

RIVISTA

Sulla legge della diluizione.

La legge che stabilisce il legame fra il grado di dissociazione degli elettroliti e le loro condizioni di diluizione, fu dedotta da Ostwald, nel 1888, come conseguenza diretta e sicura della teoria di Arrhenius e delle leggi dell'equilibrio chimico; e costituisce il cardine teorico di quasi tutta la chimica-fisica degli elettroliti ¹⁾.

Alla teoria di Ostwald succedettero però numerosi lavori sperimentali, i quali, mentre la dimostrarono in buon accordo con i risultati ottenuti studiando gli elettroliti deboli (acidi e basi organiche), condussero a scarti notevoli con gli elettroliti fortemente dissociati. Cosicchè alcuni conclusero senz'altro per la sua invalidità intrinseca, altri tentarono (invano) di fondare su altre basi teoriche la legge dell'equilibrio fra molecole e ioni, o vollero sostituirla delle equazioni empiriche di ben poco valore scientifico ²⁾, ma in realtà tutti ³⁾ continuarono a servirsene (implicitamente o esplicitamente) come fondamento nelle speculazioni teoriche.

1) Ricordo ad esempio le trattazioni sull'idrolisi, sulla solubilità degli elettroliti, sulle costanti di affinità degli acidi e delle basi, sulle forze elettromotrici ecc. ecc.

2) Van t'Hoff. *Zeit. Phys. Chem.* 18, 800. — Kohlrausch. *Wied. Ann.* 26, 161. — Rudolphy. *Zeit. Phys. Ch.* 17, 385. — Barmwater. *Ibid.* 28, 115. — Storch. *Ibid.* 19, 18; 26, 545. — Bancroft. *Ibid.* 31, 188. — Jahn. *Ibid.* 33 e 35, 1900. — Liebenow. *Zeit. f. Elektr.* 11, 801. ecc.

3) Ricordo fra gli altri Van t'Hoff, che, benchè abbia proposto una formola empirica, continuò ad applicare la legge di Ostwald in tutte le speculazioni teoriche (Vedi Van t'Hoff. « *Leçons de Chimie Physique* ». Paris, Herman). E infatti le difficoltà analitiche impediscono l'uso corrente delle equazioni più complete di Jahn, mentre una legge che stabilisca le condizioni di equilibrio fra molecole e ioni è assolutamente indispensabile nelle trattazioni teoriche.

Ne risultò quindi un contrasto stridente, fonte di dubbi e di incredulità, a togliere i quali non valsero nemmeno le acute osservazioni e gli studi di Ostwald ¹⁾, di Jahn ²⁾, e di Nernst ³⁾.

Ma ultimamente Wegscheider ⁴⁾ in un'ampia memoria inclusa nel primo volume che la *Zeitschrift für Physikalische Chemie* pubblicò lo scorso anno in onore di Svante Arrhenius, dimostrò che il calcolo razionale della conduttività limite degli elettroliti permette di verificare la legge di Ostwald pur con quelli più fortemente dissociati (HCl, KCl, ecc.); ed ad analoghi risultati giunse il Goebel ⁵⁾ discutendo le misure di abbassamento del punto di gelo di Hausrath di Loomis e di Jones.

La questione della validità della legge di Ostwald torna quindi oggidì a sorgere, e poichè costituisce uno dei principali problemi della chimica-fisica, credo utile contribuire alla discussione facendo anzitutto risultare i suoi veri limiti di validità, e l'origine di una gran parte degli scarti; esponendo quindi, con una certa larghezza, i risultati di Wegscheider e di Goebel.

1. Come è noto la equazione di Ostwald ha per espressione:

$$(1) \quad \frac{C_i^2}{C_s} = K$$

ove C_i indica la concentrazione degli ioni, C_s quella delle molecole non dissociate e K una costante numerica, il cui valore dipende dalla natura dell'elettrolita e della temperatura.

Indicando con V la diluizione dell'elettrolita, cioè il numero di litri di soluzione in cui fu disciolta una sua mole, e con α il suo grado di dissociazione, dalla (1) si deduce la

$$(2) \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{1}{V} = K$$

molto adatta per il calcolo numerico.

1) Vedi Ostwald. *Lehrbuch. d. All. Chem.* Vol. 1 e 3.

2) *Zeit. Phys. Chem.* 37 e 41, 1902.

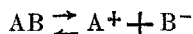
3) *Zeit. Phys. Chem.* 38, 1901.

4) *Zeit. Phys. Chem.* 69, 1909.

5) *Ibid.* 71, 1910.

I limiti di validità delle equazioni (1) e (2) sono però assegnati dalle seguenti considerazioni:

1^a È anzitutto necessario di ricordare che la equazione (1) fu dedotta applicando la legge dell'equilibrio chimico (di Guldberg e Waage) alla più semplice reazione di dissociazione elettrolitica che è possibile di immaginare, e precisamente a quella di un elettrolita binario che non dà luogo a complessi o associati di molecole e ioni: cioè alla:



cosicchè implicitamente essa non è valida, non soltanto per gli elettroliti non binari ¹⁾, ma pur per quelli binari (p. e. $CdSO_4$, $CuSO_4$ ecc.) nelle cui soluzioni esistendo degli aggregati di molecole e di ioni, o essendo, nella diluizione, la dissociazione accompagnata da fenomeni secondari (p. e. dall'idrolisi), si richiede una differente equazione di equilibrio.

E a tal proposito non posso trattenermi dal far rilevare la importanza di tale osservazione (troppo spesso dimenticata!), poichè non mancano coloro che applicarono la legge di Ostwald a elettroliti ai quali di sua natura essa non era applicabile, deducendo poi dagli scarti, che in tali casi essa necessariamente presenta, la sua invalidità.

Così ad esempio G. Newton Levis ²⁾ portò, recentemente, come prova della invalidità della legge di Ostwald, gli scarti del ferro-cianuro potassico; dimenticando però che tale elettrolita nella dissociazione completa dà luogo non a due, ma (pur trascurando la debole dissociazione dell'ione complesso $FeCy_6$) a 5 ioni, e quindi richiederebbe una differente equazione di equilibrio; e che nella realtà esso complica la dissociazione con quella multipla, con la idrolisi e molto probabilmente anche con l'esistenza di aggregati di ioni e molecole!

