

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

olio su un'altra uguale striscia fissata in modo da portare avanti e indietro rapidamente la vaschetta sul percorso dei raggi e quindi perpendicolarmente alle linee di forza, senza scuotere menomamente il liquido. Messa la vaschetta fra i poli dell'elettromagnete uno dei quali è massiccio, l'altro è forato con le solite espansioni già descritte, eccitavo il campo mentre la vaschetta era in posizione centrale. Osservavo allora che nella parte intermedia le righe di cui ci occupiamo, si disponevano al centro sensibilmente parallele alla parete anteriore della vaschetta, vicino al polo massiccio si addensavano piegandosi verso la parte stessa, vicino al polo forato si piegavano in senso inverso assumendo la forma di un \int . Se ad un tratto io tiravo rapidamente la vaschetta in posizione eccentrica rispetto ai poli e precisamente in posizione tale da trovarsi ancora vicina alla corona circolare del polo forato e lontana relativamente da quello massiccio, vedevo tosto le linee oscure presentare (contemporaneamente e in maniera più accentuata quelle più interne alla vaschetta) una specie di piegatura che si andava rapidamente spostando verso il polo forato; ciò dava l'idea come di uno strato di maggior potere birifrangente che si portasse verso questo polo. Quando la piegatura era passata le righe riprendevano la nuova posizione che poi conservavano. Potei convincermi ripetutamente che non si trattava di birifrangenza accidentale e in più modi che qui ometterò. Ciò fa dubitare seriamente che in campi non uniformi il fenomeno (o almeno quello presentato dal liquido a birifrangenza positiva) offra il modo di costruire la topografia del campo come era lecito sperare.

Come conclusione possiamo dunque dire di avere stabilito:

- 1) che i corpuscoli in sospensione nel *ferro Bravais* positivo si comportano come vuole la teoria di Lord Rayleigh e cioè come sferette isolanti;
- 2) che un grave dubbio può sorgere che si possano istituire esatte misure del campo magnetico basandosi sulla birifrangenza magnetica di quel liquido.

Fisica-Chimica. — Misura della tensione superficiale col metodo della massima pressione delle piccole bolle (¹). Nota del dott. R. MAGINI, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

1. Negli studi di fisico-chimica si sente di continuo la necessità di fare misure precise e sollecite di tensioni superficiali; ma a tale necessità non risponde la maggior parte dei metodi comunemente in uso. Alcuni, che hanno il pregio di esser semplici e rapidi, non danno che valori relativi, e servono perciò bene in quei casi in cui interessa seguire le variazioni della tensione,

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

più che conoscere il suo vero valore. Altri metodi adatti a fornire misure assolute, presentano, anche in ottime condizioni sperimentali, una grande incertezza nei risultati; primo fra essi quello delle ascensioni capillari, che è certamente il più usato, e nel quale ⁽¹⁾ la divergenza fra le misure può raggiungere anche $\frac{1}{30}$ del valore della costante capillare. E troppo spesso tali metodi si sono usati come relativi, affidandosi sistematicamente a lavori classici, senza pensare che i dati forniti ed accettati per le tensioni superficiali sono ben lontani dal rivestire il significato di costanti fisiche, avendosi quasi sempre tanti valori per quanti furono i metodi e gli osservatori.

Fra tutti i metodi assoluti, il più sicuro ed il più rigoroso è indubbiamente quello delle onde capillari, suggerite da lord Kelvin e realizzato poi da lord Rayleigh; ma esso non è di facile uso, per la sua stessa laboriosità e per la difficoltà che si riscontra nella misura della lunghezza d'onda. Sarà quindi utile vedere se possa venire vantaggiosamente sostituito da un altro metodo, che, pur presentando lo stesso rigore teorico, si presti a più semplici e rapide determinazioni sperimentali. Mi propongo di mostrare nella presente Nota come il metodo delle bolle gaseose suggerito da Cantor ⁽²⁾, soddisfi a tali condizioni.

2. Tralasciando di parlare dei metodi di Simon ⁽³⁾, Jäeger ⁽⁴⁾, Brioukhanoff ⁽⁵⁾, dirò solo che anche Whatmough ⁽⁶⁾ aveva proposto di dedurre il valore della tensione di un liquido dalla pressione con cui vi entra una corrente gasosa; ma la formula da lui suggerita non rappresenta una cosa bene definita, dal momento che in essa figurano valori non esattamente individuati fra i tanti assunti dalla pressione.

Cantor invece, studiando teoricamente il caso di un anello adagiato sulla superficie di un liquido, dimostrò che la tensione può essere determinata con facilità e senza bisogno di alcuna premessa sull'angolo di raccordo se l'anello si riduce ad un tubo circolare con orlo tagliente, perchè in tal caso la superficie della bolla formantesi all'estremità del tubetto può liberamente assumere tutte le forme necessarie al suo completo sviluppo.

