REVISIONE DI ALCUNE MISURE CALORIMETRICHE FONDAMENTALI; NOTA
PRELIMINARE DEI PROFESSORI ADOLFO BARTOLI ED ENRICO
STRACCIATI.

(Letta alla R. Acc. dei Lincei nella seduta del 21 Giugno 1885).

I. Ogni misura calorimetrica in cui l'acqua che riempie il calorimetro non prova un riscaldamento da 0° ad 1°, richiede una correzione, per far la quale, è necessario conoscere esattamente la legge con cui varia il calorico specifico dell'acqua: e su questa legge appunto regna la più grande incertezza, visto il grande disaccordo fra i risultati dei diversi sperimentatori. E di tale incertezza risentono tutte le misure calorimetriche e se ciò è di poco danno nelle misure nelle quali non si può richiedere per ora molto rigore (come per es. pei dati di termochimica) è invece causa di grandi errori in altre misure come per es. nella determinazione dello equivalente meccanico del calore e nella misura del calore svolto da correnti continue nei circuiti metallici.

II. Il calore specifico dell'acqua a diverse temperature è stato studiato dal Regnault ¹⁾, dal Bosscha ²⁾, dal Pfaundler e Platter ³⁾, dall'Hirn ⁴⁾, dal Jamin ⁵⁾, dall'Henrichsen ⁶⁾, dal Baumgartner ⁷⁾, dal Wüllner ⁸⁾, dalla sig. Stamo ⁹⁾, dal sig. Gerosa ¹⁰⁾, dal Rowland ¹¹⁾, dal sig. A. W. Velten ¹²⁾, dal sig. Neesen ¹³⁾, dal sig. G. A. Liebig ¹⁴⁾. ecc.

1) *Ann. de Ch. et de Phys.* vol. 73 pag. 5, 1847.

2) *Pogg. Ann. Jubelband*, 549.

3) *Pogg. Ann.* CXL, s. 574, CXLI, s. 537.

4) *Comptes Rendus*, LXX, pag. 592, 831.

5) *Comptes Rendus*, LXX, pag. 661.

6) *Wiedemann Ann.* VIII, pag. 83.

7) *Id.* VIII, pag. 648.

8) *Id.* X, pag. 284.

9) M. Stamo, *Untersuchung über die spezifische Wärme des Wassers*, Inaugural Dissertation. Zurich; Druck von Zurcher und Furrer 1877 (Memoria gentilmente donata dalla Biblioteca cantonale di Zurigo).

10) *Atti della R. Acc. dei Lincei*, vol. X, seduta del 24 Aprile 1885.

11) *On the mechanical Equivalent of Heat and on the variation of the specific heat of water* (Cambridge, John Wilson and son 1880) e *Appendix containing the comparison With Dr. Joule's thermometer*; Memorie gentilmente favoriteci dall'Autore.

12) *Annalen der Physik*, 1884 Bd. XXI, pag. 31-64.

13) *Annalen der Physik*, 1883 Bd. XVIII, pag. 369-387.

14) G. A. Liebig. *Variation de la chaleur spécifique de l'eau*, *American Journal*, vol. XXVI, 1883. — *Journal de Physique*, 1884, pag. 184.

Non è qui il luogo di parlare dei metodi tenuti da questi fisici e diremo soltanto: che in alcuni l'aver trascurato il confronto dei termometri col termometro ad aria toglie il valore ai risultati, e che in altri si può rimproverare lo scarso numero di esperienze fatte in proposito (Rowland, *on the mec. ecc.* pag. 123).

Noi abbiamo ripreso le esperienze sul calore specifico dell'acqua, ispirandoci più che in nessun altro nei lavori del Regnault, non senza tener assai conto di quelli del Rowland e di altri ancora. Insieme con l'acqua abbiamo voluto ripetere lo stesso studio sul mercurio, il quale fu già proposto ed impiegato come liquido calorimetrico.

III. Per determinare il calore specifico dell'acqua noi abbiamo impiegato diversi metodi: in tutti però la capacità dei calorimetri e perciò anche la massa del liquido fu assai considerevole.

