

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Date le impurità del materiale, tale composizione si scosta alquanto da quello richiesto dalla formola  $ZnCO_3$ . Quel che a me pare soprattutto interessante, è di segnalare nella miniera « Sos Enattos » la presenza di questa specie, dovuta, come si rende palese, all'azione determinata dai carbonati nella soluzione dei sali di zinco, formati per lenti e graduali processi chimici.

*Matematica.* — *Sopra una formola generale nel Calcolo delle estensioni.* Nota di A. DEL RE, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

*Fisica.* — *Sull'uso del collettore elettrostatico ad acqua, di lord Kelvin, e sulla differenza di potenziale esterna fra un metallo ed una soluzione di un suo sale.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Cercando d'ottenere qualche indizio sul valore e l'ubicazione delle singole forze elettromotrici di una coppia voltaica, ho determinato anzitutto le differenze di potenziale apparenti od esterne (cioè nell'aria) fra le varie parti di una coppia Daniell comune e di una coppia Daniell con cloruri di zinco e di rame invece dei rispettivi solfati.

Sebbene queste determinazioni non abbian dato gli indizi cercati, credo tuttavia che i risultati possano avere qualche interesse. Mi sono servito per lo scopo suddetto del collettore ad acqua di lord Kelvin (che in questo caso potrebbe più propriamente chiamarsi esploratore dei potenziali nell'aria) che per lungo uso fattone, per esperienze di dimostrazione dell'elettricità di contatto, mi parve di uso molto facile e molto sicuro, almeno per esperienze che come le presenti non richiedevano grandissima precisione.

Sopra un treppiedino con piedi di ceralacca, ad oltre mezzo metro dal piano del tavolo era collocata una boccetta di circa mezzo litro, piena d'acqua, chiusa da una tappo con due fori, per uno dei quali passava e giungeva fino al fondo dell'acqua il ramo corto di un sifone rettangolare di vetro, il cui ramo lungo, provvisto di rubinetto alla sommità, terminava con un tratto affilato lungo due o tre centimetri. Nel tratto orizzontale (lungo da 15 a 20 cm.) del sifone era saldato un sottil filo di platino, difeso e fissato esternamente con parecchie spire di filo flessibile d'alluminio, il quale terminava con un uncino che veniva posto in comunicazione con una coppia di quadranti dell'elettrometro, mentre l'altra coppia di quadranti era permanentemente in comunicazione col suolo, ossia con un filo di rame saldato al rubinetto di ottone della condotta

d'acqua e quindi con quest'acqua fino alla sorgente. Stabilendo la comunicazione invece col tubo di scarico di piombo essa presumibilmente si estendeva fino al vicino mare.

Quando producevo l'efflusso dell'acqua nell'aria, p. es. soffiando per la tubulatura rimasta libera della boccetta, l'ago deviava indicando un potenziale positivo di circa 0,2 Volt, che per condizioni immutate rimaneva pure lungamente immutato.

Feci uso di un elettrometro Dolezalek della *Cambridge Scientific Instruments Company*; anche colla sospensione di filo di quarzo più spesso ( $9 \mu$ ) esso era troppo sensibile (350/2000 millimetri per 1 Volt, essendo 8 Volt la carica dell'ago) quindi molto lento, fors'anche per deformazione degli uncini e instabilità dell'ago; occorreano circa cinque minuti perchè l'ago assumesse abbastanza stabilmente una posizione di equilibrio, pur tuttavia rinnovata l'osservazione, dopo un quarto d'ora era osservabile un ulteriore lieve spostamento dell'ago, dimodochè l'utile della aperiodicità era illusorio o negativo. La carica dell'ago data da 4 Grenet con un polo a zero, era sempre di tal segno che un potenziale positivo del collettore produceva una deviazione positiva.

