

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

scendo questo inconveniente, ha ripetutamente domandato che il tempo gli sia trasmesso direttamente, dall'Osservatorio di Catania. Il che è da sperare venga concesso dalle Autorità competenti, attesa l'importanza di quell'Osservatorio, specialmente per la Geodinamica ».

Elettricità. — *Esperienze con un sistema di condensatori a coibente mobile.* Nota di RICCARDO ARNÒ, presentata dal Socio G. FERRARIS.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Sopra un nuovo metodo di misura del calore di vaporizzazione dei liquidi.* Nota del prof. STEFANO PAGLIANI, presentata dal Socio BLASERNA.

« In recenti ricerche sulla condensazione dei vapori nei tubi metallici (1), ho dimostrato sperimentalmente che in realtà la quantità di vapore condensato in un tubo metallico nell'unità di tempo è semplicemente data dall'espressione: $p = \frac{CS}{r} (T - t)$, in cui r è il calore di vaporizzazione del liquido, C il coefficiente di conduttività esterna, calcolato secondo i dati del Peclet e le formole di Dulong e Petit (2), S la superficie condensante, $T - t$ la differenza fra la temperatura del vapore e quella dell'aria esterna, e che questa quantità di vapore condensata è indipendente, entro limiti abbastanza estesi, dalla velocità colla quale si muove il vapore nel condotto, e cioè dalla quantità di esso generata nell'unità di tempo.

« Fondandomi specialmente sopra quest'ultimo risultato supposi che si doveva poter determinare, valendosi di quella relazione, il calore di vaporizzazione, anche con poca quantità di liquido, e cioè con un generatore di vapore di dimensioni limitate, come un pallone di vetro, una piccola caldaia di rame. Le esperienze istituite con diversi liquidi dimostrarono conforme al vero la supposizione fatta.

« L'apparecchio da me adoperato è costituito nel modo seguente. Il liquido da sperimentare si fa bollire in un pallone di vetro, od in una caldaia di rame. Nel primo caso al collo del pallone è saldato un tubo di vetro del diametro interno di un centimetro, brevissimo, lievemente inclinato, il quale si innesta mediante un turacciolo di sughero in un tubo di rame, che diremo tubo di condensazione. Nel secondo caso la caldaia di rame si

(1) Giornale scientifico di Palermo, 1894, n. 1.

(2) Guido Grassi, *Corso di fisica applicata*, p. 46.

prolunga in un tubo pure di rame, al quale è saldato ad una certa altezza un altro tubo di rame dello stesso diametro che il tubo di condensazione, e che con esso si unisce mediante un giunto a vite.

« A due centimetri circa dall'estremità libera del tubo di condensazione è saldato un tubo di rame più piccolo, del diametro interno di 1 cm. e lungo circa 7 cm., il quale tagliato alla sua estremità a sezione ellittica entra mediante un turacciolo di sughero in un tubo di vetro del diametro di 24 mm. e della lunghezza di 8 cm. La estremità inferiore di questo tubo è chiusa pure da un turacciolo nel quale passa un tubetto di vetro a robinetto. Sopra il detto tubo di vetro a due centimetri circa dalla sua estremità superiore è saldato lateralmente un tubo di vetro più piccolo, il quale è unito ad un tubo a serpentino verticale, circondato da acqua corrente, nel quale si compie la condensazione del vapore.

« Nel collo del pallone o della caldaina è introdotto mediante un tappo un termometro, che dà la temperatura del vapore all'entrata nel tubo di condensazione, e così nella estremità di questo è pure introdotto un termometro che dà la temperatura all'uscita. Accanto al tubo di condensazione sono disposti verso le due estremità, alla distanza di cinque a sei centimetri, due termometri che danno la temperatura esterna.