1. Aggiungendo all'acqua del calorimetro una determinata massa di acqua a zero gradi (Rowland, *l. c.* pag. 123) o a 100° (Regnault, Rowland).

2. Aggiungendo all'acqua del calorimetro una determinata massa di acqua a temperatura ben determinata, ma diversa da quella del calorimetro (Regnault, Gerosa ecc.).

3. Metodo del raffreddamento dell'acqua nel vuoto, l'acqua essendo continuamente agitata ecc. (Regnault, Hirn).

4. Facendo cadere nell'acqua del calorimetro delle palline metalliche scaldate a $+100^{\circ}$ impiegando palline non alterabili nell'acqua e di cui si conosce il calorico specifico vero a tutte le temperature fra 0° e 35° (Regnault). Questo metodo fu da noi adoperato anche impiegando mercurio per liquido calorimetrico e facendovi cadere delle palline di platino.

Con questi metodi noi abbiamo eseguito oltre tremila esperienze nelle quali abbiamo impiegato già quattro anni, lavorando indefessamente, senza interruzione, e con l'aiuto di una schiera di giovani fisici i quali ci hanno molto aiutato nelle esperienze preliminari e nelle operazioni accessorie: occorrerà però ancora qualche tempo perchè si possano dire finiti.

IV. Ecco un cenno brevissimo degli apparecchi e strumenti impiegati in queste esperienze:

Calorimetri. — Per la disposizione sono tali e quali li ado-

pera il Berthelot (*Mécanique chimique*, tom. I pag. 140) vale a dire che vi è l'involucro contenente l'acqua, il quale in certe esperienze ne conteneva qualche ettolitro, vi è l'involucro riflettore di argento ecc. ecc. salvo le dimensioni che nei calorimetri da noi adoperati erano grandi e talvolta gigantesche. Prima di costruire i calorimetri fu determinato il calore specifico medio fra 0° e $+35^{\circ}$ (data da una stufa ad etere) dei metalli in lastra coi quali furono poi fatti i calorimetri e gli agitatori. Furon fatte oltre 20 determinazioni per ciascuna lastra e nelle correzioni si adoperò il valore medio trovato. I calorimetri adoperati furono di lastra di ottone (presa per tutti dallo stesso rotolo) di lastre fine di nichel puro (dal sig. T. Schuchardt, Goerlitz) di ottone perfettamente nichelato (Zambelli a Torino) di ferro lucidissimo senza saldature (sig. R. Turchini, Firenze) e di platino tutto di un pezzo eseguiti a Londra (coll'intermezzo del sig. A. Dall'Eco). I calorimetri di ferro e di platino servirono pel mercurio. I calorimetri erano chiusi e si aprivano solo un istante per gettarvi l'acqua fredda o le palline calde. Le loro capacità furono da $\frac{1}{3}$ di litro fino a 10 litri. Oltre questi calorimetri abbiamo anche quelli Bunsen già studiati da noi in altra occasione ¹⁾.

Agitatori. — Eran fatti delle stesse lastre dei calorimetri. Agivano con un moto periodico di sollevamento e di abbassamento, rimanendo sempre immersi nell'acqua: la loro forma partecipava a quella dell'agitatore di Regnault ed a quella dell'agitatore di Berthelot (*loco citato* pag. 145, fig. 5), vale a dire che producevano nell'acqua un moto di trasporto verticale ed uno di rotazione intorno all'asse del calorimetro; essi venivano mossi per mezzo di un filo e di carrucole da un inserviente che stava a distanza dal calorimetro.

Stufe a vapore. — Non differiscono molto da quella di Regnault ultimo modello, salvo diverse modificazioni e salvo le dimensioni che nelle nostre stufe sono gigantesche. Il vapore circola per un doppio involucro ed è in perfetta comunicazione con l'atmosfera per mezzo di due grossi e corti tubi di piombo ben raffreddati. La camera di riscaldamento può contenere sin quattro

1) Vedi Bartoli e Stracciati, *Calore specifico della Mellite*. — *Nuovo Cimento* 1883 e *Gazzetta Chimica* 1884; nonchè Bartoli, *Determinazione dello equivalente meccanico del calore*. — *Memorie della R. Accademia dei Lincei*, 1880.

chilogrammi di palline di rame: non si fa l'esperienza finchè il termometro sensibilissimo che è in contatto col corpo che si scalda non è perfettamente stazionario almeno da un'ora. Questa stufa fu costruita, dietro il nostro disegno, e dopo diversi tentativi, dal sig. Turchini meccanico di questo gabinetto di fisica.