2^a L'applicabilità della legge di Ostwald è però ancora limitata dal fatto che la deduzione della equazione (1) è fondata sulla ipotesi che la soluzione dell'elettrolita non solo segua le leggi dei gas perfetti (limitandone perciò la validità

1) Alla fine di questa nota vedremo come essa si è potuta applicare agli elettroliti ternari, che danno luogo alla dissociazione multipla.

2) *Zeit. Phys. Chem.* 70, 1910, pag. 216.

alle soluzioni molto diluite), ma che pur sieno trascurabili tutte le azioni possibili fra le singole monadi derivanti dalle cariche elettriche degli ioni (Jahn).

La equazione (1) esprime perciò, anche per gli elettroliti che soddisfano alle condizioni prima imposte, una legge approssimata; e infatti ponendo con Jahn il volume e l'energia interna, e quindi il potenziale termodinamico della soluzione, pur funzioni di queste azioni scambievoli, si deduce non già la equazione di Ostwald, ma indicando con n il numero di molecole di solvente contenute in mille grammi della soluzione, e con a e b due costanti numeriche, la:

$$\frac{C_1^2}{C_s} e^{-\frac{a(C_1+C_s)}{n} + \frac{C_1(2a-b)}{n}} = K$$

che differisce da quella di Ostwald soltanto per il termine esponenziale. Ne segue che la quantità K di Ostwald non è in realtà una costante, ma ha per espressione:

$$K = K e^{\frac{a(C_1+C_s)}{n} - \frac{C_1(2a-b)}{n}}$$

e quindi è facile di interpretare una almeno delle cause del diverso comportamento degli elettroliti deboli dai forti.

Nei primi, essendo sempre molto piccola la dissociazione, avviene che il contributo portato dalle azioni di Jahn, nella espressione del potenziale termodinamico della soluzione, può venire trascurato rispetto al termine principale, e quindi verificarsi con grande approssimazione la legge di Ostwald; mentre nel secondo caso la grande dissociazione accresce la importanza del termine di Jahn e rende insufficiente la espressione di Ostwald.

E il fatto è che la equazione di Jahn rappresenta la relazione fra la concentrazione delle molecole non dissociate e quella dei prodotti della dissociazione, in ogni condizione di diluizione, molto meglio dell'equazione di Ostwald.

2. Tuttavia, la pratica dimostra che non è possibile di imputare tutte le anomalie degli elettroliti forti alla mancanza del termine di Jahn, ed infatti è facile di convincersi che se

ne deve ricercare in gran parte la causa pur negli errori sistematici che generalmente si compiono nella misura delle quantità C_1 e C_3 .

Differenziamo perciò la equazione (2) ponendo la condizione: $V = \text{costante}$; e dividiamo membro a membro. Si ottiene così la:

$$(3) \quad \frac{dK}{K} = \frac{d\alpha}{\alpha} \left(2 + \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$$

la quale indica che posto α noto con un errore $d\alpha$, questo porta in K una variazione (dal valor vero) che per i piccoli valori di α (cioè per gli elettroliti deboli) è dell'ordine del doppio dell'errore relativo in α , mentre per i valori assai grandi di α (cioè per gli elettroliti forti) essa può superare ogni limite discreto.

Ed eccone un esempio:

Posto che l'errore relativo di α sia appena dell'ordine di uno per cento (errore che in pratica si ha, in generale, pur nelle misure molto accurate), la variazione di K è:

per $\alpha = 0,50$ (caso di un elettrolita debole) del 3 per cento
 » $\alpha = 0,90$ dell' 11 »
 » $\alpha = 0,99$ (caso di un elettrolita forte
 molto dissociato) del 111 »

Nel nostro caso si osserva però che le variazioni di K (rispetto a un suo valore estremo) sono, in media, tutte dello stesso segno, e quindi l'errore in α che a noi qui più interessa di considerare è un errore sistematico.

Per trovarne l'origine, consideriamo ad esempio il caso in cui α si deduce mediante misure di conduttività, con la equazione:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}.$$

Si deve perciò osservare anzitutto che un errore sistematico di α deriva dall'aver supposto nell'equazione di Kohlrausch le velocità degli ioni indipendenti dalla concentrazione, mentre le esperienze di Jahn e di Noyes dimostrano che essi variano con essa; e quindi indicando con U e V le velocità degli

ioni alla diluizione V e con U_∞ e V_∞ le stesse quantità alla diluizione limite, e con S un coefficiente di proporzionalità, si dovrebbero scrivere le equazioni:

$$\lambda_v = (U + V) S \alpha$$

$$\lambda_\infty = (U_\infty + V_\infty) S$$

e quindi calcolare la α con la:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \frac{U_\infty + V_\infty}{U + V}$$

e non con la ¹⁾

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}.$$

Ne risulta che il grado di dissociazione calcolato nel modo usuale è differente dal vero, e tanto di più quanto più lontana è la diluizione limite dalla diluizione V ; causando così un errore sistematico in K , variabile con la diluizione, ma sempre nello stesso senso.

Ma è da ricordare che esiste ancora un'altra causa per cui la quantità α quale è dedotta dalle misure di conduttività è minore della vera; poichè bisogna por mente alle impurità dell'acqua usata come solvente, a quelle delle sostanze adoperate e a quelle superficiali degli elettrodi; le quali tutte contribuiscono ad aumentare erroneamente la λ_∞ , quando è dedotta per estrapolazione.

3. E ora veniamo ai risultati di Wegscheider. Le sue considerazioni sono o puramente intuitive, o fondate sull'esame dei risultati sperimentali. Egli dimostra anzitutto (in base ai dati numerici) che una anomalia simile a quella degli elettroliti forti è in realtà presentata dagli acidi organici (elettroliti deboli), ma con minore intensità (in accordo alla teoria di Jahn).

Per gli acidi inorganici osserva poi che entro a un largo campo di diluizione (da $V = \infty$ a $V = 30$ all'incirca), la legge

1) Secondo le esperienze e i calcoli di Jahn e di Noyes i valori di U e V diminuiscono col crescere della diluizione; pensando invece all'azione della viscosità del mezzo, sembra che si dovrebbe ammettere un aumento. Tale differenza è probabilmente dovuta al fenomeno della idratazione degli ioni.

di Ostwald fu dimostrata valida per l'acido arsenico (da Luther), per l'acido bromico, per l'acido iodico e per l'acido periodico (da Rotmund e Drucker) per l'acido cloridrico (da Bogdan) e per l'acido nitrico (pure da Bogdan).