« Le esperienze si eseguirono nel seguente modo. Portato alla ebollizione il liquido, si attendeva che i due termometri immersi nel vapore indicassero temperature costanti e che il liquido distillasse in modo costante e piuttosto copioso dal serpentino. Allora ad un dato istante, che si notava, si chiudeva il robinetto sopra indicato, cosicchè il liquido condensato nel tubo di rame veniva a raccogliersi nel tubo di vetro, mentre il vapore in eccesso passava nel serpentino. Si disponeva poi subito sotto il robinetto un recipiente pesato, e tenendo aperto quello, si raccoglieva in questo il liquido a misura che si andava condensando. Dopo un intervallo di tempo opportuno, secondo i liquidi, ad un dato istante, che di nuovo si notava, si chiudeva il robinetto, e si poteva incominciare anche subito un'altra determinazione. Ripesando il detto recipiente si aveva il peso di vapore condensato nel tempo misurato, e si riduceva all'intervallo di un'ora.

« Si calcolava il coefficiente C nel seguente modo. È ammesso, e fu confermato come dissi sopra, dall'esperienza, che nel caso della trasmissione di calore attraverso alla parete di un tubo metallico percorso da una corrente di vapore si può assumere come coefficiente di trasmissione il coefficiente di conduttività esterna relativo alla faccia lambita dall'aria. Ora quest'ultimo è dato dalla somma del coefficiente di irradiazione e del coefficiente di convezione. Ciascuno di questi poi è il prodotto di due altri coefficienti: l'uno dipendente soltanto dalla differenza fra le due temperature dei due ambienti, e che chiameremo h per l'irradiazione, e h' per la convezione; l'altro dipendente dalla natura della superficie del corpo, nel caso dello irradimento,

ed è il potere irradiante, che diremo i , oppure, nel caso della convezione, dalla forma e dalle dimensioni del corpo, dalle condizioni di moto dell'aria, e lo diremo k ; cosicchè risulta $C = hi + k'h$.

« Dalla legge di Dulong e Petit si deducono le seguenti formole empiriche pel calcolo di h e h' :

$$h = 124,72 \frac{a^T - a^t}{T - t} \qquad h' = 0,552 (T - t)^{0,233}$$

Ora se noi eseguendo con un dato apparecchio delle esperienze di vaporizzazione coll'acqua troviamo il valore di C per una certa differenza di temperatura p. es. 85° , potremo con essa calcolare k , essendo per il rame $i = 0,16$, ed avuto k per un dato tubo condensante, calcolare poi C per un'altra differenza di temperatura qualunque, e per lo stesso tubo, ed introdurre questo valore di C nella sopra indicata relazione per dedurne r .

« Con questo metodo si fecero determinazioni di calore di vaporizzazione per diversi liquidi per i quali già si hanno valori determinati con altri metodi. Le determinazioni si fecero variando il generatore di vapore e le dimensioni del tubo condensante.

« Nelle tabelle seguenti nella prima colonna è notato il tempo \mathfrak{T} per il quale durò la condensazione, espresso in secondi; nella seconda il peso di vapore p condensato durante questo tempo, espresso in grammi; nella terza la temperatura T del vapore; nella quarta la temperatura t dell'aria esterna; nella quinta il peso di vapore condensato P per ora e per metro quadrato di superficie in grammi, nel caso dell'acqua, oppure il calore di vaporizzazione r , nel caso degli altri liquidi.

« Riguardo alla temperatura T del vapore dirò che ho assunta quella del vapore all'uscita dal generatore di vapore per la seguente ragione. Allo scopo di rendere per quanto possibile piccola la correzione dovuta alla colonna sporgente del termometro, che offre sempre incertezze, mi sono servito di una serie di termometri divisi o in decimi od in quinti di grado, in ciascuno dei quali la estensione della scala era al più di una cinquantina di gradi. In tal modo la colonna sporgente era breve e la correzione a farsi sempre piccola. Ma per la temperatura da misurarsi all'altra estremità del tubo condensante non potei procurarmi un'altra serie di termometri, che soddisfacessero a quella condizione, perciò la porzione di colonna di termometro da introdursi nel tubo doveva esser molto breve e la colonna sporgente quindi molto lunga. Però il massimo abbassamento di temperatura che si ebbe nel vapore fra un'estremità e l'altra del tubo condensante arrivò ad 1° circa per l'anilina, la cui temperatura di ebollizione era 188° e la differenza $T - t = 171^\circ$, e per gli altri liquidi era presso a poco in proporzione di tale differenza, per cui assumendo la temperatura del vapore all'entrata nel tubo invece della media fra le due si poteva commettere un errore che non

arrivava mai a $\frac{1}{350}$. Intanto in tal modo si era più sicuri di avere la vera temperatura del vapore.

