SUI CRISTALLI LIQUIDI DEL LEHMANN.

Nota del Dott. A. AMERIO.

(Da una comunicazione fatta al Congresso di Fisica tenuto in Bologna nel Settembre 1901).

I. — *Varie ipotesi sui cristalli liquidi del Lehmann.*

Il Lehmann ¹⁾ nel 1890, dallo studio di alcuni composti organici preparati dal Reinitzer (benzoato e acetato di colesterile) e dal Gattermann (p. azossianisolo, p. azossifenetolo e un affine) i quali hanno la proprietà di fondere in un liquido che rimane torbido fino a una temperatura notevolmente superiore al punto di fusione, giunse alla conclusione che essi nell'intervallo nel quale rimangono torbidi, per quanto liquidi, siano dotati di struttura cristallina.

Base della deduzione è il comportamento ottico che essi hanno in tale stato, cioè la loro doppia rifrazione e il loro dicroismo, che il Lehmann esamina minutamente anche in una memoria recente ²⁾.

Il Quincke, nel 1894 ³⁾, osservava che la doppia rifrazione potrebbe essere dovuta alla formazione di minutissimi cristalli solidi, avviluppati a gruppi in una pellicola di liquido non miscibile col liquido rimanente; in causa della tensione superficiale e delle reciproche azioni, essi assumerebbero orientazioni determinate, in modo da costituire una riunione regolare di cristalli.

Il Tammann invece, recentemente ⁴⁾, sostiene che la luce si ristabilisca tra i nicol incrociati perchè non si ha un liquido

1) O. Lehmann. Ueber fließende Krystalle. Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 4, p. 462, 1889. Vol. 5, p. 427, 1890.

Annalen der Physik. und Chemie. Ueber tropfbar flüssige Krystalle, vol. 40, p. 401 e vol. 41, p. 525; 1890 ecc.

2) O. Lehmann. Structur, system und Magnetisches Verhalten flüssiger Krystalle. Ann. d. Phys. u. Chem., vol. 2, p. 649, 1900.

3) G. Quincke. Ueber freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen... Ann. d. Phys. u. Chem. vol. 53, p. 533, 1894.

4) Tammann. Ann. d. Phys., vol. 4, 1901, p. 524.

solo, ma un'emulsione di due, e che l'esistenza di direzioni di estinzione e del dicroismo, si debba a cristallini solidi aderenti ai vetrini del microscopio.

Si tratta dunque di studiare anzitutto se la doppia rifrazione presentata da queste sostanze sia effettivamente dovuta al liquido torbido, e poi, in caso affermativo, se la loro conseguente anisotropia sia sufficiente per farli chiamare cristalli.

II. — Sostanze esaminate.

Avendomi il Professore Ròiti dato l'incarico di studiare la questione col Dott. Mario Betti, questi preparò dal p. nitrofenetolo puriss. di Kahlbaum i due seguenti composti:

p. azossifenetolo

p. azofenetolo

allo stato di grande purezza; ma per varie circostanze la sua collaborazione dovette arrestarsi a questo punto.

Con molto piacere compio il dovere di ringraziarlo vivamente.

Il primo di tali composti fu già studiato dal Lehmann e da altri. Il Lehmann trovò che fonde a 134° e che diventa chiaro a 165° ; George Hulett ¹⁾ dà per questi due punti rispettivamente $138^\circ.5$ e 168° ; io trovo $138^\circ.3$ e 167° .

Il secondo, cioè il p. azofenetolo, non era ancor stato studiato, e poichè presenta lo stesso comportamento del p. azossifenetolo, la serie di queste sostanze interessanti si è arricchita di una.

1) George Hulett. Zeitschr. f. Phys. Chem., vol. 28, p. 629.

Chiamerò sempre punto di trasformazione la temperatura alla quale il liquido torbido diventa chiaro, o inversamente.