Siano: r il raggio del tubo ad orlo tagliente, p la pressione nella bolla, H quella data dal manometro, σ e h la densità del liquido e l'affondamento del tubetto; ρ , ρ_1 , y i raggi di curvatura e l'ordinata di un punto della superficie della bolla, e α infine la tensione del liquido. Si ha:

$$p = H - \sigma h \quad \text{e} \quad p = \sigma y + \alpha \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_1} \right).$$

⁽¹⁾ *Quincke*, W. A. 52, p. 1, 1894.

⁽²⁾ W. A. 47, pp. 399, 422; 1892.

⁽³⁾ C. R. 12, p. 892; 1841.

⁽⁴⁾ Wien. Ber. 100, II, pag. 258, 1891.

⁽⁵⁾ Com. d. Soc. fis-mat. Univ. Kazan, (2), 7, 203; 1898.

⁽⁶⁾ Zeit. f. Phys. Ch., 39, pag. 129; 1902.

In seguito ad una serie di stati di equilibrio p raggiunge il suo valore massimo \bar{p} . Allora, da questa condizione ed in seguito ad opportune trasformazioni sugli elementi geometrici della bolla, Cantor ricava:

$$\alpha = \frac{r\bar{p}}{2} \left(1 - \frac{2}{3}m - m^2 \right), \text{ dove: } m = \frac{\sigma r}{\bar{p}}.$$

Il terzo termine non influisce in generale sul risultato numerico.

Cantor fece alcune misure, a titolo di saggio, servendosi di tubi i cui orli erano ben lontani dall'essere taglienti. Il suo metodo fu invece reso più delicato da Feustel ⁽¹⁾, che se ne valse in una importante e recente ricerca sulle relazioni intercedenti fra le tensioni superficiali ed altre costanti fisiche. Ma questo lavoro, per quanto condotto con grande cura, ha una grave lacuna; perchè l'autore si è occupato della validità del metodo usato soltanto in via incidentale, ed essa non può dirsi dimostrata. Il Feustel infatti si limita a studiare il benzolo ed il nitrobenzolo con tre tubi di platino forniti da Heraeus: e dall'accordo dei risultati ottenuti con due tubetti per ciascuno dei liquidi ricava la prova dell'opportunità e precisione del metodo. Il valore dato per il benzolo ($\alpha_{18^\circ} = 3,12$) è però troppo diverso da quelli avuti da altri sperimentatori [Schiff ⁽²⁾: $\alpha_{18} = 2,83$; Timberg ⁽³⁾: 2,88; Ramsay e Aston ⁽⁴⁾: 2,83; Benard e Guye ⁽⁵⁾: 2,86] per convincere a tutta prima della idoneità del metodo medesimo, la cui riprova può solo risultare da un suo studio sistematico, dall'uso di tubi diversi, e dal confronto dei risultati così ottenuti con quelli cui conduce il metodo delle onde.

3. Ecco in qual modo ho disposto gli apparecchi e condotto le esperienze. Mia prima cura fu di produrre una tenuissima corrente d'aria *pura* per mezzo di un gasometro a caduta d'acido solforico concentrato. Questo, uscendo da una provetta, scendeva per un sottile imbutino lungo un tubo fissato ad una bottiglia a due colli, contenente anch'essa una certa quantità dello stesso acido e riempita di aria pura, dopo filtrature e lavaggi, per spostamento d'acido solforico purissimo. Attraverso un lungo e fine capillare la corrente gasosa giungeva ad un rubinetto a tre vie, e quindi al tubetto e al manometro. Una pera con lana di vetro imbevuta d'acido solforico ed un tubo ad anidride fosforica erano intercalati fra il rubinetto ed il tubo di vetro portante il capillare ad orlo tagliente. Una vite micrometrica col passo di 0,5 mm. e con la testa divisa in 200 parti, portava, a mezzo di una squadra e di due piattafirme unite da viti e tiranti, il tubo suddetto.

⁽¹⁾ Ann. d. Phys., p. 61, 1905.

⁽²⁾ Lieb. ann, 223, 1884.

⁽³⁾ W. A. 30, 545, 1887.

⁽⁴⁾ Zeit. Phys. Chem. 89, 1894.

⁽⁵⁾ Jour. de Chém. Phys., p. 81, 1907.

Il liquido da esaminare veniva posto al disotto in un bicchiere contenuto in altro più grande, chiusi da lastrine di vetro combacianti col capillare, col bicchiere e fra loro; nell'intercapedine si poteva mettere anidride fosforica. In altri casi fu usato un vaso di Dewar: in altri infine una provetta, attraverso il tappo della quale potevano passare a sfregamento il tubo col capillare ed il termometro; l'aria circolava per mezzo di un tubo con lana di vetro ed anidride.