Devia invece l'acido fluoridrico; ma le sue soluzioni, secondo Morgan e Kanolt, contengono ioni complessi.

Per i sali, egli osserva poi che la quantità α non si può calcolare (per verificare la legge della diluizione) in base a un valore di λ_{∞} o poco preciso (quale si deduce dalla somma delle mobilità dei due ioni) o dedotto con una legge empirica, probabilmente discordante da quella della diluizione, come avviene quando si usa il metodo di estrapolazione.

Egli perciò calcola il valore più probabile di λ_{∞} , fondandosi sulle migliori esperienze, mediante un metodo di successive approssimazioni applicato in modo da non seguire alcuna legge che sia in contrasto con quella della diluizione; e da questo, applicando la equazione di Ostwald a diverse concentrazioni, deduce il valore più probabile di K . Verificando poi la legge della diluizione in base a questo valore di K , e cioè calcolando con essa i valori di α , e quindi di λ_{∞} , e confrontandoli con i risultati sperimentali, egli ottiene una eccellente concordanza, la quale non è per nulla minore di quella presentata dagli elettroliti deboli.

Ed è notevole che il sale esaminato da Wegscheider è il KCl , cioè uno dei più forti elettroliti che non danno luogo a ioni complessi.

Egli quindi conclude che *tutti gli elettroliti binari (quando non intervengono fenomeni speciali, come formazione di complessi ecc.) seguono la legge della diluizione nelle soluzioni diluite; e che le eventuali deviazioni esistono soltanto per soluzioni di concentrazione maggiore di 0,03 molelitro, e dipendono anzitutto dal valore della concentrazione degli ioni ¹⁾.*

Ma il grado di dissociazione degli elettroliti si può dedurre non soltanto dalle misure di conduttività elettrica, ma pur da

1) Come indica la teoria di Jahn.

quelle di abbassamento dal punto di gelo, di innalzamento del punto di ebollizione, ecc. Ed è noto che alcuni elettroliti forti (p. e. il nitrato di Cesio ¹⁾) che non sembravano seguire la legge della diluizione calcolando la loro dissociazione con il metodo di Kohlrausch, la seguono invece calcolandola con il metodo di Van t' Hoff-Raoult.

Altri elettroliti però, non apparivano seguire la legge di Ostwald nemmeno esaminandoli in base ai dati crioscopici; e fra questi erano notevoli ad esempio il K Cl e l' Na Cl.

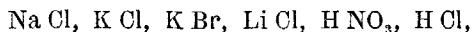
Ma il recente lavoro di Goebel dimostra come il calcolo corretto delle quantità Ci e Cs, eseguito pure in base alle misure crioscopiche, *porta anche in tali casi a un' eccellente verifica della legge di Ostwald.*

Goebel osserva (in accordo con molte considerazioni teoriche) ²⁾ che non esiste in realtà una vera proporzionalità fra la concentrazione delle soluzioni e l'abbassamento del loro punto di gelo, ma che la relazione fra queste quantità può assumere, per i non elettroliti che non diano luogo a complessi o idrati molecolari, p. e. la forma:

$$C = a \Delta - b \Delta^2 + c \Delta^3 -$$

ove C è la concentrazione molare della soluzione, Δ è l'abbassamento del suo punto di gelo, a, b, c, \dots dei coefficienti numerici di grandezza rapidamente decrescente.

Applicando tale considerazione agli elettroliti forti binari, Goebel deduce facilmente i valori di Ci e Cs dalle esperienze di Loomis, di Hausrath, di Jahn ecc.; e calcola la costante K con la equazione di Ostwald, ottenendo entro a un larghissimo campo di concentrazione una meravigliosa verifica per le soluzioni di:



e pur notevoli per quelle di KOH.

Ecco ad esempio i valori medi di K dedotti dai dati di Goebel:

1) Grassi « Notizie sulla teoria degli ioni », pag. 170.

2) Goebel. *Z. Phys. Ch.* 53. 1905 e 53. 1906.

Na Cl	K = 0,220
K Cl	0,205
K Br	0,201
Li Cl	0,263
H Cl	0,307
H NO ₃	0,250
K O H	0,188

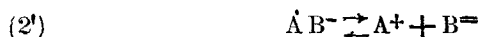
essendo lo scarto del medio, p. e. del Na Cl, appena eguale a 7 per cento.

Ricordo che col metodo della conduttività (dalle misure di Kohlrausch e Maltby) Wegscheider ¹⁾ dedusse per il K Cl (a 18°) $K = 0,126$, e io ²⁾ per l'acido cloridrico (dalle misure di Noyes e dei suoi allievi) $K = 0,36$, valori che si accordano assai bene, nell'ordine di grandezza, con i precedenti.

4. A pag. 447 di questa nota, ho fatto rilevare che la legge di Ostwald non può di sua natura, esser valida per gli elettroliti ternari; tuttavia se si considera il fatto che la dissociazione di un elettrolita ternario avviene in generale in due tempi successivi secondo gli schemi:



oppure secondo gli:



a seconda che è bivalente il radicale elettropositivo o il radicale elettronegativo; si vede che è possibile di applicare la legge di Ostwald successivamente alle equazioni (1) e (2), o (1') e (2)', deducendo così due costanti (K_1 e K_2) di cui la seconda è caratteristica per la dissociazione dell'ione complesso $A B^+$, o del $A B^-$.

Ma perchè tale operazione sia possibile è necessario di conoscere le concentrazioni delle molecole non dissociate, e

1) loco citato.

2) « Sul calcolo della idrolisi dei sali di acido e di base forte ». *Atti Soc. Chimica Italiana*. Vol. II, fascicolo X. 1910.

di tutte le tre specie di ioni esistenti nella soluzione alle diverse concentrazioni, cosa che evidentemente presenta, in generale, notevoli difficoltà.

Tuttavia una tale applicazione fu fatta con successo (specialmente da Ostwald e dai suoi allievi) per gli acidi organici bibasici. Mancava però la correlativa per gli elettroliti fortemente dissociati e specialmente per i sali inorganici ternari, e ad essa soddisfece Goebel ¹⁾, istituendo al solito i suoi calcoli sulle misure crioscopiche.