Apparecchi per mantenere l'acqua a 0°. — L'acqua è in una boccia di nikel saldata a stagno purissimo di 3 a 4 litri di capacità: la boccia ha un collo larghissimo, ha un grande agitatore ed è munita di doppia parete, acciò prendendola con la mano rivestita di uno spesso guanto di lana, non si comunichi il calore all'acqua. Porta un termometro a *centesimi di grado* (il centesimo ampio un millimetro) appositamente costruito dal Müller, successore di Geissler a Bonn; la boccia si tiene circondata da ghiaccio minutamente frantumato, entro una cassa di costruzione assai complicata, la quale verrà descritta minutamente insieme con la figura, nelle memorie che pubblicheremo. La cassa contiene diversi quintali di ghiaccio e circonda completamente la boccia, in modo che solo emerga la colonna di mercurio del termometro tanto quanto basta per leggere bene la temperatura: la lettura del termometro si fa dopo avere ben bene agitata l'acqua della boccia mediante un grande agitatore che non differisce molto da quello che è nell'involucro ad acqua del calorimetro di Berthelot.

Gli apparecchi per mantenere l'acqua a 0° sono due: l'acqua non raggiunge la temperatura di 0° che dopo molte ore: l'esperienza non si fa mai se non dopo 24 ore almeno di soggiorno della boccia di nichel nella ghiacciaia.

Per leggere le temperature dell'acqua che si vuol portare a zero, abbiamo oltre due termometri Geissler a centesimi, diversi altri termometri di sensibilità assai più squisita. Ne abbiamo uno costruito secondo le nostre indicazioni dal sig. Ulisse Marchi impiegato all'Osservatorio Meteorologico di Firenze, il qual termometro dà direttamente i cinquecentesimi, i quali sono così ampi, che con una lente si possono apprezzare agevolmente anche i cinquemillesimi di grado $\frac{1}{1000}$ ma solo in vicinanza di zero.

Bilancie e pesiere. — Le bilancie adoperate in queste esperienze furono:

1° Una bilancia di Deleuil di Parigi, fatta per pesare og-

getti voluminosi: portata dieci chilogrammi: sensibilità 2 milligrammi: acquistata nel 1881 per questo gabinetto fisico.

2° Bilancia di Rueprecht di Vienna: portata due chilogrammi: sensibilità un milligrammo: acquistata nel 1882 per questo gabinetto fisico.

3° Bilancia di Sartorius di Gottinga: portata due chilogrammi: sensibilità un quinto di milligrammo (ed anche più): acquistata nel 1883 per questo gabinetto fisico.

4° Una bilancia di sostituzione di Reimann procurataci dal sig. Dall'Eco nel 1883: portata 200 grammi: sensibilità $\frac{1}{10}$ di milligrammo.

Le pesiere erano due: l'una di Deleuil sino a dieci chilogrammi; l'altra di Rueprecht sino a 2 chilogrammi: furono studiate accuratamente e si era costruita una tavola di correzioni. I pesi erano riferiti al chilogrammo campione di platino esistente in Roma al R. Ministero di Agricoltura Industria e Commercio, al quale fu paragonato il chilogrammo campione di questo gabinetto di Fisica: e di questo confronto ringraziamo molto il chiarissimo prof. Pisati dell'Università di Roma ¹⁾.

