno a temperature molto alte. Si ricorse allora all'espedito di capovolgere il dilatometro durante il riempimento; e disponendo le cose così come appare dalla figura 2, e curando che la punta affilata toccasse la parete interna superiore del bulbo, ci fu possibile riempire con un unico blocco di litio il bulbo senza difficoltà.

Si comprende come, mediante il solito tubo affilato, si procedesse poi, sia per lasciare nel tubo capillare del dilatometro quella quantità d'olio che si riteneva più opportuna, sia per vuotare il dilatometro, onde sostituire un metallo all'altro.

È evidente che con questo metodo tutte le cause di errore, a cui si va incontro coi procedimenti tenuti dagli altri

Dewar sul sodio (Chemical News. t. 85, 1903) col metodo idrostatico e usando come liquido l'ossigeno stesso. Dal confronto fra il valore così ricavato a -190° col valore della densità a 17° , il Dewar dedusse il coefficiente di dilatazione medio nell'intervallo da -190° a $+17^{\circ}$.

sperimentatori, sono completamente eliminate; e non si sente nemmeno la necessità di impiegare nelle ricerche una grande

Fig. 2.

Fig. 3.

quantità di sostanza. D'altra parte il metodo è semplicissimo; un solo dilatometro può servire per tutti i metalli, sia per lo studio allo stato solido che allo stato liquido.

2. *Apparecchio di riscaldamento.*

Come apparecchio di riscaldamento si fece uso fino a 157 gradi di una stufa di vetro, della forma che appare dalla fig. 3. Il vapore del liquido che si mette in ebollizione in A,

riveste due volte il tubo T contenente il dilatometro d ed un termometro t ; sale quindi in un apparecchio refrigerante r congiunto alla stufa per ramo c , e ridiscende condensato in A pel tubo d . I liquidi usati per ottenere le diverse temperature furono l'etere solforico, l'acetone, l'alcool etilico, l'acqua distillata, l'alcool amilico e l'essenza di trementina, coi quali ci era possibile mantenere l'interno della stufa rispettivamente alle temperature di 32° , 56° , 78° , 100° , 130° e 157° . I termometri usati furono due Baudin, d'una serie gentilmente prestataci dal Prof. E. Salvioni. Le letture nel dilatometro venivano fatte soltanto dopo dieci minuti almeno, da che il termometro indicava la temperatura voluta. Per le temperature superiori, levato dal resto della stufa il tubo T contenente il dilatometro ed il termometro, lo si immergeva in un bagno di olio di vasellina a doppia parete con agitatore e termoregolatore, e con questo si eseguivano pel Na e per il K due determinazioni, l'una a 200° e l'altra a 235° ; per il litio si eseguivano anche altre due determinazioni, l'una a 178° e l'altra a 182° . Riuscendo difficile il mantenere il termometro e quindi il bagno a queste temperature, si eseguiva una serie di determinazioni a temperature prossime ad esse, eppoi per interpolazione si calcolavano i valori, che si sarebbero ottenuti per la dilatazione alle temperature suddette.

§ 4. Risultati sperimentali.

1. *Determinazione del coefficiente di dilatazione del dilatometro.*

Il coefficiente di dilatazione dell'unico dilatometro, che ci servì in tutte le nostre esperienze, fu determinato con mercurio, poco prima lavato in soluzione di acido solforico e nitrico e distillato nel vuoto, prendendo come sua densità a zero il valore di 13.59545, e come coefficiente di dilatazione

$$\alpha = 0.000181163 + 0.000000011554 t.$$

Data la concordanza dei risultati ottenuti per diversi intervalli di temperatura e qui raccolti nella tabella 1.^a,

TABELLA 1.^a

Intervallo Temperatura	Coefficiente di dilatazione medio del dilatometro fino alla divisione 0
0° — 78°	0.00003953
0° — 130°	0.00003958
0° — 235°	0.00003954

si è introdotto nei calcoli che seguono per qualunque intervallo di temperatura il valore 0.00003955, corrispondente alla media. La capacità del dilatometro a 0° fino alla divisione 0 fu trovata di cm³. 2.950008, e il volume, compreso fra due divisioni, di cm³. 0.000834.

2. *Determinazione del coefficiente di dilatazione dell'olio di vasellina.*

Dell'olio di vasellina si determinò il valore del coefficiente di dilatazione medio per quegli stessi intervalli di temperatura, pei quali si sarebbe in seguito determinato il coefficiente di dilatazione dei metalli.

