

Calorimetri Bunsen ad anetolo ed ortocresolo ¹⁾.

DEL DR. UGO GRASSI.

Da qualche tempo ho proposto l'impiego di sostanze diverse dall'acqua per riempire il bulbo di un calorimetro Bunsen. Da Precht e da me fu inoltre suggerito di costruire il serbatoio del calorimetro a doppia parete e di fare il vuoto nella intercapedine; una buona argentatura alle pareti interne riduce ad un minimo l'irraggiamento con l'ambiente. Poichè non è difficile costruire dei termostati la cui temperatura subisca delle oscillazioni inferiori al centesimo di grado si capisce che si potrà riempire il bulbo calorimetrico con sostanze diverse dall'acqua purchè si tenga immerso il calorimetro in un termostato regolato per la temperatura di fusione di esse.

Per ottenere una buona regolazione del termostato bisogna che la massa dell'acqua in esso contenuta sia notevole, l'agitazione regolare ed energica e che la capacità termica dell'apparecchio riscaldante sia assai debole. Io ho ottenuto degli eccellenti risultati con un termostato di dimensioni $10 \times 30 \times 50$, le cui pareti erano protette da una abbondante fasciatura di ovatta; il riscaldamento era elettrico e veniva operato dall'interno del termostato mediante una spiralina di ferro racchiusa in un tubo entro il quale si era fatto il vuoto; il termoregolatore aveva il bulbo riempito di toluolo e funzionava in maniera che quando la temperatura si innalzava oltre il voluto, il mercurio salendo nel capillare veniva a toccare una punta di platino e chiudeva il circuito di un relais che introduceva in serie alla spiralina di ferro una resistenza. La posizione della punta di platino poteva regolarsi con buona precisione poichè essa era portata da una vite che impanava sulla testa del termoregolatore.

¹⁾ Laboratorio di Fisica sperimentale del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

Il suo aggiustamento si effettuava alla maniera seguente: si regolava dapprima il termostato per una temperatura prossima a quella di fusione della sostanza che riempiva il bulbo calorimetrico e si osservava l'andamento della colonna di mercurio nel capillare; se questa si ritirava indicando un processo di solidificazione allora si girava la vite in modo da alzare la punta di platino; a questo modo la temperatura del termostato si alzava di qualche frazione di grado; si lasciava in riposo per qualche tempo e dopo si osservava nuovamente l'andamento della colonna di mercurio nel capillare; era facile trovare per interpolazione dal numero di giri dati alla vite e dall'andamento anteriore e posteriore la posizione esatta da darsi alla punta di platino perchè il mercurio del capillare non si muovesse; la corrispondente temperatura assunta dal termostato è la vera temperatura di fusione della sostanza calorimetrica ed è in generale alquanto più alta di quella che viene indicata nella letteratura.

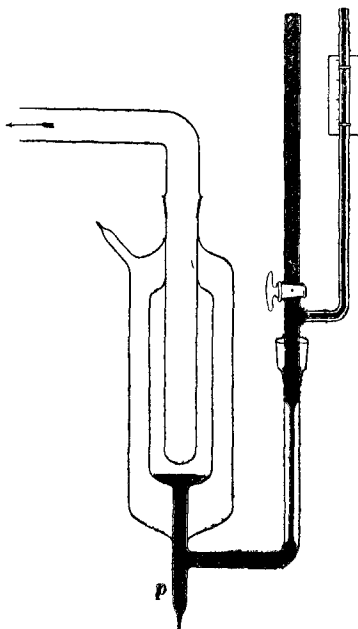
Il seguente esempio preso dal mio libro di appunti mostra come sia facile la regolazione.

Avendo osservato che alla temperatura data provvisoriamente al termostato la colonna di mercurio del capillare calorimetrico si spostava di mm. 1.52 verso l'alto in 10', si fecero compiere 10 giri alla vite portante la punta di platino in maniera da abbassare alquanto la temperatura; un'ora dopo questa operazione si osservò che persisteva un movimento di mm. 0,86 verso l'alto in 10'.

Un abbassamento della punta di platino uguale al passo della vite produceva quindi una diminuzione di mm. 0,066 ogni 10' nel movimento della colonna di mercurio; perciò con altri 13 giri verso il basso il termostato doveva assumere la temperatura vera di fusione della sostanza calorimetrica. Difatti dopo lasciato riposare il termostato per un'ora si osservava nella colonna di mercurio uno spostamento di 6 centesimi di millimetri soltanto, in 3 ore.