Goebel studiò in particolare i sali: Ca Cl_2 , Ca Br_2 , Mg Cl_2 , Sr Cl_2 , Ba Cl_2 , nonchè l'acido solforico, ottenendo per i valori di K_1 e di K_2 dei sali alle diverse concentrazioni comprese fra 0,1n. e 0,4n. e per l'acido solforico fra 0,001n. e 0,4n., una meravigliosa (e inaspettata) costanza.

Ed eccone ad esempio i valori medi da lui ottenuti:

Mg Cl_2	$K_1 = 10,0$	$K_2 = 0,152$
Ca Br_2	10,0	0,159
Ca Cl_2	5,91	0,109
Sr Cl_2	5,0	0,086
Ba Cl_2	3,0	0,080
H_2SO_4	0,45	0,0172

E, ciò che è assai interessante, il Goebel, calcolando le conduttività di questi sali alle diverse concentrazioni, in base ai valori delle concentrazioni degli ioni che si deducono dai valori di K_1 e di K_2 surriferiti, trovò una eccellente concordanza con i dati forniti dalle misure dirette.

Dopo di che io credo possa ritenersi dimostrato e confermato il diritto di continuare ad assumere come base teorica della chimica-fisica degli elettroliti binari (in soluzioni diluite) la legge della diluizione, tenendo però sempre presente che *essa deve considerarsi come una legge limite, che in pratica è capace di buona approssimazione solamente quando sia razionalmente applicata, calcolata e interpretata.*

O. SCARPA.

1) Loco citato.

Misure e nuovi apparecchi relativi ai fenomeni termici.

a) *Dilatazione, tensione di vapore e calore di vaporizzazione.* Per la importanza che hanno come dati fondamentali i coefficienti di dilatazione e di tensione dei gas, conviene richiamare l'attenzione sulle nuove tabelle ricalcolate dal Leduc (C. R. 1909) in base ai valori più attendibili dei volumi molecolari, le quali danno i coefficienti di dilatazione e tensione media tra 0° e 100° (α_{0-100} , β_{0-100}) e i coefficienti di dilatazione e tensione a 0° (α_0 , β_0) per venti gas. Senza riportare qui l'intera tabella, credo utile tuttavia di estrarne alcuni dati relativi ai gas più comuni, i quali dati differiscono di qualche poco da quelli ritenuti fin qui come i più probabili: il Leduc ritiene che i valori calcolati non siano in alcun caso affetti da errore relativo superiore a $\frac{1}{1000}$.

Gas	$\alpha_{0-100} \cdot 10^6$	$\beta_{0-100} \cdot 10^6$	$\alpha_0 \cdot 10^6$	$\beta_0 \cdot 10^6$
H	3662	3664	3662	3664
N	3671	3672	3673	3662
CO	3671	3672	3675	3673
O	3673	3673	3676	3673
NO	3675	3674	3678	3674
CO ₂	3724	3713	3750	3725

Come esperienze di revisione delle esperienze anteriori e per la importanza dei dati fondamentali a cui si riferiscono sono pure notevoli le ricerche di Knudsen relativamente alla tensione di vapore del mercurio e quelle di Scheel ed Heuse relative alla tensione massima del vapor d'acqua al disotto di 0° (*Ann. der Physik*, 1909), ricerche che fanno parte di una serie di esperienze di revisione dei dati fondamentali istituita dal Reichsanstalt. Il metodo adoperato dal Knudsen per determinare la tensione di vapore del mercurio, metodo assai sem-

plice ed originale, è basato sopra una formula relativa al passaggio di un gas attraverso ad un foro sottile praticato in un diaframma che chiude un tubo, tra i cui estremi esiste una differenza di pressione; e precisamente il peso G di gas che passa nel tempo τ è dato da:

$$G = \sqrt{\rho} \frac{p' - p''}{W_1 + W_2} \tau$$

essendo ρ il peso specifico del gas alla temperatura dell'esperienza e alla pressione unitaria $\left(\frac{\text{una dine}}{\text{cm}^2}\right)$, ed essendo $p' - p''$ la differenza di pressione tra due punti del tubo tra i quali esiste la resistenza W_2 , per fatto del movimento del gas nel tubo e W_1 , per fatto del foro praticato nel diaframma; $W_1 = \frac{\sqrt{2\pi}}{A}$, essendo A l'area del foro, e W_2 si può pure calcolare del diametro e dalla lunghezza del tubo.

Se quindi in un apparecchio opportuno, di cui le due parti sono tra loro riunite mediante un tubo con diaframma forato, si pone da una parte del mercurio che si mantiene, ad esempio a 0° , mentre l'altra parte è tenuta a temperatura molto bassa (anidride carbonica solida), si può ritenere praticamente $p'' = 0$ e dal peso di mercurio raccolto, dopo un tempo τ abbastanza grande, nella parte più fredda dell'apparecchio si può ricavare p' , tensione di vapore a 0° : per conoscere poi la tensione di vapore a temperature più elevate basta che la parte più fredda dell'apparecchio sia a 0° .

Dalle esperienze eseguite risulta che la temperatura di ebollizione del mercurio sotto la pressione di una atmosfera sarebbe $355^\circ,1$; risulta pure che la tensione di vapore del mercurio può essere rappresentata con sufficiente precisione mediante una formula del tipo di quella proposta da Hertz, coi valori delle costanti qui sotto riferiti:

$$\log_{10} p = 10,5724 - 847 \log_{10} T - \frac{3442,26}{T}.$$

Nella memoria è poi contenuta una tabella relativa alle tensioni di vapore da -50° sino ad 890° costruita utilizzando anche le precedenti esperienze di Hertz, Ramsay e Young etc.:

tabella che può essere utilizzata con molto vantaggio da chi abbia bisogno di conoscere per le proprie esperienze la tensione di vapore del mercurio.

Anche la tensione di vapore sopra l'acqua (soprafusa) al disotto di 0° e sopra il ghiaccio possono secondo Scheel ed Heuse essere rappresentate con discreta approssimazione dalla formula di Hertz coi valori qui sotto segnati delle costanti:

per l'acqua:

$$\log p = 23,55887 - 5 \log T - \frac{2925,82}{T}$$

e pel ghiaccio:

$$\log p' = 11,5046 - 0,4 \log T - \frac{2694,2}{T}.$$

Le misure di tensione di vapore (eseguite col *manometro ad inclinazione* di Lord Raileigh) si estendono per l'acqua soprafusa sino a -16° e pel ghiaccio sino a -66° , mentre le esperienze anteriori di Juhlin si estendono per l'acqua sino a -50° e quelli di Marwin per il ghiaccio sino a -52° .