Poichè per le temperature superiori ai 100°, data la grande dilatazione che l'olio subisce, la colonna graduata del dilatometro non era sufficientemente lunga, si dovette ricorrere al seguente espediente, che fu pure adottato per la stessa circostanza anche nelle esperienze coi metalli: Mediante carta da filtro si estraeva dal serbatoio (s) l'olio eccedente all'ultima divisione; poi si pesava il dilatometro col liquido rimasto; e, conoscendo il peso del dilatometro vuoto e la densità dell'olio a zero, si calcolava il volume a 0° rimasto: quello cioè che, alla temperatura a cui era stato portato precedentemente, aveva raggiunto l'ultima divisione.

La densità dell'olio a zero, determinata col medesimo dilatometro, risultò eguale a 0,8602.

In questi calcoli però, come pure in quelli relativi alla dilatazione dei metalli, si è creduto di tener conto anche di quello strato sottile di olio, che per adesione rimane sempre

a rivestire la parete interna del tubo capillare, e che ne diminuisce conseguentemente il diametro. Di questo non tennero conto i precedenti sperimentatori, ma che ciò debba portare ai risultati una variazione sensibile lo prova il fatto che, mentre il volume fra ciascuna divisione, determinato quando il tubo era pulito, era cm^3 . 0.000834, quando invece nel tubo v'era il sottile velo d'olio risultò di cm^3 . 0.0008085; valore che si introdusse nei nostri calcoli per ricavare i dati della seguente tabella.

TABELLA 2.^a

Intervallo di temperatura	Coefficiente medio dell'olio di vasellina
0° — 32°	0.00079003
0° — 56°	0.00079512
0° — 78°	0.00079895
0° — 100°	0.00080368
0° — 130°	0.00080726
0° — 157°	0.00081048
0° — 182°	0.00081691
0° — 200°	0.00081998
0° — 235°	0.00082214

Crediamo opportuno far notare che, ripetuta l'esperienza per l'intervallo da 0° — 32°, quando l'olio, in seguito al prolungato riscaldamento a temperature elevate, da bianco che era all'inizio, aveva acquistato un colore giallognolo, si trovò pel coefficiente di dilatazione il valore di 0.00079115, molto concordante con quello della tabella 2.^a relativo allo stesso intervallo di temperatura; e inoltre facciamo notare che, ripetuta per tale condizione anche la determinazione della densità a 0°, si ricavò il valore di 0.8613, pure molto concordante col precedente. Riteniamo perciò che i risultati relativi alla dilata-

zione dei metalli non vengano sensibilmente pregiudicati dalle piccole variazioni della dilatazione e della densità dell'olio, che accompagnano l'alterazione di questo, accusata dal suo cambiamento di colore, e dovuta al prolungato riscaldamento a temperatura elevata.

3. *Determinazione del coefficiente di dilatazione dei metalli.*

a) Dopo di aver riempito il dilatometro con metallo ed olio nel modo descritto al § 3, lo si portava a zero gradi, poscia si levava mediante il tubo affilato tanto olio fino a che il livello di questo scendesse fino alla divisione zero. Pesato poscia il dilatometro contenente la mescolanza e sottratto il peso del dilatometro vuoto (con le pareti del tubo aventi un sottile velo di olio), si otteneva il peso P della mescolanza, col quale, conoscendo la densità a zero dell'olio e dei metalli, si poteva ricavarne i volumi relativi. Infatti, se con V si indica il volume già noto del bulbo fino alla divisione zero, con v il volume del metallo e con d e d^0 le note densità a zero dell'olio e del metallo, si può scrivere la relazione

$$P = (V - v)d + vd^0,$$

da cui si ricava v , e conseguentemente si viene a conoscere $(V \cdot v)$.

b) **Sodio.**

Il sodio da noi sottoposto allo studio ci venne fornito circa quattro anni fa dalla Ditta Merck di Darmstadt, ed ha una temperatura di fusione di 97.6° .

La quantità contenuta nel dilatometro a zero gradi, calcolata prendendo per densità a zero il valore 0.9725 ¹⁾ era di cm^3 . 2.628501, ed il volume dell'olio cm^3 . 0.321507.

Dalla dilatazione osservata su questo miscuglio, dedotta la parte relativa all'olio di vasellina, ed eseguita la correzione per la dilatazione del recipiente, si è calcolato quale dilatazione si sarebbe avuta nel caso che il volume a zero del metallo fosse stato di 1 cm^3 , e si sono raccolti i valori, così dedotti per le diverse temperature, sotto v nella seguente tabella 3.^a:

¹⁾ Hagen. *Ann. d. Phys.* (3), 19, p. 436, 1883.