« SERIE I. — Il generatore del vapore era un pallone di vetro della capacità di un litro e mezzo circa; il tubo di rame aveva la lunghezza di cm. 117,2 ed il diametro interno di cm. 2,1.

Acqua.

\mathcal{T}	p	T	t	P
1199 ^s	51.112	100.05	17.65	153.46
1218	51.395	100.06	17.70	151.90
1248	52.417	100.06	17.75	151.20
1245	52.697	100.10	17.90	152.37

« Da questi dati si deduce per la differenza media di temperatura 82°3 il valore $CS = A = 0.992$. Per mezzo di questa nel modo sopra indicato si calcolò A_1 per le differenze di temperatura che si avevano cogli altri liquidi nello stesso apparecchio.

Alcool etilico — $A_1 = 0.906$.

\mathcal{T}	p	T	t	r
752 ^s	56.144	77.76	16.2	207.5
716	53.019	77.75	16.3	208.6
697	51.485	77.78	16.5	208.6
781	58.420	77.79	16.6	205.7
729	53.904	77.80	16.6	208.1

« Il medio valore risultante sarebbe 207.7 per un alcool che bolle alla temperatura di circa 77°8 alla pressione di 763^{mm}.8. Ora riguardo al calore di vaporizzazione dell'alcool etilico abbiamo i seguenti dati (1): Andrews trovò $r = 202.4$, essendo $T = 77°9$; Despretz 208.0; Favre e Silbermann 208.9; Schall 206.4 essendo $T = 78°0$ a 760^{mm}; Wirtz 205.07 essendo $T = 78°1$ a 742^{mm}; von Brix per un alcool a 99¹/₂, bollente a 78°4, $r = 214.2$. Il valore da me ottenuto è compreso nei valori ottenuti cogli altri metodi e concorda col maggior numero di essi.

Alcool metilico — $A_1 = 0.869$.

\mathcal{T}	p	T	t	r
1445 ^s	65.438	64.30	15.6	259.5
1637	73.608	64.25	16.0	259.2
1530	68.568	64.35	16.3	259.0

(1) Le citazioni bibliografiche relative a questi ed agli altri dati si trovano tutte nelle recenti tabelle di Landolt e Börnstein. I dati di temperatura e di pressione, che mancano, non si trovano nemmeno nelle memorie originali, che furono tutte riscontrate.

« Valore medio $r = 259.2$, essendo $T = 64.3$ a $750^{\text{mm}}.5$. Favre e Silbermann trovarono 263.9 ; Andrews 263.7 essendo $T = 65^{\circ}.8$; Wirtz 267.5 essendo $T = 64^{\circ}.5$ a 742^{mm} ; Schall 261.7 essendo $T = 66.5$ a 760^{mm} . È quest'ultimo valore il più prossimo a quello trovato.

« Queste differenze nei valori trovati possono dipendere o dalla presenza di acqua che tende ad aumentare il calore di vaporizzazione, o di alcoli superiori, che tendono a diminuirlo. I liquidi da me adoperati erano della fabbrica Trommsdorff, ma non potei eseguire su di essi che distillazioni frazionate per separarne porzioni bollenti a temperatura il più che era possibile costante, anche perchè non ne aveva grandi quantità.

« SERIE II. — Il generatore di vapore era un pallone di vetro di un litro di capacità. Stesso tubo di rame. Dalle esperienze sull'acqua, che per brevità tralascio di riferire, dedussi $A = 1.008$.

Benzina — $A_1 = 0.932$.