I risultati ottenuti hanno permesso di verificare una conseguenza della formula di Clapeyron, che cioè la differenza fra la tensione di vapore dell'acqua soprafusa e quella del ghiaccio deve presentare un massimo a $-11^{\circ},7$ circa, massimo la cui esistenza, indipendentemente dalla formula di Clapeyron, risulta evidente pel fatto che tale differenza è nulla a 0° e dovrebbe essere naturalmente estremamente piccola per temperature molto basse (e nulla infine allo zero assoluto), qualora a tali temperature si potesse parlare di tensione di vapore dell'acqua soprafusa.

Anche i dati relativi al calore di vaporizzazione dell'acqua dovrebbero essere leggermente modificati secondo le recenti esperienze di Henning (*Ann. der Physik*, 1909) per l'intervallo di temperature tra 100° e 180° e che completano le sue precedenti esperienze tra 30° e 100° . Nell'intervallo tra 100° e 180° il calore di vaporizzazione può essere rappresentato con sufficiente approssimazione da:

$$L = 538,46 - 0,6422 (t - 100) \\ - 0,00083 (t - 100)^2.$$

b) *Lavoro interno nei gas.* I risultati delle prime esperienze in proposito di Joule e Thomson sono stati di frequente ritenuti quantitativamente come poco sicuri: malgrado questo però le esperienze di verifica non sono state finora relativamente molto numerose.

Recentemente il Douglas (*Phil. Mag.*, 1909) ha eseguito nuove misure dell'effetto Joule-Thomson per l'anidride carbonica servendosi di anidride carbonica liquida o fortemente compressa in piccole sferette di acciaio, quali si trovano anche in commercio e facendo avvenire l'espansione entro un opportuno calorimetro. Le esperienze si dividono in due gruppi, quelle eseguite a temperatura inferiore e quelle eseguite a temperatura superiore alla critica; per le prime è necessario tener conto nel calcolo del calore di vaporizzazione del CO_2 , il che naturalmente lascia molta incertezza nella valutazione dell'effetto Joule-Thomson, mentre nel secondo caso l'anidride carbonica è già allo stato gassoso prima dell'espansione.

Le esperienze eseguite a temperatura sensibilmente costante ed uguale a 34° circa avrebbero dato come risultato un raffreddamento di $1^\circ,21$ e quelle eseguite tra 32° e 40° un raffreddamento (in media) di $1^\circ,025$ per ogni atmosfera di caduta di pressione: valori non troppo discosti da quelli già noti in proposito. L'Autore si propone però di migliorare la disposizione sperimentale e di istituire quindi nuove esperienze di maggior precisione. Anche il Dalton (*Versl. k. Ak. van Vet.*, 1909) eseguendo nuove esperienze sull'idrogeno a bassa temperatura e sull'aria arriva a risultati in sufficiente accordo con quelli di Joule e Thomson etc. In particolare egli trova che il punto di inversione dell'effetto Joule-Thomson per l'idrogeno è funzione della pressione iniziale.

c) *Calori specifici.* Tra i molti lavori relativi ai calori specifici, che non sono però di interesse generale, credo segnalare le ricerche di Wenz (*Monat. Ber.*, 1909) relative alla determinazione del rapporto $\frac{C_p}{C_v}$ pei vapori di potassio, ricerche che portano un notevole contributo allo studio dello stato molecolare dei metalli allo stato di vapore. Le esperienze sono state eseguite col metodo di risonanza del Quincke, il quale

consiste nell'eccitare, mediante un diapason, le vibrazioni di un gas o vapore contenuto in un tubo di cui un estremo è chiuso da uno stantuffo mobile, l'altro da una lastrina di mica argentata, di cui si possono quindi riconoscere i moti vibratorii, e determinando quindi la velocità del suono nel vapore studiato mediante confronto con un altro gas (aria od anidride carbonica). L'esperienza dette per il rapporto $\frac{C_p}{C_v}$ un valore un poco

più elevato di 1,67: ad ogni modo l'autore conclude per la monoatomicità delle molecole di potassio allo stato di vapore: ricordiamo a questo proposito che già da esperienze anteriori, fondate in gran parte su determinazioni di densità di vapore risulta pure la probabile monoatomicità delle molecole metalliche per Hg, Cd, Zn, Ag, Pb, Tl.

d) *Esperienze e misure a temperatura elevata.* La temperatura di fusione del platino, sin da quando fu proposta l'unità Violle, fu oggetto di numerose determinazioni spesso tra loro assai discordanti; Waidner e Burgess (*Phys. Rev.*, 1909) hanno ripetuto tale determinazione misurando le temperature col metodo ottico: la temperatura di fusione sarebbe intorno ai 1770°, valore che si accosta a quelli dati da Holborn e Holman, i quali tutti differiscono però sensibilmente dai valori trovati da Fery e Chénevau, pure misurando le temperature col metodo ottico, (valori compresi tra 1690° e 1740°). Però gli autori ritengono che, causa il metodo adoperato per la misura delle temperature, i valori trovati da Fery e Chénevau non meritino troppa fiducia.

L'uso della stufa elettrica ha permesso pure di eseguire con relativa semplicità nuove misure delle temperature di ebollizione dei metalli, e la pirometria ottica di fissare queste temperature con maggior precisione che per il passato.

Con questi metodi appunto il Greenwood (*Proc. Roy. Soc.*, 1909) determina la temperatura di ebollizione del rame, ferro, argento etc. sia in una atmosfera di azoto, sia in una di idrogeno. È da notare che tutte le esperienze eseguite dettero senza eccezione in una atmosfera di azoto valori considerevolmente più elevati che in una atmosfera di idrogeno; siccome durante l'esperienza sopra il metallo in fusione passa

una corrente gassosa, (H_2 od N_2), il Greenwood spiega tale differenza ammettendo che per la diversa velocità di diffusione dei vapori metallici nei due gas la tensione del vapore in questione al disopra del metallo fuso sia diversa nei due casi. Per quanto sia discutibile se altre cause non possano influire a determinare quella differenza, credo tuttavia utile di riferire i valori delle temperature di ebollizione trovati dal Greenwood, tanto più che per alcuni metalli si tratta di dati nuovi, e per altri, pur esistendo già determinazioni in proposito, i valori del Greenwood differiscono notevolmente (salvo per il magnesio e il bismuto) da quelli già noti.

