ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

nell'idrolisi, cioè il mentocitronellale (1). I tubi esposti durante il periodo luglio-ottobre contenevano ciascuno in soluzione idroalcoolica 10 gr. di mentone; uno di essi era colorato con clorofilla. Dopo l'insolazione, il contenuto dei tubi venne portato a 100 cc. ed in 90 di questi si fece il dosaggio dell'aldeide col metodo di Angeli. Venne pesato il composto rameico dell'acido idrossammico. Dalla soluzione senza clorofilla se ne ottennero 1,8 gr., da quella colorata con clorofilla invece appena 0,1 gr.

Quale interesse possano avere queste osservazioni per la fisiologia vegetale non è qui il luogo di ricercare.

Per ultimo sentiamo il dovere di esprimere al dott. Mario Forni i nostri ringraziamenti per il valido aiuto che ebbe a prestarci in questa ricerca.

Fisica. — *Contributo allo studio delle correnti termoelettriche.* Nota del Corrispondente M. Cantone.

Per uno studio che mi proponevo di fare sulle correnti termoelettriche fui condotto ad applicare le leggi di Kirchhoff ad un sistema di fili in derivazione fra due punti di concorso tenuti a temperature diverse: credo opportuno riassumere qui i risultati relativi a siffatta disposizione, ed esporre alcune deduzioni sulla natura delle correnti termoelettriche.

Mi riferisco per semplicità ad un sistema di 5 fili, e mi servo delle notazioni ordinarie, avvertendo che per le intensità assumo come senso positivo quello che va da una determinata saldatura all'altra, e che in ogni maglia la forza elettromotrice E deve essere considerata uguale a quella che si avrebbe in un circuito formato esclusivamente dei due fili che individuano la maglia stessa.

Partiremo dalle relazioni:

$$i_1 r_1 - i_2 r_2 = E_{12} \quad i_1 r_1 - i_3 r_3 = E_{13} \quad i_1 r_1 - i_4 r_4 = E_{14} \quad i_1 r_1 - i_5 r_5 = E_{15}$$
$$i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 = 0\,,$$

dalle quali, moltiplicando rispettivamente le prime quattro per il prodotto delle resistenze escluse quelle che compariscono nei primi membri, sommando e tenendo conto della quinta si ha:

$$i_1 = \frac{E_{12} r_3 r_4 r_5 + E_{13} r_2 r_4 r_5 + E_{14} r_2 r_3 r_5 + E_{15} r_2 r_3 r_4}{r_1 r_2 r_3 r_4 + r_2 r_3 r_4 r_5 + r_3 r_4 r_5 r_1 + r_4 r_5 r_1 r_2 + r_5 r_1 r_2 r_3} =$$

$$(1) \qquad = \frac{1}{r_1} \cdot \frac{\dfrac{E_{12}}{r_2} + \dfrac{E_{13}}{r_3} + \dfrac{E_{14}}{r_4} + \dfrac{E_{15}}{r_5}}{\dfrac{1}{r_1} + \dfrac{1}{r_2} + \dfrac{1}{r_3} + \dfrac{1}{r_4} + \dfrac{1}{r_5}} = \frac{1}{r_1} \frac{\sum \dfrac{E_{1n}}{r_n}}{\sum \dfrac{1}{r_n}}$$

(1) Vedi la nostra già citata Nota a pag. 840.

Per la forma stessa della espressione ricavata per i_1 il problema si può dire risolto per un numero qualunque di fili in derivazione.

Le relazioni per le i si semplificano quando una delle resistenze, ad es. quella del tratto 1, sia trascurabile rispetto alle altre; si ha allora:

$$(2) \qquad i_1 = \frac{E_{12}}{r_2} + \frac{E_{13}}{r_3} + \frac{E_{14}}{r_4} + \frac{E_{15}}{r_5} = \sum \frac{E_{1n}}{r_n}$$

$$i_2 = \frac{E_{21}}{r_2} \quad i_3 = \frac{E_{31}}{r_3} \quad i_4 = \frac{E_{41}}{r_4} \quad i_5 = \frac{E_{51}}{r_5}$$

Se poi le resistenze sono tutte uguali risulta:

$$(3) \qquad i_1 = \frac{E_{12} + E_{13} + E_{14} + E_{15}}{5r} = \frac{\sum E_{1n}}{nr}, \text{ etc.}$$

Presenta particolare interesse quest'ultimo caso in quanto che si ha:

$$(4) \qquad i_g - i_h = \frac{E_{gh}}{r},$$

come del resto potevasi ricavare dalla seconda legge di Kirchhoff applicata alla maglia costituita dei fili g e h.