III. — *P. azofenetolo. Osservazioni al microscopio.*

Nelle condizioni ordinarie, cristallizzato da soluzioni in benzina, il p. azofenetolo è in laminette piane, sottili, gialle come il bicromato di potassio.

Fonde a 149° in liquido torbido che diventa chiaro a 160°.

I suoi cristalli che sono fortemente birefrangenti sono pure dicroici: esaminati a luce polarizzata rettilineamente sono di color giallo intenso per una data direzione del piano di polarizzazione, verde chiarissimo per la direzione normale.

Scaldandone alcuni mentre si trovano al microscopio polarizzatore tra porta e coprioggetti, fondono in un liquido che ristabilisce intensamente la luce tra nicol incrociati, e presenta lo stesso dicroismo del solido, fino alla temperatura di trasformazione, passata la quale è perfettamente monorifrangente.

Lasciando raffreddare lentamente, incominciano, al punto di trasformazione, a separarsi piccolissime gocce brillanti (tra nicol incrociati), le quali aumentano di numero e si riuniscono dando origine a una superficie variamente colorata, solcata da linee oscure.

Il Lehmann per esaminare le goccioline separatamente mescola una piccola quantità di sostanza con zucchero o colofonia; allorchè tutto è fuso e si fa l'esame sia a luce naturale che a luce polarizzata, si vedono le goccioline birifrangenti presentarsi sotto diversi aspetti, dall'esame dei quali il Lehmann deduce che in esse le particelle sono disposte e orientate simmetricamente intorno ad un asse, in tanti cerchi concentrici; tra nicol incrociati possono presentare a luce *parallela* la croce nera e gli anelli colorati molto simili a quelli che si vedono colle lamine di un cristallo uniassico tagliate perpendicolarmente all'asse ed esaminate a luce convergente.

Questo modo di osservazione è molto comodo ed utile, ma si presta alla surriferita critica del Quincke, che alla superficie di separazione tra i due liquidi si formi una pellicola di

sostanza liquida non miscibile con essi, nell'interno della quale siano regolarmente orientati dei cristalli minutissimi. Però si può modificare convenientemente, eliminando senz'altro il liquido inerte. Basta perciò disseminare il porta oggetti di minutissimi cristalli di p. azofenetolo, ognuno dei quali dà origine a una gocciolina che si presenta nel modo descritto.

L'osservazione può esser fatta con ingrandimenti molto modesti, da 40 a 100 diametri, e riesce assai evidente, specialmente per gli anelli colorati, la croce e i loro particolari.

Mediante il microscopio polarizzatore si può fare la seguente esperienza contraria all'opinione del Tammann, dell'esistenza dei due liquidi e dei cristallini aderenti ai vetri, e favorevole invece a quanto dice il Lehmann ¹⁾, cioè che il ritardo tra i due raggi è proporzionale allo spessore del liquido attraversato.

Disteso il preparato in grande superficie continua, sotto un coprioggetti molto sottile, tra nicol incrociati, e portatolo allo stato di liquido birifrangente, si comprima verso il centro del campo, con una punta convenientemente scaldata, il coprioggetti, in modo che, curvandosi, vada a toccare in un punto l'altro vetro. Lo spessore della sostanza compresa tra i vetri andrà aumentando gradatamente in tutte le direzioni a partire dal punto di contatto, e si osserverà in questo, il campo oscuro per mancanza di liquido birifrangente; tutto intorno bianco, e poi giallo, ecc., insomma si vedranno i colori d'interferenza del primo e del secondo ordine, corrispondenti a ritardi via via crescenti, col crescere dello spessore del liquido.

Riferirò presto un'altra osservazione, contraria a entrambe le ipotesi del Tammann e del Quincke.

IV. — *Proiezione dei fenomeni ottici presentati da queste sostanze.*

Ho avuto occasione di mostrare a un numeroso uditorio i fenomeni ottici presentati da questi liquidi e mi sono servito a tal fine di un microscopio solare che munivo dei nicol e di altri accessori formando una disposizione che credo opportuno descrivere succintamente.