\mathcal{T}	p	T	t	r
549 ^s	97.495	79.48	13.7	95.9
387	68.395	79.60	13.8	96.4
586	104.075	79.45	14.1	95.2
557	98.385	79.55	14.1	95.8

« Risulta per valore medio $r = 95.7$, essendo $T = 79^{\circ}.5$ a $750^{\text{mm}}.79$ di pressione. Regnault ottenne 101.9 per una benzina bollente a $80^{\circ}.45$; R. Schiff 93.45 essendo $T = 80^{\circ}.35$ a 765.1 ; Wirtz 92.91 essendo $T = 80^{\circ}.1$ a 742^{mm} ; Schall 93.5 . Il mio valore si accorda abbastanza bene cogli ultimi tre. Per la benzina ha influenza specialmente la non completa essiccazione che aumenta il valore del calore di vaporizzazione.

« La relazione indicata in una Nota precedente ⁽¹⁾, secondo la quale si può calcolare il calore di vaporizzazione mediante i dati delle tensioni di

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Vol. III, p. 70. La relazione a cui qui si accenna deriva dalle due relazioni stabilitesi nella detta nota, e che qui si ripetono essendo sfuggito nella correzione qualche errore. Esse sono:

$$\frac{M_1 \varrho_1}{M_0} = \frac{k_1}{k} \frac{T_1 \frac{d_1 p}{dt} - p \frac{dp}{dt}}{T \frac{dp}{dt} - p \frac{d_1 p}{dt}} e \frac{M_1 A u_1 p}{M A u p} = \frac{k_1}{k} \frac{\frac{dp}{dt}}{\frac{d_1 p}{dt}}$$

dalle quali si deduce

$$r_1 = \frac{M}{M_1} \frac{k_1}{k} \frac{\frac{dp}{dt}}{\frac{d_1 p}{dt}} \left(e \frac{T_1 \frac{d_1 p}{dt} - p}{T \frac{dp}{dt} - p} + A u p \right)$$

ove i termini senza indici si riferiscono all'acqua, gli altri alla sostanza di cui si calcola il calore di vaporizzazione.

vapore, darebbe 92.6, essendo 80°.26 il punto di ebollizione della benzina a 760^{mm}, secondo i risultati delle determinazioni di Young.

Alcool isobutilico — $A_1 = 1.035$.

\mathcal{D}	p	T	t	r
380 ^s	72.065	107.°06	14.1	140.9
495	95.855	108. 01	14.3	139.1
358	67.310	108. 26	15.0	142.6

« Il valore medio sarebbe $r = 140.9$, essendo all'incirca $T = 107.5$ a 751^{mm}.9. Per questa sostanza non abbiamo altre misure dirette del calore di vaporizzazione. Colla relazione sopra citata e dai dati di Naccari e Pagniani sulle tensioni di vapore si calcola $r = 132.2$, essendo $T = 107.04$ a 760^{mm}.

« SERIE III. — Pallone di vetro di $\frac{1}{2}$ litro di capacità. Tubo di rame dello stesso diametro, ma della lunghezza di m. 0.58. Le esperienze coll'acqua diedero $A = 0.576$.

Acetone — $A_1 = 0.493$.

\mathcal{D}	p	T	t	r
1791 ^s	77.890	57.°20	14.0	135.4
1689	71.580	57. 10	14.8	136.0
1507	64.705	57. 20	14.2	136.5

« Come medio valore risulterebbe $r = 135.9$ essendo $T = 57.2$ a 765^{mm}.58. Il Regnault ottenne 129.7 a 56°.55; Wirtz 125.3 a 56°.6 e 742^{mm}.

« SERIE IV. — Il generatore del vapore era costituito da una caldaia cilindrica di rame del diametro di 10 cm., alta 20 cm. sormontata da un tubo pure di rame del diametro di 30 mm. alto 20 cm. A 2 cm. al disotto dell'estremità superiore era saldato con leggerissima inclinazione un altro tubo di diametro uguale a quello del tubo di condensazione col quale era raccordato mediante manicotto a vite. Il tubo condensante riusciva così lungo m. 1.37, essendo sempre il diametro cm. 2.10.