Deve avvertirsi che ogni due o tre giorni va ritoccata la vite del termoregolatore perchè a causa di una lenta ossidazione del mercurio la temperatura del termostato tenderebbe per quanto lentamente ad aumentare; la frazione di giro da

darsi alla vite si deduce come precedentemente tenendo conto una volta per tutte della variazione operata nel movimento della colonna di mercurio di un intero giro della vite stessa (ad es. nel caso precedente 0,066 mm.). La forma riscontrata più adatta per il calorimetro è rappresentata dalla figura;



esso si riempie per il tubo *p* capovolgendolo; la sostanza introdotta si disarea facendo il vuoto attraverso a *p* e scaldando leggermente 50° — 60° dall'interno del tubo calorimetrico; si chiude poi alla fiamma. Il debole riscaldamento fatto subire alla sostanza organica non può in generale riuscire ad essa nocivo. Avevo anche tentato di riempire il calorimetro con sostanze inorganiche aventi, come il fosfato sodico un punto di fusione apparente piuttosto basso; ma i ritardi alla solidificazione sono troppo cospicui ed è troppo grande il numero dei diversi sali idrati che possono separarsi, perchè il calorimetro si comporti in maniera ben definita.

Io ho finora studiato due diverse sostanze che mi sembrano ugualmente adatte ad essere impiegate per riempire il calorimetro. Una è l'acetolo, che si trova in commercio ad un prezzo basso e sufficientemente puro e fonde a $21^{\circ},55$ e l'altro è l'ortocresolo che fonde a $31^{\circ},1$. Per il primo fu trovato ¹⁾ che una piccola caloria corrisponde ad una variazione di volume rappresentata da 0,0345 grammi di mercurio ossia 2.53 mm^3 .

Un calorimetro ad ortocresolo fu costruito ultimamente; la sua taratura fu compiuta con la energia termica sviluppata dalla corrente elettrica che attraversava una piccola spirale di 3 Ohm circa di resistenza. La spirale era immersa nel toluolo contenuto nel tubo calorimetrico e portata da due grossi fili di rame. La conduzione termica di essi portò in principio dei forti disturbi e fu soltanto quando immediatamente alla loro uscita dal tubo calorimetrico essi furono immersi nel termostato che si poté avere dei dati attendibili. La energia fornita al calorimetro dalla corrente elettrica fu misurata con la osservazione della intensità della corrente (mediante un eccellente amperometro Weston) e con quella della differenza di potenziale agli estremi della spirale (mediante il confronto potenziometrico con una pila campione). Il metodo elettrico ha permesso di stabilire in maniera sicura che le indicazioni del calorimetro sono del tutto indipendenti dalla rapidità con la quale si fornisce al calorimetro la energia termica.

Difatti una corrente di 0,258 amp. con una differenza di potenziale di 0,751 volta ha dato in 10' uno spostamento di 3.07 mm^3 ossia 1.075 mm^3 per ogni piccola caloria; una corrente di 0.120 amp. con una differenza di potenziale di 0,349 volta diede in 30' uno spostamento di 199 mm^3 , è quindi un valore per il rapporto tra la variazione di volume e le calorie introdotte che è praticamente identico a quello precedente. Osserverò infine che l'impiego di un termometro a toluolo sarebbe certo più semplice di un calorimetro a tipo Bunsen; e la sensibilità che se ne otterrebbe sarebbe pure maggiore; ma il suo impiego urterebbe contro difficoltà considerevoli che saltano

¹⁾ Ugo Grassi, *Rendiconti Acc. Lincei*, 1913.

subito agli occhi quando si rifletta alla impossibilità di determinare in maniera precisa la capacità calorimetrica del bulbo; e che inoltre la influenza dell'ambiente per quanto ridotta, come nel dispositivo di Schotty (Phys. Zeitschrift 10° 634 (1909)) deve pur sempre farsi sentire molto notevolmente quando si tratti di trasformazioni lente.

Io credo perciò che in tali casi, come in quelli che possono presentarsi anche in ricerche biologiche, sia sempre prudente di preferire ad esso il calorimetro tipo Bunsen.