1) O. Lehmann. Flüssige Krystalle, Ann. d. Phys., vol. 5, 1901, p. 237.

I raggi di una lampada ad arco venivano resi convergenti da un sistema di lenti collettrici, quindi traversavano una vaschetta di vetro a facce piane e parallele, contenente una soluzione di cloruro ferroso che aveva l'ufficio di assorbire i raggi ultrarossi.

I raggi adunque convergevano formando una piccola immagine della sorgente nel piano focale di una lente a corto fuoco che li rendeva presso a poco paralleli. Traversavano poi consecutivamente: il nicol polarizzatore, il preparato, l'obbiettivo, il nicol analizzatore, e formavano l'immagine ingrandita su uno schermo di carta posto a 3 m. circa di distanza. Per il riscaldamento del preparato serviva una striscia di rame di 2 mm. di spessore che aveva un foro nel mezzo per il passaggio della luce e che alle estremità si allargava in due alette.

Essa stava colla sua parte di mezzo accosto al vetrino porta oggetti posto verticalmente, e in vicinanza degli estremi era torta in guisa che le alette venissero orizzontali e si potessero comodamente scaldare con una fiamma sottoposta.

La striscia era per la sua parte di mezzo serrata tra le piastre metalliche del microscopio dalla forza di una molla, ed era fasciata da più strati di cartone di amianto i quali impedivano che queste piastre e conseguentemente le lenti si scaldassero troppo e tenevano a posto il preparato.

Questa disposizione serve benissimo per mostrare, usando un sol nicol, il dicroismo, usando tutti e due i nicol la doppia rifrazione e la variazione dei colori di interferenza collo spessore.

V. — *Misure calorimetriche.*

Apparecchio, metodo, curve di raffreddamento.

Mi sono proposto di studiare mediante le curve di raffreddamento e di riscaldamento delle due sostanze che avevo a mia disposizione, il loro contegno termico, i loro calori specifici, di trasformazione e di fusione.

Siccome avevo pochi grammi di ognuna delle due sostanze, ho dovuto ricorrere a degli artifizi per rallentare i raffredda-

menti e i riscaldamenti in modo da poterli seguire con sufficiente precisione.

A questo fine mi sono costruito due apparecchi di vetro del tutto simili al calorimetro a ghiaccio del Bunsen (v. fig. 1). Tra le due pareti facevo il vuoto per quanto mi permetteva una macchina di Carré. Il più piccolo di questi calorimetri che è quello che ho adoprato comunemente, aveva il tubo A di vetro sottilissimo, argentato esternamente per un'altezza alquanto maggiore di quella che raggiungeva la sostanza raccoltavi dentro.

La fig. 1 lo rappresenta a $\frac{1}{5}$ del vero.

Fig. 1.

T è un termometro di Geissler diviso in mezzi gradi da -20° a $+360^{\circ}$, del quale avevo verificato, e trovato senza errori sensibili lo zero e il cento.

Per eseguire un'esperienza procedeva nel modo seguente.

Ponevo nel tubo A, pulito con grande cura una quantità pesata di sostanza, la facevo fondere e vi immergevo il termometro T tenuto a posto da un tappo B e da un anellino C di sughero. Scaldavo il tutto lentamente in una stufa ad aria fino a 190° , indi lo mettevo rapidamente in un'altra stufa a doppie pareti, mante-

nuta a 100° da un'abbondante circolazione di vapor d'acqua bollente. Con un cannocchiale seguivo l'andamento della temperatura, mentre un aiuto mi dava il tempo ogni quarto di minuto, mediante un contasecondi e segnava i numeri che io dettavo.

Per le esperienze di riscaldamento ponevo l'apparecchio in un recipiente a doppie pareti tra le quali bolliva dell'anilina il cui vapore condensato ricadeva nel liquido.