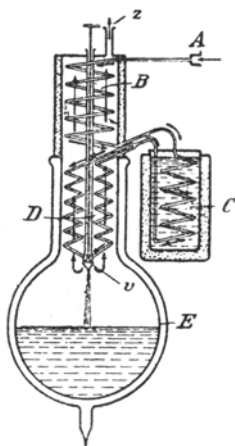
Sostanza	Temp. ebollizione	
	in H_2	in N_2
Cu	2310	2450
Sn	2270	2350
Ag	1955	2050
Pb	1525	1570
Bi	1420	1500
Sb	1460	1530
Al	—	1800
Fe	—	2450
Mn	—	1900
Cr	—	2200
Mg	—	1120

e) *Strumenti. Nuovi apparecchi per la liquefazione dei gas.* Il Claude descrive nel *Journal de Physique*, 1909 un nuovo modello del suo apparecchio ad espansione con lavoro esterno sul quale, mediante il principio del cosiddetto *retour en arrière* applicato all'aria liquefatta, effettua con ottimo rendimento la progressiva separazione, allo stato gassoso, dei vari elementi dell'aria.

È importante osservare che l'apparato, pur essendo di dimensioni assai limitate, permette di separare in un'ora circa 10 metri cubi di gas ossigeno quasi puro ed un litro circa all'ora di *neon* e di *elio*: anche il prezzo dell'apparecchio non è relativamente molto elevato, poichè la Società per l'*Air liquide* lo fornisce con particolari facilitazioni ai laboratori scientifici.

Molto consigliabile per gli istituti che non dispongono di grandi mezzi e specialmente per scopo dimostrativo a causa della semplicità di funzionamento e del mite costo è il nuovo liquefattore costruito dalla *Società Heylandt* in Hamburg. Per l'uso di questo apparecchio veramente è necessario che sia possibile procurarsi aria compressa (secca e senza CO_2) a 150 atmosfere circa in bombe di acciaio; questo però si può avere adesso in parecchie delle nostre città, approfittando di impianti industriali del luogo.

Mediante una bomba di acciaio che contenga cinque metri cubi di aria di pressione ordinaria compressi a 150 atmosfere ed usando un piccolo liquefattore del costo di 110 Marchi soltanto, è possibile ottenere dopo pochi minuti qualche centimetro cubo e dopo una mezz'ora (cioè durante una lezione) più di 300 centimetri cubi di aria liquida.



Il liquefattore, che è rappresentato schematicamente nella qui unita figura, consta di un primo serpentino di raffreddamento B, attorno al quale passa l'aria di ritorno dopo l'espansione, successivamente di un secondo serpentino C (rappresentato lateralmente nella figura schematica, ma effettivamente disposto al disopra di B) immerso in un miscuglio frigorifero di ghiaccio e cloruro di calcio, infine del serpentino liquefattore propriamente detto D, il quale è un doppio serpentino

di rame a spire molto serrate, di cui le due vie si riuniscono in *v* alla valvola di espansione: esso occupa il collo di una grossa bottiglia di Dewar, fissata all'apparecchio mediante un collare di gomma, sul fondo della quale bottiglia si raccoglie l'aria liquefatta.

La valvola di espansione deve essere regolata in modo che la pressione nella bottiglia superi di 40 o 50 centimetri di acqua la pressione esterna.

Con modificazioni assai semplici, che raddoppiano il costo dell'apparecchio questo può essere adoperato anche per ottenere idrogeno liquido.

A. CAMPETTI.

La massa dell'energia.

Nella crisi che attraversano tuttora i principi fondamentali della fisica gli uni o gli altri han subito diverse vicende.

Per alcuni i dubbi emersi si sono man mano chiariti, e poi nuove difficoltà sono insorte, cosicchè il loro stato attuale non dà alcun affidamento che non abbia a subire dei cambiamenti ben prossimi. Per altri si è trattato invece di difficoltà temporanee, che ricerche ulteriori ovvero allargamenti opportuni delle idee dominanti han permesso di rimuovere.

Così il principio della conservazione dell'energia parve gravemente compromesso dalla scoperta che il radio emette continuamente energia calorifica. L'ipotesi che avvenissero, insieme, delle trasformazioni nell'interno dell'atomo di radio, svincolanti quantità di energia intratomiche incomparabilmente superiori a quelle messe in giuoco nelle reazioni chimiche, parve, ed era allora in realtà, un mezzo artificioso per ristabilire l'impero del principio controverso. Ma ciò che adesso sappiamo sul meccanismo dei processi di disintegrazione degli atomi radioattivi, e soprattutto il fatto innegabile della loro trasformazione che limita l'emissione di energia a *un tempo finito*, ci assicura ormai che la fede nella validità del principio non fu invano riposta.

Una crisi più grave hanno traversato il 2° e il 3° principio della dinamica, dei quali l'uno, esprimente la proporzionalità delle forze alle accelerazioni, sembra ormai definitivamente retrocesso al modesto rango di legge approssimata. La costanza della massa, che esso richiede, sembra difatti gravemente contraddetta dalle esperienze sulla variabile deviabilità dei raggi catodici e dei raggi β , ed è decisamente respinta dalla meccanica lorentziana e relativistica.

Nè miglior sorte pareva che potesse spettare al 3° principio, dell'uguaglianza tra l'azione e la reazione, o della conservazione delle quantità di moto, poichè vi si sottraggono certamente le azioni elettromagnetiche esercitantesi tra diversi corpi in presenza. Indipendentemente dalla concezione elettromagnetica, è un dato di fatto l'esistenza della pressione della luce, che a quel principio in parte contraddice. E infatti tra due corpi che si scambino calore per via di radiazioni si esercitano, allo stato di regime, forze eguali e contrarie che tendono ad aumentare la loro mutua distanza. Ma se dei due corpi l'uno emette in maggior misura dell'altro, nei primi istanti dell'emissione (quando cioè la luce dell'uno non ha ancora raggiunto l'altro) i due corpi, provano un'azione di rinculo di diverso valore. E se un corpo isolato irradia da una sola parte, verso lo spazio vuoto infinito, subirà da solo l'effetto del rinculo, nè si vede, dove, e quando, e come possa aver luogo il compenso.