Poichè è noto che la formazione di gocce produce ionizzazione ed elettrizzazione dell'aria, è da chiedersi anzitutto se il potenziale assunto dal collettore durante l'efflusso rimanga abbastanza costante per un tempo abbastanza lungo, oppure se vada progressivamente variando. Per assicurarmi di ciò, disposi l'orifizio del collettore nel mezzo di un tubo di zinco, verticale, di 4 cm. di diametro, 12 cm. d'altezza, in comunicazione col suolo suddetto. Nella seguente tabella sono riferite le posizioni (finali) dell'ago in una serie di esperienze durata oltre quattro ore; nella prima linea è indicata l'ora, nella sottostante la posizione corrispondente dell'ago. Con 0 e D sono indicate le posizioni dell'ago quando la coppia di quadranti esploratrice era in comunicazione diretta col suolo o col polo positivo di una Daniell di cui l'altro polo era a zero. Una linea verticale semplice separa osservazioni fatte dopo interrotto l'efflusso mediante il rubinetto per 1 minuto, così al 20° minuto lessi 654; chiusi il rubinetto per un minuto; riaprii, ed al 30° minuto lessi 660. La doppia linea accenna ad una interruzione più lunga. La chiusura del rubinetto faceva diminuire la deviazione, forse per lo strofinio grasso e vetro su acqua.

0',0	10' D	20'	30'	40'	50'	100'	120'	125' D	275'	280 D	0
359	734	654	660	661	661	658	650	729	623	693	363

Risulta che il potenziale dell'ago rimane per molto tempo costante, specialmente se si tien conto che la deviazione prodotta da una Daniell andava lentamente decrescendo per la perdita della carica dell'ago (la qual carica non volli rinnovare temendo uno spostamento dello zero).

Risultati poco diversi, ma più irregolari, ottenni con un collettore sprovvisto di rubinetto, o con due collettori pure sprovvisti di rubinetto in comunicazione ciascuno con una coppia di quadranti; la produzione e l'interruzione dell'efflusso era prodotta ogni volta soffiando o aspirando aria nella boccetta e la perturbazione prodotta nell'acqua o la modificazione dell'efflusso producevano una variazione apprezzabile e talvolta notevole del potenziale indicato dall'ago.

È da chiedersi inoltre se il potenziale del collettore sia esattamente quello dell'aria adiacente alla vena liquida, e per conoscere ciò circondai l'orificio del collettore con un tubo di carta da filtro, delle suddette dimensioni, bagnato con acqua che era messa in comunicazione coll'altra coppia di quadranti e quindi col suolo, mediante un filo di platino di quello stesso usato nel collettore. In tali condizioni i quadranti sono congiunti (o separati) dalla serie di contatti: ottone, platino, acqua del collettore, aria adiacente alla vena, aria adiacente alla carta bagnata, acqua della carta, platino, ottone; la qual serie, per ragioni di simmetria, produrrebbe una differenza di potenziale nulla (quale si otterrebbe ponendo le due coppie di quadranti in comunicazione con un filo metallico), qualora la produzione delle gocce non desse origine ad uno speciale potenziale.

Invece l'elettrometro accusava un potenziale positivo, che era costante in ciascuna serie di esperienze (per condizioni immutate) ma variava da 0,15 a 0,35 Volt in serie diverse e che era dovuto alla produzione delle gocce e fors'anche ad una diversità della differenza di potenziale fra l'acqua e l'aria secondo che la superficie dell'acqua era rinnovata o no. In alcune esperienze (ma non sempre) si manifestò una sensibile variazione del potenziale suddetto allorchè veniva ribagnata la carta facendovi arrivare un getto d'acqua con una pipetta; forse si sarebbe ottenuta una maggior costanza (conforme alla teoria di Nernst), usando una soluzione diluita di un sale di platino invece d'acqua pura. Risultati poco diversi ottenni usando zinco o bacchette di carbone da luce elettrica invece del platino per mettere l'acqua del collettore e quella del tubo di carta in comunicazione coi rispettivi quadranti.

Si potrebbe altresì dubitare che effluendo l'acqua a gocce in un tubo di zinco si stabilisca fra essa acqua e lo zinco la stessa differenza di potenziale come se fossero a contatto, ma l'esperienza dimostrò che ciò non avviene.