Nella tavola sono riportate le curve di raffreddamento del p. azofenetolo (I e II) del p. azossifenetolo (III) e di riscaldamento della prima sostanza (IV). Le ascisse sono proporzionali ai tempi; le ordinate rappresentano le temperature.

Le curve I e II dimostrano, colle inflessioni che presentano tra 160° e 158° , che nel punto di trasformazione del p. azofenetolo che si raffredda c'è uno sviluppo di calore.

I, II, IV. p. azofenetolo
 III, p. arrossifenetolo

L'esperienza della I fu fatta in condizioni di grande quiete, perciò fu ottenuta una soprafusione notevolissima, di quasi 12° , tale che la temperatura non ha più potuto risalire colla solidificazione al punto di fusione; nella II manca la soprafusione, l'esperienza relativa fu fatta coll'apparecchio più grande quando non c'era ancora stato fatto il vuoto. La IV indica che nel passaggio inverso avviene un assorbimento di calore nello stesso punto nel quale si aveva uno sviluppo.

La III indica che il p. azossifenetolo si comporta come il p. azofenetolo; solo i due punti di fusione e di trasformazione sono alquanto più discosti.

Tutte queste curve indicano dunque che nel punto di trasformazione da liquido torbido a chiaro, c'è un assorbimento di calore corrispondente al cambiamento di stato.

Dal confronto delle I, II, IV, si vede che mentre è manifesta la soprafusione, il punto di trasformazione è costante. Lo stesso risulta da altre esperienze delle quali per brevità non riporto le curve.

Ora, il liquido chiaro si trova certo in condizioni buone perchè si presenti la soprafusione di quelle particelle solide che dovrebbero separarsi da esso e dare origine, secondo le ipotesi del Quincke e del Tammann, alla torbidità, alla doppia rifrazione, ecc., e per contro il liquido così reso torbido si troverebbe nelle peggiori condizioni, perchè queste particelle solide in sospensione sono una parte costituente dei cristalli che si formano colla solidificazione.

Dunque anche l'esame delle curve di raffreddamento è molto più favorevole all'ipotesi del Lehmann, cioè che la doppia rifrazione sia una proprietà di questi liquidi anormali, che a quelle del Quincke e del Tammann.

VI. — *Calori specifici.*

Potendo essere utile per uno studio ulteriore di queste sostanze interessanti, la conoscenza dei loro calori specifici, di trasformazione e di fusione, mi sono servito di queste curve per determinarli.

A tal fine sarebbe necessario conoscere la capacità termica di quella parte dell'apparecchio che è soggetta al raffredda-

mento e al riscaldamento, perchè allora si potrebbe fare il confronto diretto tra i riscaldamenti e i raffreddamenti della sostanza che si studia, e di un'altra della quale si conosca bene il calore specifico alle varie temperature.

Supposto che C , C_1 , γ siano rispettivamente le capacità termiche della sostanza che si esamina, della sostanza campione, dell'apparecchio; t e t_1 le rispettive durate di raffreddamento tra due temperature T_0 e T , si ha

$$(1) \quad \frac{C + \gamma}{C_1 + \gamma} = \frac{t}{t_1}$$

nell'ipotesi che il raffreddamento segua la legge di Newton.

Poichè nel caso mio γ non è affatto calcolabile, ho dovuto ricorrere a un'altra sostanza di paragone, di capacità termica C_2 , per cui

$$(2) \quad \frac{C + \gamma}{C_2 + \gamma} = \frac{t}{t_2}$$

dalle quali risulta

$$(3) \quad C = \frac{C_1(t_2 - t) - C_2(t_1 - t)}{t_2 - t_1}.$$

Per prima sostanza di confronto scelsi il mercurio puro, calcolando C_1 in base ai calori specifici determinati dal Professor A. Naccari e da J. Milthaler ¹⁾; per seconda scelsi dapprima un petrolio pesante, e in seguito della paraffina fusa.