Così Einstein ha potuto ideare un dispositivo concettuale mercè il quale un involucro chiuso, impermeabile alle radiazioni, riuscirebbe a mettersi in moto permanente in una qualunque direzione per sola virtù di forze interne al sistema, e in contraddizione perciò col principio della conservazione del centro di gravità ch'è una diretta conseguenza del 3° principio anzidetto.

A ristabilire la validità di questo principio, ritenuto da molti come una delle leggi che il progresso scientifico dovrà rispettare, è nata tutta una dottrina recente, la quale revoca in dubbio l'idea attuale che le radiazioni aventi origine dalle sorgenti di luce siano immateriali; e s'incontra in una maniera singolare, tanto per questa come per altre conseguenze,

con la teoria della relatività, pur seguendo processi radicalmente diversi. S' intende subito come attribuendo alle radiazioni una certa massa viaggiante nel senso della luce sparisca la contraddizione col 3° principio originata dall' effetto di rinculo delle sorgenti luminose. Ma l' Hasenöhrl ¹⁾, il quale fu il primo a emettere l'idea che l'energia raggiante contenuta in un involucro presenti un'apparente inerzia contro le forze acceleratrici o ritardatrici, e che perciò essa sia provveduta d'una massa apparente, si servì di considerazioni assai differenti da quelle cui si è sopra accennato; e precisamente dedusse quell'idea da alcune ipotesi ragionevoli sovrapposte alla teoria elettromagnetica di Lorentz.

La conclusione è la seguente: un fascio di radiazioni d'energia E strappa alla sorgente che le emette e apporta al corpo che le riceve una massa apparente m data da

$$(1) \quad m = \frac{E}{c^2}$$

ove c denota la velocità della luce.

Due anni dopo Einstein ²⁾ dedusse la medesima conseguenza, in maniera semplicissima, dalla sua teoria della relatività. Dimostrò cioè che alla emissione d'una quantità d'energia E da parte d'un corpo deve corrispondere la perdita della massa E/c^2 , e che un guadagno eguale prova la massa del corpo se l'energia E gli viene comunicata sotto qualsiasi forma.

Dal punto di vista della teoria di Lorentz la dimostrazione di Hasenöhrl venne ripresa e migliorata da Mosengeil ³⁾, che eliminò alquante ipotesi non necessarie; mentre Max Planck ⁴⁾, poggiandosi sulle equazioni che esprimono il principio di relatività, fondava in modo completo la teoria dell'irraggiamento nei sistemi in moto, confermando i precedenti risultati.

1) Hasenöhrl. *Ann. d. Physik.* 15, p. 344. 1904; 16, p. 589; 1905.

2) Einstein. *Ann. d. Physik.* 20, p. 627; 1906. 23, p. 371, 1907; *Jahrbuch der Radiaktivität*, 4, p. 411, 1907.

3) Mosengeil. *Ann. d. Physik.* 22, p. 868, 1907.

4) Planck. *Ann. d. Physik*, 26, p. 1; 1908.

Un ragionamento molto semplice ¹⁾, dovuto a Lewis, permette di ritrovare la formola (1) applicando direttamente il criterio anzidetto, di rispettare cioè il principio della conservazione dei momenti anche nei processi d'irraggiamento. Si sa infatti che un corpo il quale riceva la quantità E d'energia raggiante, subisce una pressione meccanica eguale a E/c , e perciò, in un minuto secondo, una quantità di moto E/c . Se questa quantità di moto gli vien comunicata da un flusso di materia m che accompagna la radiazione con la velocità c , dev'essere

$$\frac{E}{c} = m c$$

e perciò

$$m = \frac{E}{c^2}.$$

Una massa eguale sarà perduta dal corpo luminoso. La legge della conservazione della materia resta così rispettata.

Secondo tali vedute il Sole perderebbe con le sue radiazioni, una massa di 5000 tonnellate al minuto secondo, e di questa la Terra ne riceverebbe circa una tonnellata. La diminuzione annua di massa del Sole sarebbe di circa 15×10^{16} Kg. corrispondenti alla massa d'un pianeta simile alla Terra e di raggio circa trecento volte più piccolo.

Data la trasformabilità di tutte le forme d'energia in energia d'irraggiamento e viceversa, qualunque forma d'energia dev'essere equivalente a una massa. Se perciò s'identifica l'intero contenuto di massa d'un corpo con il suo contenuto d'energia, sotto tutte le forme, si può concludere che alla massa d'un grammo corrisponde una provvista enorme di energia: equivalente circa a 3000 Kilowattanni.

Il Lewis dedusse alquante conseguenze meccaniche della idea sopraesposta, allo scopo di rimuovere una immediata obiezione. Se la radiazione è costituita da un flusso di materia $m = \frac{E}{c^2}$, la forza viva corrispondente sarà $\frac{m c^2}{2} = \frac{1}{2} E$; non si potrebbe perciò identificare l'energia ricevuta E con la forza viva del flusso materiale, che ne è solo la metà.

1) Lewis. *Phil. Mag.* 16, p. 705, 1908.

Il metodo seguito da Lewis per eludere questa difficoltà è molto interessante.

Egli definisce la quantità di moto Q dall'impulso corrispondente

$$Q = F t$$

ove F è la forza che nel tempo t è capace di estinguerla. Definisce poi la massa come il quoziente di Q per la velocità v , cosicchè

$$Q = m v .$$

Or quando di un corpo si accresce la velocità, comunicandogli forza viva e quindi energia, aumenterà non solo v ma anche m , poichè l'energia comunicata ha anch'essa una massa. Detta perciò dE la variazione di energia nel tempo dt , sarà

$$dE = F v dt = v dQ$$

e

$$dQ = m dv + v dm$$

cosicchè

$$(2) \quad dE = v (m dv + v dm) .$$

La variazione dm è quella prodotta dall'aumento dE dell'energia e perciò, data la (1), sarà

$$(3) \quad c^2 dm = v (m dv + v dm) .$$

Integrando questa equazione differenziale in m e v si ottiene facilmente

$$(4) \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

nella quale m_0 denota la massa del corpo in riposo. Si perviene cioè alla celebre formola di Lorentz-Einstein che dà la variazione di massa d'un corpo in moto con la sua velocità. L'aumento di massa che si ottiene secondo Lorentz accrescendo la velocità d'un corpo appare così come l'apporto di massa dovuto alla sopravvenuta energia cinetica.