L'uso delle saldature multiple è assai conveniente quando si voglia fare uno studio comparativo delle f. e. m. termoelettriche, non tanto per il vantaggio che si ottiene di rendere assai semplice la disposizione sperimentale, quanto perchè si ha il mezzo di servirsi di un solo filo di riferimento e per conseguenza di evitare le incertezze dipendenti dalle condizioni di struttura interna che possono variare diversamente da un campione all'altro della medesima sostanza.

Darò un'idea del modo con cui può attuarsi un sistema di ricerche avente lo scopo dianzi accennato, esponendo alcune esperienze da me eseguite.

Cinque fili di metalli diversi, lunghi circa tre metri e di spessore non piccolo, furono saldati fra di loro ai due estremi, e fatto un taglio nella regione media del sistema si unirono gli estremi liberi con una speciale cassetta di resistenza in guisa da potere riottenere il collegamento delle due porzioni di ciascun metallo coll'inserzione di una resistenza che a volontà veniva esclusa mercè apposita chiavetta e di un galvanometro che potea parimenti escludersi. Le cinque resistenze della cassetta erano tutte uguali fra loro (989,7 ohm), e con una resistenza addizionale si portò quella del galvanometro allo stesso valore, per cui era possibile avere un sistema di cinque tratti in derivazione a resistenze praticamente uguali, e misurare la corrente in uno di essi senza modificare il regime delle correnti nei varî tratti.

Le due estremità del sistema di fili erano adattate in tubi da saggio e per buon tratto immerse nell'olio di vaselina: poichè uno di questi tubi

era sempre a 0° sarà riportata solo la temperatura dell'altro, la quale era mantenuta costante fin quasi al centesimo di grado per il tempo necessario a fare le determinazioni.

Le indicazioni relative alla intensità di corrente saranno date in divisioni d della scala annessa al galvanometro, ma corrette in base ad apposite serie di esperienze nelle quali lo stesso galvanometro serviva alla misura della corrente fornita da un elemento Weston con resistenze variabili fra 500,000 e 2,500,000 ohm.

Riporto i risultati ottenuti in una serie notando che i metalli usati, i quali furono alluminio, argentana, ferro, nichel, rame, verranno rispettivamente segnati coi simboli (1), (2), (3), (4), (5), e che $\sum$ denota la somma algebrica delle d che si riferiscono ai diversi metalli del sistema per una determinata coppia di temperature.

t	— 182°	13°,6	17°,0	42°,9	100°,3
			Valori di i		
(1)	— 81,9	12,0	15,5	42,4	115,0
(2)	319,2	— 28,9	— 36,8	— 99,2	— 255,0
(3)	(— 758,9)	56,5	71,4	185,4	438,3
(4)	(761,8)	— 63,3	— 80,0	— 209,2	— 507,4
(5)	— 245,6	22,9	29,2	78,8	207,1
Σ	—	— 0,7	— 0,7	— 1,8	— 2,5

Le $\sum$ non sono nulle, onde si hanno piccole apparenti deviazioni dalla prima legge, e tutte in un senso; ma esse sono certamente dovute alla circostanza che le resistenze della cassetta, uguali al tempo della costruzione si modificarono poi diversamente, e finirono per assumere in media valori più grandi in corrispondenza ai fili aventi numeri d'ordine dispari.

I valori delle intensità riportati entro parentesi non furono ottenuti direttamente, trattandosi di deviazioni fuori del campo della scala, ma vennero calcolati in base alla legge indicata dalla (4), di aversi cioè come valore della intensità nel sistema costituito dai fili g e h la semidifferenza delle intensità che si ottengono nei medesimi fili quando insieme con questi agiscono gli altri: legge che si trovò sempre pienamente verificata nei casi in cui la constatazione era possibile.

Le E_{gh} delle precedenti formule potrebbero esprimersi alla maniera ordinaria, ma si verrebbe per questa via a risultati non semplici, e che racchiudono le temperature neutre corrispondenti a sistemi di due conduttori, le quali nel caso da noi considerato non avrebbero più individualità propria dal punto di vista sperimentale: sarà pertanto conveniente di ricorrere a formule che meglio si adattino alle nuove condizioni.