Di queste due sostanze studiai i calori specifici tra 170° e 130° con lo stesso metodo, servendomi di un crogiolino di platino pel quale potevo calcolare con precisione più che sufficiente il termine corrispondente a γ . Nel crogiolino ponevo successivamente il mercurio e la sostanza che studiavo e ne seguivo i raffreddamenti e i riscaldamenti tenendoli negli stessi ambienti già descritti. Così potevo calcolare C_2 .

Poichè le misure più soddisfacenti vennero fatte colla paraffina, essendo il petrolio troppo volatile, riferirò solo i risultati ottenuti con essa.

1) Landolt u. Börnstein. Phys. Chem. Tabellon.

Per ogni sostanza: mercurio, paraffina, p. azofenetolo, p. azossifenetolo ho eseguito, coll' apparecchio di vetro avente il tubo interno inargentato, tre esperienze di raffreddamento e una di riscaldamento; delle prime tre, che riuscirono sempre concordanti, ho fatto la media, in base alla quale ho calcolato i tempi t , t_1 , t_2 e quindi C mediante la (3).

Il metodo, semplice per l'attuazione pratica, è molto laborioso per i calcoli di C ; però secondo quanto dimostrò Régnault ¹⁾ i risultati sono abbastanza attendibili precisamente quando si tratta di liquidi, e inoltre le formole (1), (2), (3) sono applicabili perchè la differenza di temperatura massima tra apparecchio e ambiente della quale ho tenuto conto nei calcoli è di 75°, e Delaroche ²⁾ ha dimostrato che fino a questa differenza di temperatura la legge di Newton vale con buona approssimazione.

VII. — *Calori specifici.*

In questo modo ho ottenuto per i calori specifici del p. azofenetolo

0,46	allo stato liquido chiaro, a 170°
0,49	» » torbido, a 150°
0,39	» solido, a 132°,

e per il p. azossifenetolo

0,47	allo stato liquido chiaro, a 170°
0,51	» » torbido, a 154°,

e non potei calcolarne il calore specifico allo stato solido, perchè, come si vede dalla curva III, la solidificazione non era anche avvenuta completamente a 130° del termometro.

Rudolf Schenk ³⁾ trova che anche il calore specifico del p. azossianisolo allo stato di liquido chiaro è minore che allo stato torbido, come le due sostanze da me esaminate, per quanto la temperatura del primo stato sia più elevata che quella del secondo.

1) V. Régnault. *Annales de Chimie et de Physique*, 1843, vol. 9.

2) V. Jamin. *Cours de Physique*, II.

3) *Ztschrf. f. Phys. Chem.*, vol. 28, p. 280.

Potrebbe dunque trattarsi di una proprietà comune a queste sostanze, oppure si potrebbe anche supporre che la trasformazione non sia completa nel punto in cui la curva si inflette, ma seguiti a temperature inferiori, sviluppando una quantità corrispondente di calore.

Veramente l'esame al microscopio indica che la trasformazione è repentina e anche l'esame delle curve è favorevole a quest'opinione. Ma ciò non basta per risolvere questo dubbio. Parrebbe che dovrebbe servire l'esame della formola

$$(4) \quad \frac{dq}{dt} = c_1 - c_2$$

che è valida per il punto di fusione, applicata al punto di trasformazione ponendovi per q il calore di trasformazione, per c_1 e c_2 rispettivamente i calori specifici allo stato di liquido chiaro e di liquido torbido, essendo t la temperatura di trasformazione. Da essa si vede che q deve decrescere al crescere di t . D'altra parte le esperienze di R. Schenk e di G. Hulett dimostrano che conformemente alla formola di Thomson-Clausius, essendoci nel passaggio da liquido torbido a chiaro un brusco aumento di volume, la temperatura di trasformazione si eleva aumentando la pressione. Ne segue che aumentando la pressione dovrebbe diminuire il calore di trasformazione.