TABELLA 3.^a (Na).

Temperature	v	Δ
32°	0.006037	— 0.000060
56°	0.011105	+ 0.000058
78°	0.015612	— 0.000025
97°,6 { τ solido	0.020391	calcolati
97°,6 { τ liquido	0.041414	
100°	0.041535	+ 0.000041
130°	0.050738	+ 0.000069
157°	0.057871	+ 0.000040
200°	0.070105	— 0.000045
235°	0.081253	— 0.000064

Trasportando poi questi valori sopra un sistema di assi coordinati (Fig. 4), in cui le ascisse rappresentano le temperature e le ordinate i volumi, si è ottenuto la curva A, il cui tratto verticale starebbe a rappresentare l'aumento di volume durante la fusione, nell'ipotesi che l'andamento della dilatazione sia pressochè regolare anche in prossimità della temperatura τ di fusione.

Dalle due serie di valori prima e dopo la temperatura di fusione si è potuto dedurre che l'andamento del fenomeno, sia per lo stato solido che per lo stato liquido, è rappresentato abbastanza bene da un'equazione di 2.^o grado in t , dove i coefficienti di t e t^2 hanno rispettivamente i valori α e β raccolti nella tabella 4.^a

TABELLA 4.^a

Intervallo di temperatura	α	β
Stato solido 0° — 78°	0.0001816	0.00000028
Stato liquido 100° — 235°	0.0002599	0.000000286

Ed infatti le differenze Δ della tabella 3.^a, fra i valori di v trovati con l'esperienza e quelli calcolati con questi dati, rientrano nell'ordine di grandezza degli errori di osservazione, e sono ora in un senso ed ora nell'altro.

Dal rapporto fra i due valori di v relativi alla temperatura di fusione nei due stati, calcolati nella ipotesi della regolarità dell'andamento del fenomeno anche per le temperature prossime a quella di fusione, si dedurrebbe che l'aumento del volume del sodio per la fusione è del 2.031 %.

c) **Potassio.**

Anche il potassio venne fornito quattro anni fa dalla Ditta Merck di Darmstadt, ed il suo punto di fusione era di 62.04°. La quantità contenuta a zero gradi nel dilatometro, calcolata prendendo per densità a zero il valore 0.8642 ¹⁾, era di cm³. 2.659855; quella dell'olio di vasellina cm³. 0.290153.

Nella seguente tabella 5.^a sotto v sono indicati gli aumenti di volume, che avrebbe assunto alle diverse temperature 1 cm³. di potassio a zero.

TABELLA 5.^a (K).

Temperature	v	Δ
18°	0.003913	+ 0.000062
32°	0.006903	— 0.000015
56°	0.012348	+ 0.000035
62°,04 { τ solido	0.013691	} calcolati
62°,04 { τ liquido	0.038324	
78°	0.042753	— 0.000081
100°	0.049310	+ 0.000101
130°	0.058335	+ 0.000073
157°	0.066684	— 0.000054
200°	0.080964	+ 0.000072
235°	0.093014	+ 0.000005

¹ Hagen. *Ann. d. Phys. u. Ch.* 1883,

Fig. 4.

Con questi si è costruita la curva B della figura 4.^a, la quale curva, nei due tratti prima e dopo la temperatura di fusione è rappresentata abbastanza bene da un'equazione di 2.^o grado in t , quando i coefficienti α e β assumano rispettivamente i valori indicati nella seguente tabella 6.^a

TABELLA 6.^a

Intervallo di temperatura		α	β
Stato solido	0° — 56°	0.0002112	0.000000155
Stato liquido	78° — 235°	0.0002681	0.00000021

Le differenze Δ fra i valori di v e quelli calcolati sono relativamente piccole, ed ora in un senso ed ora in un altro.

Dal rapporto dei valori di v relativi alla temperatura di fusione nei due stati, e calcolati in base alla solita ipotesi dell'andamento regolare della dilatazione anche vicinissimo alla temperatura di fusione, si ricaverebbe che l'aumento di volume del potassio per la fusione è del 2.44%.

d)

Litio.

Il litio, di recente acquistato dalla Ditta Merck, fondeva a 180°,1 ¹). La quantità contenuta nel dilatometro, prendendo

¹) La temperatura di fusione stabilita da Georg. W. A. Kahlbaum (*Zeit. für Anorg. Chem.* B. 23, s. 220) per il litio preparato col metodo indicato dal Guntz (*Elektrochemie*, Ottobre 1896) e fornito anzi dal Guntz stesso, sarebbe 186°; molto superiore dunque a quella da noi riscontrata pel nostro litio, che è già, benché di poco, superiore a quella stabilita precedentemente dal Bunsen e da A. Thum (180°) (vedi tabelle di Landolt).