A tal uopo osserviamo che, tenuta presente la grande approssimazione con cui resta verificata la relazione di Avenarius per la maggior parte delle coppie termoelettriche finora studiate, per una determinata coppia di questo tipo coi punti di unione rispettivamente alle temperature assolute T'' e T' si può porre:

$$E = E'' - E' = b(T'' - T') + \frac{c}{2}(T''^2 - T'^2), \tag{5}$$

ossia:

$$E = c(T'' - T')\left\{\frac{T'' + T'}{2} + \frac{b}{c}\right\}, \tag{6}$$

dove ciascuno dei coefficienti può considerarsi quale un parametro dipendente dalla natura dei metalli g ed h di cui è costituita la coppia. Ma la legge delle tensioni d'altra parte richiede che sia:

$$b = b_g - b_h \qquad c = c_g - c_h, \tag{7}$$

quindi si può anche porre:

$$E = (c_g - c_h)(T'' - T')\left\{\frac{T'' + T'}{2} - \frac{b_g - b_h}{c_g - c_h}\right\}, \tag{6}'$$

ottenendosi o sotto la prima o sotto la seconda forma una relazione che differisce da quella ordinaria solo perchè al posto della temperatura neutra si trova la sua espressione in funzione di elementi i quali al pari di quella sono forniti dalla esperienza, e che mostra come per $c_h = c_g$ si debba avere in generale una f. e. m. diversa da *zero*, contrariamente a quanto può credersi riferendosi alla relazione in cui comparisce la temperatura neutra al posto del 2° termine dentro l'ultima parentesi.

Applicando questi risultati al caso del sistema di tratti in derivazione al quale ci siamo riferiti precedentemente, e supponendo per semplicità le resistenze tutte eguali, avremo per la prima delle (2):

$$\begin{aligned} nri_1 &= (b_{12} + b_{13} + \cdots + b_{1n})(T'' - T') + \\ &\quad + \tfrac{1}{2}(c_{12} + c_{13} + \cdots + c_{1n})(T''^2 - T'^2) \\ &= (c_{12} + c_{13} + \cdots + c_{1n})(T'' - T')\left\{\frac{T'' + T'}{2} + \frac{b_{12} + b_{13} + \cdots + b_{1n}}{c_{12} + c_{13} + \cdots + c_{1n}}\right\}, \end{aligned} \tag{8}$$

e per le (7):

$$\begin{aligned} 4ri_1 = \{&(n-1)c_1 - c_2 - c_3 - \cdots - c_n\}(T'' - T')\left\{\frac{T'' + T'}{2} - \right. \\ &\left. - \frac{-(n-1)b_1 + b_2 + b_3 + \cdots + b_n}{(n-1)c_1 - c_2 - c_3 - \cdots - c_n}\right\}. \end{aligned} \tag{9}$$

Qui le c sono niente altro che le costanti k della legge del Tait per un semplice circuito, e l'ultimo termine frazionario sta al posto della temperatura neutra relativa a due metalli, ed ha nel nostro caso lo stesso significato. Il valore di questa temperatura assoluta può essese negativo anche se le temperature neutre delle coppie 1,2 1,3 ecc. sono tutte positive. Se poi c_1 è uguale alla media delle altre c senza che una legge analoga valga per la b, il sistema dato offre il mezzo di misurare le temperature in base ad una legge semplice di proporzionalità, pure avendosi per le coppie parziali f. e. m. caratterizzate da espressioni di secondo grado rispetto alla temperatura.

Nel caso generale che si abbiano resistenze diverse nei conduttori del sistema, la determinazione della i non presenta difficoltà, e si ha fra l'altro che la temperatura neutra corrispondente ad un conduttore del sistema dipende dalla resistenza dei varî tratti in derivazione.

L'avere posto per la f. e. m. di una coppia la formula:

$$E_{gh} = b_{gh} T + \frac{c_{gh}}{2} T^2$$

colle condizioni:

$$b_{gh} = b_g - b_h \quad \text{e} \quad c_{gh} = c_g - c_h ,$$

qualora la $b_g\, b_h$ da un canto, e la $c_g\, c_h$ dall'altro, si suppongano costanti caratteristiche dei rispettivi metalli e non dipendenti dalla natura di un'altra sostanza, implica che ogni metallo della coppia porti un contributo proprio alla forza elettromotrice totale, e non per quanto riguarda il solo effetto Thomson; e con ciò si viene a considerare come un fatto secondario l'esistenza della f. e. m. termoelettrica di contatto che siamo soliti porre a base della teoria, e che non pochi ritengono di portata così generale da abbracciare le f. e. m. di contatto inerenti alle condizioni statiche.