Invece G. Hulett, determinando a varie pressioni, l'abbassamento molecolare Δ del punto di trasformazione, che si ottiene sciogliendo in una di queste sostanze del timolo, e applicando la formola di Van 't Hoff

$$(5) \quad \Delta = 0,02 \frac{\Theta^2}{q}$$

dove Θ è la temperatura assoluta di trasformazione, trova che q cresce leggermente col crescere di Θ come se si avesse $c_1 > c_2$, pel p. azossianisolo; decresce pel p. azossifenetolo.

Ma bisognerebbe dimostrare che le formole (4) e (5), sono applicabili a questo punto, il che non è, come è dimostrato da questi risultati contraddittori, e come si vedrà, almeno per la formola (5).

VIII. — *Calori di trasformazione e di fusione.*
Formole non applicabili al punto di trasformazione.

Per calcolare i calori di trasformazione e di fusione sono stati seguiti dai vari autori diversi metodi.

Dalle curve di raffreddamento si deducono generalmente in questo modo.

Si calcola la quantità di calore ceduta dall'apparecchio durante la trasformazione mediante la formola

$$(6) \quad \Delta Q = h T \Delta t$$

dove h è il coefficiente di trasmissione esterna; T l'eccesso della sua temperatura sull'ambiente, Δt l'intervallo di tempo. Il coefficiente h deve determinarsi mediante i raffreddamenti delle due sostanze campione, applicando la formola

$$h = \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} \log_e \frac{T_0}{T}$$

dove C_1 , C_2 , t_1 , t_2 , sono rispettivamente le capacità termiche del mercurio e della paraffina, e i tempi che impiega l'apparecchio a raffreddarsi nei due casi da T_0 a T ; quindi questo metodo consiste nel confrontare la quantità incognita con quantità note di calore.

Ma si può anche seguire quest'altro che è una modificazione di quello di Erman ¹⁾.

Suppongo che la sostanza si raffreddi secondo la curva AB (fig. 2) e che arrivata al punto di trasformazione non faccia altro che cambiare di calore specifico, e prosegua lungo la BF, la quale altro non è che la CD spostata del tempo BC; e suppongo pure, in via di approssimazione, che la linea rappresentante il raffreddamento sia la ABCD. Nel punto C l'apparecchio, che ammetto abbia la stessa capacità termica che in F, possiede in più che in F una quantità di calore

$$Q = (C + \gamma) (T_0 - T_2).$$

1) Erman. Pogg. Ann. vol. 20, 1880, p. 282.

Questo non è ancora tutto il calore di trasformazione, perchè per andare da B a C, l'apparecchio cede all'ambiente

Fig. 2.

una quantità di calore maggiore che per andare da B a F; la differenza è proporzionale all'area BCF ed è facilmente calcolabile. La indico con δ .

Avrò, indicando con m la massa della sostanza, e con q il calore di trasformazione,

$$mq = (C + \gamma) (T_0 - T_2) + \delta.$$

Ed è facile vedere che si avrà pure

$$mq = (C' + \gamma) (T_1 - T_0) - \delta'$$

dove C' è la capacità termica della sostanza al disopra del punto di trasformazione, e δ' è una quantità di calore proporzionale all'area BEC. Allorchè δ e δ' differiscono di poco si può anche scrivere

$$(7) \quad q = \frac{1}{2m} [(C + \gamma) (T_0 - T_2) + (C' + \gamma) (T_1 - T_0)].$$

E per applicare questa formola occorre ricavare il valore di γ dalla

$$\frac{C_1 + \gamma}{C_2 + \gamma} = \frac{t_1}{t_2}.$$

Facendo le due serie di calcoli ottengo questi calori di trasformazione:

pel p. azofenetolo

$$\begin{aligned} \text{dalla (6)} \quad q &= 1,4 \\ \text{dalla (7)} \quad q &= 1,7 \\ \text{media} \quad q &= 1,6 \text{ calorie;} \end{aligned}$$

pel p. azossifenetolo

$$\begin{aligned} \text{dalla (6)} \quad q &= 1,4 \\ \text{dalla (7)} \quad q &= 1,8 \\ \text{media} \quad q &= 1,6 \text{ calorie.} \end{aligned}$$