Poichè, come è noto, le impurità contribuiscono ad abbassare la temperatura di fusione, si potrebbe dubitare che il nostro litio ne contenesse, rispetto a quello preparato dal Guntz col suo metodo, in grande quantità; e che i nostri risultati avessero perciò un valore molto relativo per non dire nullo. Senonchè, esaminando il metodo tenuto dal Kahlbaum per la determinazione del punto di fusione del Li, si intravede facilmente la poca attendibilità del suo risultato. D'altra parte determinazioni di punto

per densità a zero il valore 0.594, era di cm^3 . 2.595566, e quella dell'olio di vasellina di cm^3 . 0.354442. I risultati di esperienza, calcolati nel solito modo, sono raccolti sotto v nella seguente tabella:

TABELLA 7.^a (Li).

Temperature	v	Δ
18°	0.002883	+ 0.000091
32°	0.004980	— 0.000026
56°	0.008892	+ 0.000008
78°	0.012477	— 0.000085
100°	0.016209	— 0.000061
130°	0.021478	— 0.000021
157°	0.026439	+ 0.000072
178°	0.030262	+ 0.000025
180°, 1 $\left\{ \begin{array}{l} \tau \text{ solido} \\ \tau \text{ liquido} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 0.030554 \\ 0.046116 \end{array} \right\} \text{ calcolati}$	
182°	0.046528	0.000000
200°	0.049838	— 0.000025
235°	0.056568	+ 0.000030

e la curva C (fig. 4) ad essi relativa è pure rappresentabile con la nota equazione, quando α e β assumano i valori indicati nella seguente tabella:

di fusione che abbiamo eseguite sopra campioni, gentilmente a noi pure forniti dal Prof. Guntz, non ci hanno mai dato valore superiore a 180°: mentre lo stesso Prof. Guntz, con lettere del Dicembre 1913 e Marzo 1914, ebbe a giudicare poco precisa la determinazione del Kahlbaum, e ad ammettere, come il valore più attendibile del punto di fusione del litio puro, quello da noi riscontrato.

TABELLA 8.^a

Intervallo di temperatura	α	β
stato solido 0° — 178°	0.0001535	0.000000092
stato liquido 182° — 235	0.0001743	0.000000106

come lo provano le differenze Δ (tabella 7.^a) fra i valori v e quelli calcolati con questi dati.

L'aumento di volume nella fusione, dedotto nel solito modo, risulta pel litio di 1.51 %.

§ 4.^o Conclusioni.

Dall' esame della tabella 9.^a, in cui raccogliamo i nostri risultati

TABELLA 9.^a

Sostanza	Intervallo di temperatura	α	β	Aumento di volume nella fusione	Punto di fusione
Na {	solido 0° — 78°	0.0001816	0.000000280	2.031%	97°.6
liquid	100° — 235°	0.0002599	0.000000286		
K {	solido 0° — 56°	0.0002112	0.000000155	2.44%	62°.04
liquid	78° — 235°	0.0002681	0.000000210		
L {	solido 0° — 178°	0.0001535	0.000000092	1.51%	180°.1
liquid	182° — 235°	0.0001743	0.000000106		

e dal confronto con quelli degli altri sperimentatori, pure qui raccolti nella seguente tabella 10.^a

TABELLA 10.^a

Sostanza	Intervalli di temperatura	α	β	Variazione di volume nella fusione	Sperimentatori
Na	stato sol. 0° — 90°	0.000239601	—	—	De Lucchi
	stato sol. 0° — 95°	0.000203950	0.0000002423	2.6%	Hagen
	stato liq. 101° — 168°	0.0002781	—		
	—	—	—	2.5%	Toepler
K	stato sol. (—190°) — 17°	0.0001866	—	—	Dewar
	stato sol. 0° — 50°	0.00023935	0.00000020925	2.5%	Hagen
	stato liq. 70° — 110°	0.0002991	—		
	—	—	—	2.5%?	Toepler
Li	stato sol. 0° — 100°	0.000180	—	1.653%	Thum

possiamo giungere alle seguenti conclusioni:

a) I valori da noi ricavati pei coefficienti di dilatazione, sia per lo stato solido che lo stato liquido, sono sensibilmente minori di quelli ricavati dagli altri sperimentatori.

b) Per tutti e tre i metalli si devono ritenere soddisfatte le note relazioni stabilite dal Mayer ¹⁾, dal Carnelley ²⁾ e dal Wiebe ³⁾, e cioè: il coefficiente di dilatazione è tanto più grande quanto più grande è il peso atomico, quanto più bassa è la temperatura di fusione, e quanto più piccolo è il calore specifico ⁴⁾.