Si adottò qui una rappresentazione che dal punto di vista formale in fondo non è nuova, e si fu indotti a farlo per esprimere l'intensità in funzione di elementi caratteristici dei singoli metalli invece che delle coppie che uno di essi potrebbe formare cogli altri; ma a mio giudizio vi è nel procedimento qualche cosa di più di una questione di forma, in ispecie se ci riferiamo ai sistemi complessi di conduttori studiati in questa ricerca. Se la f. e. m. di contatto può apparire necessaria nel caso di una semplice coppia termoelettrica, la questione si presenta sotto un aspetto diverso quando noi attacchiamo ai due punti di unione gli estremi di un terzo filo: nasce allora una indeterminazione per la f. e. m. di contatto, e per eliminarla ricorriamo all'artifizio di supporre che da ciascuna delle due parti terminali i tre fili facciano capo ad una piastra metallica di resistenza trascurabile e trovantesi per intero a contatto colla sorgente. Se, applicando la legge delle ten-

sioni, riusciamo in tal guisa a riportare la soluzione del problema a quella di altri più semplici, ciò non importa che non si possa trovare un procedimento teorico per il quale il moto della elettricità in un sistema di due, o più conduttori in derivazione, risulti dipendente in modo essenziale da elementi relativi ai singoli fili del sistema, alla stessa maniera che il calore comunicato dalla sorgente ha la tendenza a penetrare e a propagarsi in ciascuno dei conduttori per proprietà intrinseche di esso.

Anzi appare oramai legittima l'ipotesi che le f. e. m. termoelettriche, più che alla semplice differenza di temperatura fra due regioni contigue di un conduttore o al semplice contatto di due sostanze eterogenee, debbano la loro origine al flusso di calore, e che, come col passaggio di calore da strato a strato di un corpo omogeneo si ha la forza elettromotrice relativa all'effetto Thomson, colla immissione di calore nel corpo per la regione terminale in contatto diretto o indiretto colla sorgente si abbia una f. e. m. dipendente, oltre che dalla temperatura, dalla sostanza di cui il corpo è costituito; sicchè allora la f. e. m. corrispondente all'effetto Peltier delle ordinarie coppie termoelettriche sarebbe risultante da quelle relative all'immissione del calore nei due fili cui l'effetto cennato si riferisce.

Il concetto che le f. e. m. possano dipendere dal flusso di calore, enunciato per la prima volta dal Kohlrausch, fu ampiamente svolto dal Drude (1) nel lavoro assai interessante sulla teoria elettronica dei metalli e con risultati degni di attento studio. Per ciò che riguarda le f. e. m. di contatto ammette il Drude una diffusione di *nuclei liberi* dall'uno all'altro metallo, fenomeno questo determinato dall'aversi secondo la ipotesi del Fisico tedesco una diversa densità dei nuclei liberi nei due metalli, come diversa sarebbe per una stessa sostanza la densità per temperature diverse, sicchè la f. e. m. corrispondenti agli effetti Thomson e Peltier nel concetto fondamentale di quell'A. deriverebbero entrambe dal flusso di calore. Ma vi ha di più, la cosidetta f. e. m. di contatto quale è dedotta secondo la teoria del Drude risulta dalla differenza di due espressioni rispettivamente caratteristiche dei due metalli, onde la f. e. m. totale acquista una forma della stessa indole in quanto che nella f. e. m. pertinente all'effetto Thomson compariscono elementi distintivi di un sol metallo.

Nella teoria del Drude sulla termoelettricità si ammettono due specie di nuclei liberi od elettroni, cioè tanto i positivi quanto i negativi, sebbene l'A. riconosca che la mobilità per una delle due specie debba supporsi assai limitata: egli non ha escluso il contributo che apporterebbero sulla conducibilità i nuclei poco mobili, principalmente per dare ragione delle deviazioni che presentano talune sostanze dalla legge di Wiedemann e Franz, ma in verità anche coll'intervento di quelli della seconda specie non si ha

(1) V. Ann. der Phys., 1, 1900.

notevole accordo fra la teoria della conducibilità ed i risultati delle esperienze.