Quest' ultimo valore concorda con quello trovato da Rudolf Schenk (1,7) applicando la formola di Thomson-Clausius

$$\frac{d\Theta}{dp} = \frac{\Theta (v_1 - v_2)}{q E}$$

dove Θ è la temperatura assoluta, p la pressione, v_1, v_2 i volumi specifici nei due stati, q il calore di trasformazione, E l'equivalente dinamico della caloria. Per contro è molto diverso dai valori calcolati da R. Schenk (5,4) e da G. Hulett (7,2), applicando la formola citata

$$(5) \quad \Delta = 0,02 \frac{\Theta^2}{q}$$

e ciò conferma quanto ho già detto che questa formula non è applicabile al punto di trasformazione.

Per calcolare le calorie di fusione ho seguito in massima il primo metodo ed ho trovato

pel p. azofenetolo

$$Q = 26,5 \text{ calorie}$$

pel p. azossifenetolo

$$Q = 21 \quad \gg$$

ma quest' ultimo valore è poco preciso perchè la curva di solidificazione è troppo poco estesa.

Pel p. azossifenetolo R. Schenk trova direttamente 29,8; G. Hulett applicando la formola di Van 't Hoff trova 14,7.

L'accordo per questo valore lascia dunque ancor molto a desiderare.

Noto che se al p. azofenetolo applico la formola empirica di Preston ¹⁾

$$Q = (160 + T) (C' - C'')$$

dove T è la temperatura di fusione in centigradi, C', C'' i due calori specifici allo stato liquido e allo stato solido, trovo

$$Q = 309, \times 0,096 = 29,7$$

valore che non discorda molto da quello trovato.

Però anche questa formola non è applicabile al punto di trasformazione perchè darebbe un valore di q negativo come se la trasformazione da liquido torbido a chiaro fosse esotermica.

In conclusione da questi dati risulta che non tutte le formule applicabili al punto di fusione si possono senz'altro applicare al punto di trasformazione.

IX. — Osservazioni generali.

Liquidi cristallini o anisotropi?

Dimostrato che, secondo grandi probabilità, la doppia rifrazione e il dicroismo sono proprietà di questi liquidi torbidi e non di particelle solide, rimane a vedere se sia conveniente la denominazione ad essi data dal Lehmann di « *cristalli* ».

Nelle definizioni ordinarie di *cristallo* entra esplicitamente l'idea della loro solidità e per conseguenza questi liquidi sono esclusi anche dalle più semplici e generali, come quella del Groth « *cristallo è un corpo solido anisotropo omogeneo* ». Perciò il Lehmann propone la seguente: « *Cristallo è un corpo anisotropo che può esercitare forze direttrici molecolari* », nella quale sono fissati i soli concetti dell'anisotropia e del potere di accrescimento dei cristalli.

Si potrebbe supporre che non si trattasse che di una questione di definizione. Ma bisogna osservare che la differenza tra questi liquidi birifrangenti e i cristalli, è più profonda.

1) Preston C., Annales de Chimie et de Physique, 1847, vol. 21, 1848, vol. 24.

Basta quest' esempio per dimostrarlo.

Imagino tre lamine a facce piane e parallele, anisotrope e di diversa natura: la prima diametrale, tagliata, normalmente all'asse di simmetria, da una di queste gocce; la seconda diametrale, tagliata da una sfera di vetro temperato secondo strati concentrici, la terza da un cristallo uniassico, normalmente all'asse; e ne considero il comportamento a luce parallela polarizzata rettilineamente, che le attraversi in direzione normale alle facce.