« Citeremo qui anche le esperienze coll'acqua, essendo diverso il materiale costituente il recipiente, in cui si faceva bollire il liquido.

Acqua.

\mathcal{D}	p	T	t	P
1805 ^s	79.025	99.°95	16.3	156.62
1815	79.925	99. 94	16.4	158.53
1824	80.000	99. 94	16.7	156.78
1830	80.765	99. 94	16.9	157.95

« Da questi dati si calcola $A = 1.011$.

Alcool etilico — $A_1 = 0.945$.

\mathcal{D}	p	T	t	r
1064 ^s	84.780	77.°57	15.7	203.9
1087	86.595	77. 62	15.9	203.3
1099	87.960	77. 62	16.0	202.0

« Il valore medio qui risultante sarebbe $r = 203.1$ un poco inferiore al precedente. Però l'alcool usato in queste esperienze era un prodotto di ulteriore distillazione del primo, quindi meglio privato d'acqua.

« SERIE V. — Stesso generatore di vapore; la lunghezza del tubo condensante ridotta però a cm. 0.65.

« Dalle esperienze coll'acqua si ottenne $A = 0.639$.

Alcool amilico — $A_1 = 0.685$.

\mathcal{D}	p	T	t	r
594 ^s	103.95	130.°22	16.9	117.6
571	106.27	130. 52	16.8	116.3
542	100.58	130. 72	16.8	116.9

« Risulta come medio valore $r = 117.0$ essendo $T = 130.5$ a $767^{\text{mm}}.04$. Favre e Silbermann trovarono 121.4; Schall 120.0 per un alcool bollente a $131^{\circ}.0$ a 760^{mm} . Colla relazione più volte indicata e coi dati sulle tensioni di vapore di G. Grassi si calcolerebbe per un alcool bollente a 131.38 a 760^{mm} $r = 118.2$. La concordanza col risultato da me ottenuto è soddisfacente.

Acetato di amile — $A_1 = 0.698$.

\mathcal{D}	p	T	t	r
377 ^s	124.545	140.°29	17.7	72.0
374	122.555	140. 98	18.1	72.1
375	124.495	141. 71	18.2	72.1

« Risulta come medio $r = 72.1$, essendo $T = 141^{\circ}.0$ a $767^{\text{mm}}.14$. R. Schiff per un acetato di amile bollente a $142^{\circ}.0$ a $756^{\text{mm}}.5$ trovò 66.4. I due prodotti hanno però un punto di ebollizione notevolmente diverso, quindi la ragione della differenza sensibile fra i due calori di vaporizzazione.

Toluene — $A_1 = 0.656$.

\mathcal{D}	p	T	t	r
520 ^s	104.020	110.°69	16.2	86.1
531	106.335	110. 97	16.7	85.8
529	105.920	111. 30	16.8	86.0

« Medio valore $r = 85.9$ essendo $T = 111.0$ a $767^{\text{mm}}.01$. R. Schiff trovò 83.55 per un toluene bollente a 110.8 a $765^{\text{mm}}.4$. Colla relazione sopra accennata e coi dati sulle tensioni di vapore di Naccari e Pagliani si calcola $r = 85.3$ essendo $T = 110^{\circ}.32$ a 760^{mm} . La concordanza col valore da me ora ottenuto è soddisfacente.

Metaxilene — $A_1 = 0.698$.

\mathcal{T}	p	T	t	r
385 ^s	117.500	138.985	16.6	77.7
349	106.285	139.02	14.9	79.0
366	111.990	139.32	15.1	78.7
333	103.655	139.51	15.2	77.5

« Medio valore $r = 78.2$ essendo $T = 139^{\circ}.2$ a $768^{\text{mm}}.5$. R. Schiff trovò 78.25 essendo $T = 139.9$ a $766^{\text{mm}}.2$. La concordanza è soddisfacente.

Anilina — $A_1 = 0.758$.