Se poi si valutano tutte le quantità d'energia dE occorse per aumentare da 0 fino a v la velocità del corpo, come si

può fare integrando la (2) e tenendo presente la (3), si perviene alla formola

$$E = m c^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right).$$

Questa formola dà per velocità v piccole rispetto a c

$$E = \frac{1}{2} m v^2$$

cioè la formola ordinaria; invece per v eguale alla velocità della luce

$$E = m c^2.$$

Cosicchè la forza viva sarebbe sempre compresa tra $\frac{1}{2} m v^2$ ed $m v^2$, avendo il primo valore nel caso delle velocità a noi accessibili, mentre diviene $m c^2$, come richiede la (1), quando si tratti del flusso trasportato dalle radiazioni.

A questo proposito si osservi che l'avere quel flusso di radiazione una massa finita, pur muovendosi con la velocità c della luce, esclude che si abbia da fare con materia ordinaria. E infatti qualunque massa ordinaria, in virtù della (4), acquisterebbe un valore infinito muovendosi con la velocità della luce. Questa conseguenza singolare richiederà evidentemente ulteriore esame.

Un altro punto che è utile segnalare è il seguente.

Secondo la teoria di Lorentz-Einstein l'accrescimento di massa d'un corpo per virtù del movimento avverrebbe in modo diverso nelle varie direzioni. Si avrebbero cioè una massa longitudinale e una massa trasversale di valore differente. Invece la nozione che l'accrescimento di massa sia dovuto alla massa della sopraggiunta energia cinetica non lascia vedere l'origine della diversità acquistata dal corpo nelle due direzioni. Non sarà superfluo il ricordare in proposito che la formola (4) dà nella teoria di Lorentz-Einstein la massa *trasversale* del corpo in moto.

Noi siamo partiti dalla (2), e ammessa la (1) siamo pervenuti alla (4). Cioè la ipotesi che l'energia E porti con sè una massa $\frac{E}{c^2}$ ci ha condotto alla legge di variazione della massa con la velocità cui si perviene con le teorie di Lorentz e di

Einstein. Viceversa si poteva partire dalla (2) e dalla (4) e pervenire alla (1); questo fu fatto molto semplicemente dallo stesso Lewis insieme col Tolman ¹⁾.

O anche si poteva partire direttamente dalla teoria di Lorentz o da quella della relatività, che conducono alla (4), e concluderne che alla energia E è associata una massa $\frac{E}{c^2}$. Si comprende adesso come a questo risultato siano appunto pervenuti Hasenöhrl e Mosengeil, dal punto di vista Lorentziano, e lo stesso Einstein, dal punto di vista relativistico; pur seguendo procedimenti completamente diversi.

L'esposizione dei metodi seguiti da questi ultimi non può esser fatta brevemente, nè arreca molta più luce, per quanto si è detto, a questo particolare argomento. Preferisco perciò rinviare i lettori che ne avessero voglia alle rispettive memorie originali.

Può essere invece ben più degno d'interesse il riguardare, sotto la luce delle nuove idee, alcune considerazioni svolte circa dieci anni or sono, dal Prof. Volterra ²⁾ in una sua bella memoria sul flusso dell'energia meccanica.

Egli estese all'energia potenziale newtoniana, all'energia cinetica dei corpi attraentisi e alla loro energia elastica, cioè all'insieme della energia meccanica del sistema, i concetti di Maxwell e Poynting sulla localizzazione e il flusso dell'energia elettromagnetica, deducendo il modo come l'energia meccanica fluisce nello spazio e nella materia, ove la si può immaginare localizzata, durante il movimento delle masse in presenza.

L'aver distribuite nello spazio l'energia di gravità newtoniana e nei corpi l'energia cinetica ed elastica equivale, secondo le idee ora esposte, a supporre distribuita nello intero spazio una certa massa supplementare che, per distinguerla da quella dei corpi agenti, può esser chiamata massa energetica. Per il movimento dei corpi agenti vien disturbata la distribuzione preesistente, e alle linee di flusso d'energia, considerate dal Volterra e da lui tracciate in alcuni casi partico-

1) Lewis e Tolman. *Phil. Mag.*, 18, p. 510, 1910.

2) Volterra. *Nuovo Cimento*, 10, p. 337, 1899.

lari, corrisponderanno linee di flusso reali della massa energetica. Il flusso complessivo d'energia meccanica risulta dall'insieme dei tre flussi newtoniano, cinetico ed elastico, i quali però separatamente non danno la variazione delle tre specie di energia, ma lasciano dei residui che si compensano nella somma, cioè nel flusso reale di massa energetica.

Un teorema importante dimostrato dal Volterra ci dice, intanto, che il flusso totale d'energia che traversa una superficie equipotenziale è eguale a zero; questo significa che durante il movimento dei corpi attraentisi una superficie equipotenziale, nel deformarsi, racchiude una quantità costante di massa energetica.

E poichè durante l'avvicinamento provocato nei corpi in presenza della mutua attrazione la superficie equipotenziale che racchiude una quantità costante di massa energetica si va restringendo, si può dire che l'attrazione newtoniana è l'effetto di una tendenza che ha la massa energetica a condensarsi sempre in minor volume.

D'altra parte il principio della conservazione c'insegna che ogni diminuzione nel contenuto d'energia potenziale entro una superficie che racchiuda una costante provvista d'energia totale, è accompagnata da un aumento della energia cinetica della materia visibile e della sua energia elastica; cosicchè, nel caso dei corpi rigidi, al restringimento della superficie di livello prodotto dall'avvicinamento dei corpi attraentisi corrisponderà un succhiamento della massa energetica ambiente da parte nei corpi medesimi. È veramente suggestivo, per questo, l'esame delle linee di flusso nei casi esaminati dal Prof. Volterra. Quelle linee partono dalla materia e tornano alla materia dello stesso corpo, in altri punti, come se avvenisse un'evaporazione di massa energetica in alcune parti, e una condensazione più abbondante in altre parti del corpo. Io non dubito che un esame più approfondito dell'argomento qui da me appena sfiorato possa fornire i più interessanti risultati.

Roma, Istituto Fisico della R. Università, dicembre 1910.

O. M. CORBINO.