Dunque senza grave pregiudizio della teoria elettronica dei metalli resterebbe aperto il campo ad una ipotesi che non alterando la base della teoria semplificherebbe molto i risultati del Drude dando modo di renderli conformi a quelli dell'esperienza. Se supponiamo infatti nulla la mobilità dei nuclei liberi della specie 2, la formula (66) del Drude diventa:

$$E_{ab} = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}\left\{T'' \lg \frac{N''_a}{N''_b} - T' \lg \frac{N'_a}{N'_b} - \int_{T'}^{T''} T \frac{d \lg \frac{N_a}{N_b}}{dT} dT\right\},$$

dove α è l'aumento di energia cinetica di un elettrone per l'aumento di temperatura di un grado, e la sua carica, ed N il numero di elettroni per unità di volume nel metallo cui si riferisce l'indice. Epperò si può porre:

$$E_{ab} = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}\left\{\int_{T'}^{T''} \frac{d\left(T \lg \frac{N_a}{N_b}\right)}{dT} dT - \int_{T'}^{T''} T \frac{d \lg \frac{N_a}{N_b}}{dT} dT\right\},$$

ossia più semplicemente ancora:

$$E_{ab} = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}\int_{T'}^{T''} \lg \frac{N_a}{N_b} dT. \tag{10}$$

Conformemente al nostro modo di vedere sarebbe:

$$E_{ab} = E_a - E_b,$$

e conseguentemente:

$$E = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}\int_{T'}^{T''} \lg N \, dT + f(T'') - f(T'),$$

dove la f stante la legge delle tensioni dev'essere una funzione universale che sparisce nelle espressioni delle f. e. m. delle coppie ove non sia già nulla per sè.

Evidentemente la (10) si applica anche al caso di un sistema termoelettrico di più tratti in derivazione, e si trova appunto, quando si hanno resistenze uguali:

$$nri_1 = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}\int_{T'}^{T''} \{\lg(N)^{n-1} - \lg N_2 N_3 \ldots N_n\} dT, \text{ ecc.}$$

Per giungere ai risultati della teoria ordinaria basta ammettere che sia:

$$N = e^{\gamma + \lambda T}. \tag{11}$$

Si ottiene infatti allora per la f. e. m. di una coppia:

$$E_{gh} = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}(\lambda_g - \lambda_h)(T'' - T')\left\{\frac{T'' + T'}{2} - \frac{\gamma_h - \gamma_g}{\lambda_g - \lambda_h}\right\},$$

e per le intensità in un sistema di tratti in derivazione:

$$nri_1 = \frac{4}{3}\frac{\alpha}{e}[(n-1)\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \cdots - \lambda_n](T'' - T')\left\{\frac{T'' + T'}{2} + \right.$$
$$\left. + \frac{(n-1)\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 - \cdots - \gamma_n}{(n-1)\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \cdots - \lambda_n}\right\}, \text{ ecc.}$$

Poichè in prima approssimazione si può ritenere nullo l'effetto Thomson nel piombo, sarebbe per questo metallo secondo la (11) N indipendente dalla temperatura, come si ammetteva in principio dal Drude per tutti i metalli allo scopo di pervenire teoricamente alla legge di Wiedemann e Franz. Ora, ammesso pure che nel piombo sia $\lambda = 0$, non possiamo determinare i valori che per i varî metalli assumerebbe N in base alla (11), giacchè non siamo in grado di assegnare alcun valore di γ; ma possiamo avere le densità *numerali* relative, bastando a tal uopo conoscere i valori di $\gamma_g - \gamma_h$ e $\lambda_g - \lambda_h$, in quanto che $\frac{\alpha}{e}$ in base al rapporto delle due conducibilità si può ritenere con grande approssimazione uguale a $4{,}27 \times 10^{-7}$. Eseguendo i calcoli si trova che a temperatura ordinaria i numeri di elettroni dei metalli a parità di volume sono dello stesso ordine di grandezza. Si hanno tuttavia notevoli eccezioni per ciò che si riferisce ai metalli ferromagnetici, al bismuto e all'antimonio, avendosi, nella ipotesi di cariche negative per gli elettroni, valori della densità estremamente piccoli nel caso del ferro e dell'antimonio, e grandissimi per il cobalto, il bismuto ed il nichel; però vuolsi avvertire che in quest'ultimo caso a 350° C. si passerebbe ad un valore piccolissimo; e d'altra parte è bene tener presente che qui si ha da fare con sostanze per le quali non è valida la legge di Tait.

Noterò in ultimo che per la (11) la temperatura neutra T^0 di una coppia sarebbe caratterizzata dalla relazione:

$$T^0_{gh} = \frac{\gamma_h - \gamma_g}{\lambda_g - \lambda_h}$$

il che importa essere:

$$\gamma_g + T^0_{gh}\lambda_g = \gamma_h + T^0_{\gamma h}\lambda_h;$$

ossia la temperatura neutra di una coppia sarebbe definita dalla condizione di uguaglianza fra le densità degli elettroni nei due metalli, il che è pienamente conforme all'essenza della teoria elettronica.