\mathcal{T}	p	T	t	r
374 ^s	127.49	187.09	17.0	105.6
371	126.45	188.3	17.5	105.6
347	118.79	188.6	17.6	105.2

« Medio $r = 105.3$ essendo $T = 188^{\circ}.3$ a $764^{\text{mm}}.74$. Per l'anilina trovai soltanto una determinazione di Petit, il quale, senza alcun dato di temperature pel prodotto sperimentato, dà $r = 93.3$. Però dalla relazione più volte indicata e dai dati sulle tensioni di vapore di Ramsay e Young si calcolerebbe 100.6 per un'anilina bollente a $184^{\circ}.5$ a 760 . Il valore qui trovato è alquanto superiore, trattandosi però di un prodotto diverso. È noto come sia difficile ottenere l'anilina pura.

« Dal complesso dei risultati fin qui esposti mi sembra possa dedursi che i coefficienti di conduttività esterna che si calcolano colle formole di Dulong e Petit, siano applicabili anche nel caso pratico di un tubo immerso nell'aria nelle condizioni ordinarie. Si operava in una stanza piuttosto piccola, in cui venivano convenientemente evitate le correnti d'aria.

« Quindi il metodo indicato per determinare il calore di vaporizzazione mi sembra adatto a dare dei buoni risultati. Secondo i casi si potrà usare un opportuno generatore di vapore e dimensioni diverse del tubo condensante. In generale credo migliore l'uso di un generatore metallico, per evitare di avere parti condensanti di natura diversa.

« Questo metodo poi presenta qualche vantaggio, quello di essere di facile applicazione, di permettere di determinare il valore del calore di vaporizzazione corrispondente a ciascuna frazione di liquido bollente ad una determinata temperatura, di non esigere le correzioni così difficili del metodo calorimetrico.

« Questo metodo può essere conveniente per determinazioni di calore di vaporizzazione di miscugli di liquidi appunto per la ragione ora detta; come pure per determinazioni di detta grandezza a pressioni e temperature differenti di una stessa sostanza.

« Infine mi sembra pure possa sopra lo stesso principio aversi un metodo di misura dei coefficienti di conduttività esterna nei diversi gas e vapori. È mio intendimento di tentare appunto tutte queste applicazioni, a misura che me lo consentiranno i mezzi di laboratorio.

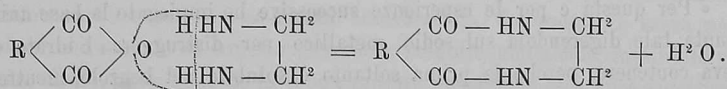
« Il detto metodo di misura del calore di vaporizzazione, per la sua facile applicazione riuscirà al certo utile in tutte quelle industrie in cui per il calcolo degli apparecchi di riscaldamento si ha bisogno di determinare il calore di vaporizzazione di liquidi di composizione ignota o mal definita ».

Fisica. — *Se i nubi temporaleschi sono sempre grandinosi. Grandine anomala.* Nota di CARLO MARANGONI, presentata dal Socio BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione dell'etilendiammina sulle anidridi di acidi bibasici.* Nota di F. ANDERLINI, ⁽¹⁾ presentata dal Corrispondente NASINI.

« In una Nota precedente ho riferito sopra alcuni composti ottenuti per azione delle ortodiammine aromatiche sulle anidridi di acidi bicarbossilici; in quell'occasione ho accennato ad uno studio che avevo intrapreso sulle stesse anidridi coll'etilenediammina, la quale, da quanto sto per esporre apparisce che si comporta in modo analogo alle basi aromatiche e che si ottengono in condizioni simili dei prodotti dello stesso genere. Così avviene la diretta addizione di due molecole delle sostanze poste a reagire alla temperatura ordinaria e successivamente la formazione di un primo prodotto di condensazione per la perdita di una molecola di acqua secondo lo schema:



« Facendo intervenire l'azione del calore si ottengono dei prodotti di condensazione diversi a seconda delle anidridi; fra esse la ftalica fornì un

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica dell'Università di Padova.