Termometri calorimetrici, termometri ad aria, barometri, catetometri. — I termometri calorimetrici formavano tre serie complete da -5° a $+40^{\circ}$, erano tutti a cinquantésimi di grado. ed assai ampi perchè coll'ottimo cannocchiale di Amici che noi impiegavamo, si potette agevolmente stimare il decimo di centesimo, ossia il millesimo di grado ed anche di più. I termometri calorimetrici erano fortemente rischiarati di dietro da una piccola finestra alta sessanta centimetri e larga un decimetro, fatta praticare in corrispondenza al termometro: la finestra era poi chiusa con un foglio di carta oliata, sovrapposta al cristallo; il resto della stanza si teneva illuminata tanto quanto bastava per scorgere gli oggetti ecc.; così nel campo del cannocchiale non si aveva altra luce che quella che illuminava il termometro e le letture si facevano ottimamente. I termometri calorimetrici provenivano dal Baudin, dal Geissler e dal Tonnellot: essi a nostra richiesta avevano inciso sul vetro il peso del bulbo di vetro, e il peso del mercurio, ed inoltre ci avevano mandato per ogni termometro un pezzetto del vetro del cannello capillare, sul

1) È inutile dire che tutte le nostre pesate erano ridotte al vuoto.

quale noi determinammo il calorico specifico medio fra 0° e $+35^{\circ}$ e il peso specifico.

Questi termometri furono confrontati con termometri normali 0° - 100° a decimi di grado, delle seguenti provenienze. Kew, R. Osservatorio (avuto per mezzo del sig. G. Wippley); Baudin (Parigi), fu Dott. Geissler di Bonn (1876); Tonnellot (Parigi); Fuess (Berlino). È inutile dire che nell'impiego dei termometri si usavano tutte le cautele che suggerisce la scienza moderna (Compara *Travaux et Memoires du Bureau International des poids et mesures*, t. I (Memorie del Pernet sui termometri a mercurio; come pure Crafts, *Les mesures thermométriques ec. ec.*).

I termometri ad aria sono quattro: uno di Regnault molto semplice (costruttore Golaz); uno di Jolly ed uno di Recknagel (costruttore Miller di Jnnsbruck) ed infine un grande termometro ad aria (*Pogg. Ann. Jubelband*) costruttore Edelmann di Monaco.

Il barometro adoperato era di Deleuil; diametro 11 millimetri, con verniero a ventesimi: prima di servirsene fu bollito dal sig. U. Marchi dell'Osservatorio di Firenze, e poscia a lungo confrontato col barometro dell'Osservatorio Meteorologico del R. Istituto superiore di Firenze, grazie alla gentilezza del collega chiar.^{mo} Prof. Pittei. Aggiungendo $0,^{mm}480$ alla lettura il nostro barometro andava d'accordo con quello dell'Osservatorio centrale di Roma. Abbiamo ancora un barometro normale a sifone costruito dal Geissler ed un altro normale sistema Regnault (costruito sotto la nostra direzione dall'egregio meccanico F. Alari dell'Istituto Geodetico militare) quest'ultimo però non fu ancora riempito di mercurio, ma ci servirà per un confronto finale del barometro.

Disponiamo di tre *catetometri*: l'uno di Perreaux di Parigi, che fu acquistato crediamo, alla prima esposizione universale di Parigi, dietro rapporto favorevole dei sigg. Tresca e Regnault (è il catetometro di cui si servì l'Illustre Prof. E. Villari nei suoi belli studii sulla dilatazione termica dei legni); il secondo catetometro è fatto dall'Edelmann di Monaco; ha due cannocchiali muniti di micrometro oculare (parte ottica di Merz di Monaco), ha l'altezza utile di metri due; fu acquistato per il ga-

binetto di Fisica nel 1883; il terzo è costruito dal Miller di Innsbruck, secondo il modello che fornì al gabinetto di Fisica del R.^o Istituto di Studii Superiori di Firenze, con molte modificazioni, diverse delle quali furono gentilmente suggerite al costruttore dal Chiar.^{mo} Prof. Roiti. Fu acquistato nel 1884. Quest'ultimo catetometro esige un metro campione sospeso verticalmente.