Il manometro ad acqua venne formato da canne di vetro lavorate, i cui diametri erano di cm. 10,40 e 0,48, e si fece la lettura della pressione col catetometro, disponendo prima il cannocchiale in una posizione prossima a quella necessaria per osservare la pressione massima, rendendo poi impercettibile la corrente gasosa allorchè il menisco compariva nel campo, e seguendo col reticolo fino a cogliere l'istante in cui quello improvvisamente spariva. Nessuna precauzione fu bastevole a conservare perfettamente *bagnata* la parete del tubo manometrico; e più di ogni lavaggio chimico, giovò la pulimentazione meccanica con tamponi di cotone e acqua saponata. Si osservò sempre la forma del menisco, e se ne misurò l'altezza.

4. Nella esperienze usai due tubetti di platino e molti di vetro. I primi, come quelli di Feustel, erano di Heraeus, diritti e senza suture, con orlo piano, tagliente, alquanto sfrangiato, compreso fra 1,9 μ e 3,5 μ . Vennero migliorati con fili conici di vetro debolmente smerigliati. Per la praticità del metodo volli costruirne di vetro. Già Cantor aveva fatto dei tentativi, ma lo spessore non scese al disotto di 160 μ . Riuscii ad avere degli ottimi capillari tirando dei tubetti di piccolo diametro e rilevante spessore, scegliendo quelli che al microscopio presentavano un orlo pressochè piano ed una rotondità perfetta dei due margini, spianandoli fino a rendere lucente l'orlo, intaccandoli con acido fluoridrico per un solo istante e ripetendo parecchie volte tale operazione alternata con abbondanti lavaggi per asportare i fluoruri.

Si ebbero così degli orli taglienti e piani di una rotondità e regolarità inaspettate, compresi fra 1,3 μ e 2,8 μ . Oltre tal limite si manifestarono figure di corrosione.

Riporto qui le misure dei diametri dei due tubi di platino (I e II) e di tre qualunque di vetro, fatte al microscopio con scala oculare e micrometro, e dopo avere studiato con cura le condizioni del rischiaramento. Le ultime cifre esprimono in mm. i raggi, ricavati dalla media di tre serie di osservazioni.

I.	99,2	- 99	- 100,3	- 100	- 101,4	- 103	- 101,3	- 101	- 101,2	- mm. 0,32420
II.	75,2	- 76	- 75,4	- 76,6	- 76	- 77,2	- 77,2	- 76	- 75,7	- mm. 0,24525
III.	71,5	- 71,6	- 71,4	- 71,2	- 71,5	- 71,5	- 71,6	- 71,4	- 71,2	- mm. 0,46600
IV.	58,8	- 58,8	- 58,5	- 58,6	- 58,4	- 58,3	- 58,4	- 58,6	- 58,6	- mm. 0,38181
V.	52,7	- 52,8	- 52,7	- 52,9	- 52,3	- 52,4	- 52,7	- 52,9	- 52,8	- mm. 0,34395

Da tali misure risulta la notevole superiorità dei capillari di vetro.

5. Nel computo delle pressioni massime non si introdussero le correzioni per la densità dell'acqua e per la riduzione delle altezze manometriche ad un unico ramo, perchè esse prese assieme portavano una differenza di $77,10^{-5}$ cm. per ogni cm. di colonna liquida a 18° e a 24° , e si compensavano a 21° . Entro tali limiti rimase sempre la temperatura dell'acqua del manometro.

Il catetometro dava con sicurezza il 50^{esimo} di millimetro, e ritengo, in base alle cautele prese per conservare netto il menisco, che questa sia anche l'approssimazione raggiunta nelle misure della pressione massima. E supponendo con Quincke che le misure dei diametri possano farsi con l'errore di $\frac{1}{1000}$, si avrebbe per una elevazione media di 5 cm. l'approssimazione complessiva di $\frac{1}{700}$, ossia la sicurezza per la seconda cifra decimale della costante dell'acqua.

6. *Benzolo e nitrobenzolo.* — Feci la prova sommaria del metodo col benzolo. Venne acquistato dalle ditte Kalbaum ed Erba, e fu trovato esente da tiofene. Ebbi per α_{18} dei valori compresi fra 2,98 e 3,13 mgr/mm , e non concordanti nemmeno per uno stesso tubo. Dalle medie si ricava 3,08, compreso fra i valori 3,06 e 3,12, ricavati per interpolazione dalle misure di Cantor e di Feustel. Il nitrobenzolo di Kalbaum dette risultati analoghi, ma più concordanti e più prossimi a quelli di Feustel. Le divergenze notate fra tubetti diversi sono dello stesso ordine di quelle avute da un medesimo tubo; affermo perciò che esse non dipendono tanto da differenze fra i singoli orli dei capillari, quanto da qualcosa di attinente al metodo stesso. Mi sembra poi accertato che il benzolo non si presti per misure all'aria libera, come generalmente si crede.