Lasciando da parte il dicroismo si osserva che le due prime lamine fanno variare il piano di polarizzazione dei raggi costituenti il fascio di luce, in modo diverso da punto a punto, mentre la terza li lascia passare inalterati, così che colle prime due, a nicol incrociati si osserveranno gli anelli colorati e la croce nera, mentre colla terza il campo rimarrà estinto.

Quindi solo nelle prime due varia da punto a punto o l'orientazione delle particelle costituenti, o delle forze elastiche, rispetto al piano di polarizzazione.

Così che il comportamento delle goccioline dei liquidi birifrangenti è più simile a quello delle anisotropie meccaniche che a quello dei cristalli.

Tuttavia rimane a decidere se le forze molecolari di questi liquidi possano da sole disporre le molecole simmetricamente intorno ad un asse, mentre la tensione superficiale, agendo come forza *deformatrice*, altera l'omogeneità, costringendo le molecole prossime alla superficie ad orientarsi in modo diverso da quanto vorrebbero le forze direttrici molecolari; o se invece la tensione superficiale è la forza *determinante* l'orientazione delle molecole prossime alla superficie e, coadiuvata dalle forze molecolari, anche delle altre più interne.

La prima ipotesi è contraria al concetto che nei liquidi le molecole posseggano i movimenti più disordinati, e ci induce a pensare ad uno stato speciale della materia, intermedio tra il liquido ed il solido, stato che avrebbe a comune col solido un vincolo nelle orientazioni delle molecole, col liquido il potere di traslazione di queste. Per verificarla bisognerebbe

dimostrare che anche in una porzione di liquido priva di tensione superficiale può esistere quest'orientazione.

La seconda invece è per ora la più ammissibile, perchè le osservazioni al microscopio confermano che l'orientamento di queste particelle cristalline è strettamente legato al loro contatto coi vetrini, cioè alla loro tensione superficiale.

E siccome solo stando alla prima ipotesi si potrebbe parlare di cristalli liquidi, sarà bene adottare per ora la denominazione, già data dal Retgers, di liquidi birifrangenti o anisotropi.

Al Professore Ròiti che mi fu largo di consigli e di mezzi porgo con piacere i miei sentiti ringraziamenti.

R. Istituto di Studi Superiori.
Firenze, Novembre 1901.

**VARIAZIONE DELLA COSTANTE DIELETTRICA DEL CAUSCIU
CON LA TRAZIONE MECCANICA.**

Nota del Dott. G. ERCOLINI.

Secondo le ultime teorie ¹⁾, se la deformazione elettrica di un condensatore è tale che il suo volume interno e la sua lunghezza aumentano, la costante dielettrica del dielettrico solido isotropo deve crescere assoggettandolo ad una trazione meccanica.

Pel caso del vetro numerose misure, sia dirette che indirette ²⁾, hanno confermato pienamente la teoria.

Pel caucciù invece le esperienze recenti dei Dott. Corbino e Cannizzo ³⁾ avrebbero rivelato una diminuzione della sua costante dielettrica con la trazione, mentre anche in tal caso la teoria prevede un aumento, giacchè le esperienze di Cor-

1) P. Sacerdote. *Récherches théoriques sur les déformations électriques des diélectriques* (Paris, Gauthier-Villars, 1899).

2) Ercolini. *Rendiconti Acc. Lincei*, vol. 7, 1898. — *Nuovo Cimento*, Agosto 1900. — Cantone. *Rend. Acc. Lincei*, vol. 4, 1888. — *R. Ist. Lombardo*, Novembre 1900. — *Nuovo Cimento*, Settembre-Ottobre 1900 e Aprile 1901.

3) Corbino e Cannizzo. Sulla variazione della c. d. del caoutchouc per la trazione. *Rend. Acc. Lincei*, vol. 7, Novembre 1898. — *Nuovo Cimento*, Agosto 1900.