I metri campioni che abbiamo disponibili sono tre: ma due soli sono quelli che ci occorrono, e cioè un metro campione in bronzo fabbricato dalla *Société genevoise de Plain Palais*, ed un altro bellissimo in cristallo di *Saint Gobain* costruito per noi dalla stessa officina, ambedue accuratamente confrontati col metro campione di platino posseduto dal R.^o Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio, grazie alle premure del Chiar.^{mo} Prof. Pisati. I metri campioni venivano sostenuti verticalmente per mezzo di un apparecchio immaginato dai chiarissimi sigg. prof. Pucci e Pisati ¹⁾ i quali furono così gentili da inviarci i disegni e modelli in leguo per rifarlo. L'apparecchio fu costruito nel 1883 dal sig. F. Alari meccanico dell'Istituto Geodetico militare di Firenze.

Palline metalliche. — Queste furono di rame del commercio, di stagno purissimo (dal sig. T. Schuchardt, Goerlitz) di argento purissimo (Londra, per mezzo del sig. Dall'Eco), di platino chimicamente puro (dalla casa Matthey di Londra) di piombo chimicamente puro (T. Schuchardt di Goerlitz).

Cassa per confronti col termometro ad aria. — Il Rowland a pag. 91 (*fig. 1 e 2*) della memoria più volte da noi citata descrive un apparecchio assai complicato per paragonare i termometri normali a mercurio col termometro ad aria: noi ne costruimmo anche un piccolo modello ma non ce ne servimmo e facemmo costruire un altro apparecchio destinato al confronto dei termometri a mercurio, col termometro ad aria solo per la temperatura fra 0° e + 40°. È un apparecchio gigantesco dove la costanza, quasi assoluta, della temperatura si ottiene mercè la grande massa dell'acqua (circa 500 litri) continuamente agitata da ottimi agitatori. Due lastre di cristallo da specchio permettono la lettura dei termometri calorimetrici, i quali sono così

1) Pisati e Pucci. *Sulla lunghezza del pendolo a secondi.* — *Atti della R. Accademia dei Lincei.* Roma, vol. XV seduta del 4 Febbraio 1883.

completamente immersi entro un bagno a temperatura esattamente costante. Il riscaldamento e il pompamento e la circolazione dell'acqua scaldata sono promossi dall'agitatore che fa le veci di stantuffo, ed avvengono in modo non diverso da quello che è nell'apparecchio di Rowland. La cassa fu costruita per la parte in legno dal sig. Vannucci falegname di questo laboratorio fisico, e per la parte metallica dalla casa Dall'Eco di Firenze. (Viale Principe Eugenio 5).

Reostati. — Occorrendoci in tale revisione delle misure calorimetriche di avere a determinare il calore svolto nei fili metallici da correnti continue, era molto importante procurarsi dei campioni di resistenza sui quali non potessero sollevarsi obiezioni. Grazie alla gentilezza dei chiarissimi Prof. J. Kohlrausch di Würzburg e Prof. A. Roiti di Firenze abbiamo potuto avere due copie in argentana del metro di mercurio sez. 1^{ma} □ costruito dal sig. Dott. Strecker a Würzburg con tutte le correzioni relative alla temperatura. Queste due copie portano i num. 15 e 21.

V. Veniamo ora a dire di alcuni dei risultati ottenuti: anzi ne trascriveremo come saggio una parte brevissima, traendone poscia qualche conseguenza.

I numeri scritti nelle seguenti colonne indicano i calorigi specifici medi dei metalli indicati in alto sopra ciascuna colonna: medi fra 100° circa e la temperatura finale dell'acqua o del mercurio del calorimetro.

Questa temperatura finale era poi superiore a quella iniziale, di circa 3° pel rame; di 2°,5 per lo stagno; di 2°,2 per l'argento; di 2°,0 pel piombo; di 3° pel platino (in media).