7. *Aria liquida.* — Il gazometro fu riempito di idrogeno ricavato da prodotti puri. L'aria liquida, preparata da qualche ora, fu posta in un vaso di Dewar inargentato e con finestre laterali. Aveva una temperatura di $-190^{\circ},5$ ed una densità media di 1,029, e conteneva circa il 65 % di ossigeno. Vennero fatte 12 letture con due capillari diversi, e l'accordo fra i risultati fu buonissimo.

Nulla sembrò perturbare la tensione del liquido, e potetti persuadermi che le lievi divergenze notate per \bar{p} derivavano solo dalla difficoltà di apprezzare l'affondamento dei tubetti, causa la rapida rinnovazione della superficie libera. Riporto in succinto i valori trovati con uno dei tubi:

$$r = \text{cm. } 0,023429; \bar{p} = \text{cm. } 1,059 - 1,043; \bar{p}_m = \text{cm. } 1,053; \alpha = 1,214 \text{ mgr/mm} = 11,91 \text{ dine/cm.}$$

L'altro tubo dette 1,229. La lieve differenza era in parte dovuta alla aumentata percentuale di ossigeno. I risultati sono concordanti fra loro e con quelli di Grunmach ⁽¹⁾, che col metodo delle onde ha trovato, fra 63,9 e 67,6 % di ossigeno, valori compresi fra 11,89 e 12,05 dine/cm , con una media di 11,94.

(¹) Ann. d. Phys. 6, 559, 1901.

8. *Acqua.* — L'acqua distillata freschissima fu tenuta in una bottiglia a due colli, dalla quale si faceva poi uscire mediante pressione d'aria filtrata, e venne continuamente cambiata. Riporto qui appresso i dati sperimentali ottenuti da un grandissimo numero di osservazioni — non meno di venti per tubo — fatte a temperature comprese fra 17° e 23°,3. Le tre ultime colonne contengono i valori medi della tensione in mgr/mm, alla temperatura t° , i medesimi ricondotti a 18° mediante la nota relazione $\alpha_t = \alpha_o - \beta t$, dove per β è stato preso il valore dato da Timberg (0,02052), ed infine i valori massimi osservati per α e ricondotti anch'essi a 18°.

r	t°	p	\bar{p}_m	α_t	α_{18}	α_m
cm. 0,038181	22-23,3	cm. 3,92-3,872	3,903	7,402	7,500	7,534
0,034395	17-18,8	4,394-4,376	4,382	7,498	7,496	7,500
0,031977	19,6-20,3	4,688-4,672	4,679	7,447	6,488	7,504
0,023185	20,6-19,8	6,470-6,432	4,448	7,437	7,502	7,510
					m. 7,497	7,512

Tra i due valori così ricavati la differenza è molto lieve; ma quello ottenuto dai massimi si deve forse considerare come più prossimo al valore vero della costante capillare, per ragioni che esporrò in altra Nota. Ecco intanto i risultati avuti da vari osservatori col metodo delle onde:

Matthiessen ⁽¹⁾, 7,4 fra 15° e 20°; lord Rayleigh ⁽²⁾, 7,533 a 18°; Dorsey ⁽³⁾, 7,466 a 18°; Grunmach ⁽⁴⁾, 7,50 a 20° circa e 7,7 a 17°; Kalähne ⁽⁵⁾, 7,520 a 18°; Pederson ⁽⁶⁾, 7,512 pure a 18°.

La media fra questi valori dà 7,52.

9. Le precedenti esperienze eseguite su due liquidi di piccolissima e di grande tensione superficiale sono indice del buon accordo fra i risultati ottenuti col metodo delle bolle gassose e quelli ricavati col metodo delle onde capillari. Rimangono da spiegare le notevoli divergenze riscontrate con uno stesso capillare e a parità di tutte le altre condizioni sperimentali, specialmente per il benzolo e per l'acqua; divergenze sistematiche che si notano con questo come con qualsiasi altro metodo, e troppo grandi perchè si possano imputare ad errori di osservazione o ad impurità accidentali. Ed una volta trovata la causa permanente di tali deviazioni, dovrà essere possibile realizzare un liquido di tensione superficiale praticamente *costante* e tale da permettere lo studio rigoroso di qualsiasi metodo.

⁽¹⁾ Ann. d. Phys., 38, 118, 1889.

⁽²⁾ Phil. Mag. (5), 30, 395, 1890.

⁽³⁾ Ibid. (5), 44, 369, 1898.

⁽⁴⁾ Ann. d. Phys. 3, 660, 1900; 9, 1261, 1902.

⁽⁵⁾ Ibid. 7, 440, 1902.

⁽⁶⁾ Proc. Roy. Soc. 80, 26, 1907.