¹⁾ L. Mayer. *Mod. Theor. d. Chem.* p. 152, 1880, IV edizione.

²⁾ Carnelley. *Chem. Ber.* 12, p. 440, 1879. *Phil. Mag.* (5), 8, p. 305, 1879.

³⁾ Wiebe. *Chem. Ber.* 12, p. 788, 1879.

⁴⁾ Nel 1879 il Pictet (C. R. 88), partendo da certe sue considerazioni teoriche, e valendosi dei risultati ottenuti da diversi sperimentatori su un gran numero di metalli, aveva stabilito la relazione

$$\alpha = K T^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{\text{densità}}{\text{peso atomico}}},$$

c) Gli aumenti di volume nella fusione sono pur essi, per tutti e tre i metalli, sensibilmente minori di quelli ricavati dagli altri sperimentatori.

d) Essi risultano tanto più piccoli quanto più elevata è la temperatura di fusione.

Nota. — Del presente lavoro spettano al Bernini, oltre al procedimento e alla relazione, i dati sul K e sul Li; sono state eseguite invece dal Cantoni le determinazioni pel Na.

Appendice.

Avevamo già pronto per le stampe questo nostro lavoro, quando siamo venuti a conoscenza di una memoria di L. Hackspill (*Ann. d. Chem. u. Phys.* 1913, 28), in cui, fra l'altro, sono riferiti dei risultati di nuove determinazioni sulla dilatazione pel calore del Na e del K.

Per introdurre i metalli nel dilatometro, l'Hackspill agisce per distillazione nel vuoto; e, mentre per le misure allo stato liquido i dilatometri vengono riempiti anche per qualche tratto della colonna capillare graduata, per le determinazioni allo stato solido il metallo riempie incompletamente il bulbo, e sul metallo viene sovrapposto un liquido inattivo di noto coefficiente di dilatazione, fino a raggiungere la parte graduata.

Questo sistema elimina in buona parte le cause di errore accusate per gli altri metodi; tuttavia esso è ben lungi dal presentare la semplicità di quello da noi descritto, senza d'altra parte averne vantaggio di sorta.

Riportiamo nella tabella 11.^a che segue i risultati dell'Hackspill:

in cui A e T rappresentano rispettivamente il coefficiente di dilatazione cubica e la temperatura assoluta di fusione, e K sarebbe una costante uguale a circa 3,5.

Secondo questa relazione il valore del coefficiente di dilatazione dei tre metalli alcalini dovrebbe crescere dal potassio al litio. I risultati d'esperienza mostrano invece tutto il contrario; ossia il coefficiente minore appare quello del litio, a cui segue quello del sodio, poi quello del potassio. Tali valori dei coefficienti, sostituiti nella formula del Pictet, farebbero acquistare a K, invece che il valore 3,5, rispettivamente pel litio, sodio, e potassio i valori 4, 5 e 6 circa.

TABELLA 11.^a

Sostanza	Intervallo di temperatura	α	Variazione di volume nella fusione
Na { solido	0 — 80	0,000216	1,50 %
Na { liquido	100 — 180	0,000274	
K { solido	0 — 58	0,000250	2,42 %
K { liquido	70 — 150	0,000283	

Confrontati con quelli della tabella 9.^a, i valori dei coefficienti di dilatazione si mostrano alquanto superiori ai nostri, senza che si possano dire in disaccordo. Non altrettanto si può concludere per gli aumenti di volume nella fusione: mentre si trova una coincidenza quasi perfetta pel K, nel caso del Na il valore è di $\frac{1}{2}$ circa inferiore al nostro. Fu per ciò che, prima di pubblicare il nostro lavoro, ci siamo creduti in dovere di ripetere insieme ancora una volta le esperienze sul Na. Anche dopo questo controllo non riteniamo però di modificare il nostro dato (che è già di molto inferiore a quello dei precedenti sperimentatori). In ogni caso si tratterebbe di una variazione di qualche unità sulla seconda cifra decimale, ma come aumento, non come diminuzione.

Non sapremmo indicare la ragione di una così grande divergenza. Solo crediamo far rilevare che, mentre il nostro sodio fonde a 97.6°, quello studiato dall' Hachspill fonde a 96.5°; ed è noto che le impurità abbassano il punto di fusione.

Dall' Istituto Tecnico di Pavia.