Temperature iniziali del liquido del termometro	CALORICI SPECIFICI MEDII DEL				
	Rame del commercio (rispetto al- l'acqua)	Stagno purissimo (rispetto al- l'acqua)	Argento purissimo (rispetto al l'acqua)	Piombo purissimo (rispetto al- l'acqua)	Platino puro (rispetto al mercurio pu- rissimo)
0° — 1°	0,093 885	0,056 100	0,056 0793	0,080 7209	0,96 8613
1 — 2	766	106	—	—	—
2 — 3	963	173	1486	8690	3524
3 — 4	815	084	—	—	—
4 — 5	856	0,055 920	1100	9136	3961
5 — 6	879	896	—	—	—
6 — 7	731	949	1429	8770	1009
7 — 8	632	932	—	—	—
8 — 9	591	823	1588	9170	1866
9 — 10	890	677	—	—	—
10 — 11	377	518	6863	0,031 0482	4461
11 — 12	335	660	—	—	—
12 — 13	221	585	2642	0038	1375
13 — 14	412	440	—	—	—
14 — 15	439	576	9863	0,030 9458	0144
15 — 16	446	633	—	—	—
16 — 17	925	565	9517	9008	0,95 8967
17 — 18	0,094 014	932	—	—	—
18 — 19	0,093 609	930	5232	0,031 0383	0,96 9153
19 — 20	697	832	—	—	—
20 — 21	989	991	5450	1198	0,96 9171
21 — 22	0,094 119	0,056 289	—	—	—
22 — 23	0,093 925	237	6588	0040	8732
23 — 24	972	121	—	—	—
24 — 25	799	0,055 761	4305	0,030 8268	0,97 0200
25 — 26	0,094 035	770	—	—	—
26 — 27	0,093 845	0,056 026	5618	8068	0,97 1436
27 — 28	0,092 779	0,055 383	—	—	—
28 — 29	0,093 179	272	3950	9603	0,97 2417
29 — 30	0,093 549	354	—	—	—
30 — 31	0,093 432	652	4574	7643	0,97 1215
31 — 32	—	—	—	—	—
32 — 33	—	—	1422	6169	—

Ciascuno dei numeri qui iscritti è la media di 15 a 20 esperienze; le serie col rame e con lo stagno furono eseguite con i termometri Geissler, le altre serie col termometri Baudin.

I risultati precedenti sono ottenuti con termometri calibrati ma di cui non si è tenuto conto del paragone col termometro ad aria. Si scorge che *in tali circostanze e condizioni il mercurio presenta presso a poco le stesse irregolarità che l'acqua.*

È dunque forza ammettere che tali irregolarità debbano in gran parte attribuirsi alla diversa dilatazione dei vetri dei termometri: e se ne conclude nel modo il più visibile che senza il confronto col termometro ad aria le esperienze calorimetriche perdono quasi ogni valore. Aggiungiamo intanto che questo confronto calorimetrico si sta compiendo ora con tutta la precisione, ma che intanto possiamo già asserire, dietro i confronti fatti già alcuni anni sono, che le irregolarità tendono a sparire od almeno a diminuire di assai con la riduzione al termometro ad aria.

In un'altra serie di esperienze a cui attendiamo, abbandonati i termometri a mercurio, ci serviamo soltanto di un termometro ad aria, il cui bulbo è metallico e perciò si mette rapidamente in equilibrio di temperatura, e la massa di acqua del calorimetro (parecchie diecine di chilogrammi) è tanto grande che le correzioni pel raffreddamento durante l'esperienza sono addirittura trascurabili, ossia molto più piccole del più piccolo degli errori possibili di osservazione.

VI. Oltre le esperienze sul calore specifico dell'acqua coi quattro metodi sopraccennati abbiamo in corso altre esperienze calorimetriche, cioè una nuova determinazione dell'equivalente meccanico del calore, con calorimetri ad acqua e col metodo immaginato da uno di noi: calore svolto dalle correnti continue nei circuiti metallici; (questa determinazione col calorimetro Bunsen e coi calorimetri ordinarii); e calore solare ¹⁾ osservazioni simultanee con apparecchi di precisione, alla base ed alla cima di un'alta montagna (Monte Morello, altezza di circa 900 metri nelle vicinanze di Sesto Fiorentino) e di altre montagne ancora più elevate, della Toscana.

1) Comparsa Frölich, *Wiedemann Annalen*, 1884 Bd. XXI s. 1.