Finalmente facendo effluire l'acqua in un tubo di zinco oppure in un tubo di rame, e facendo variare il potenziale del tubo di  $\pm 1$ , oppure  $\pm 2$  Volt, cioè ponendo questo tubo in comunicazione prima col suolo, poi con un polo di un campione di Volt o d'una Grenet di cui l'altro polo era in comunicazione col suolo, ottenni nel collettore, e nell'elettrometro la stessa variazione di potenziale come se la coppia fosse stata applicata direttamente all'elettrometro. Ebbi ripetute occasioni di verificare sia all'inizio sia nel

corso delle esperienze questo fatto, che d'altronde era già stato dimostrato da Exner e Tuma pel collettore a mercurio.

L'uso del collettore mi parve quindi del tutto giustificato, tuttavia mi limitai a misurare sempre differenze di potenziale (per evitare le possibili variazioni del valore del potenziale proprio del collettore), evitando per quanto era possibile, durante la misura dei due termini di ciascuna differenza, di perturbare momentaneamente il collettore e di sospendere e ristabilire l'efflusso, ed avendo cura inoltre di ripetere molte volte alternativamente la misura di essi termini.

Per determinare la differenza di potenziale esterna fra lo zinco ed una soluzione decinormale di cloruro di zinco puro, feci uso di un tubo di zinco di 4 cm. di diametro, 9 d'altezza, formato da una lamina curvata, non saldata, provvista di un'appendice ripiegata che dava modo di tener facilmente il tubo con una pinza, di disporlo in comunicazione col suolo e disporlo verticalmente. Sulla parte inferiore di questo tubo era avvolto e fissato con una legatura un tubo, di vari strati di carta da filtro, di 4 cm. di diametro, la cui parte libera scoperta internamente dallo zinco era alta 12 cm.

Essendo disposto a conveniente altezza il collettore e reso verticale il tubo d'efflusso, essendo preparato il sostegno pel doppio tubo di zinco e carta, immergevo questa fin presso allo zinco nella soluzione di cloruro e con una pipetta bagnavo all'esterno anche la parte sporgente, e dopo fissavo il doppio tubo nel sostegno in modo che fosse verticale e che l'orifizio del tubo d'efflusso si trovasse poco al disotto dell'orlo del tubo di zinco, sul quale collocavo, a modo di coperchio, un disco di zinco, fesso radialmente, per lasciar posto al tubo di efflusso, ed un'altra lamina, pure di zinco, in modo che la vena si risolvesse in gocce in uno spazio chiuso quasi dappertutto da zinco, pur rimanendo isolato il tubo del collettore.

Producevo l'efflusso mentre le due coppie di quadranti erano messe in comunicazione fra loro e quindi col suolo, per evitare all'ago gli sbalzi di potenziale che talora si producono all'inizio, quindi toglievo questa comunicazione di modo che, una coppia di quadranti comunicava col collettore, l'altra col suolo, ed andavo ad osservare la posizione dell'ago. Allorchè questa era per vari minuti costante, senza interrompere l'efflusso, evitando di toccare il collettore, toglievo il coperchio di zinco suddetto e sollevavo il doppio tubo, in modo che l'orifizio della vena venisse a trovarsi all'incirca a metà altezza del tubo di carta bagnata ed andavo ad osservare la nuova posizione dell'ago, mentre nel collettore niente avevo cambiato fuorchè il potenziale dell'aria attorno alla vena. Quando la posizione dell'ago era per vari minuti costante, la notavo, riabbassavo il doppio tubo alla posizione di prima, ricollocavo il coperchio di zinco ed osservavo nuovamente la posizione dell'ago, e così di seguito. Credo utile riferire i singoli risultati di una serie di esperienze; nella seguente tabella, in prima linea è indicata l'ora della osservazione;

nella seconda il corpo di cui si esplora il potenziale esterno, indicando con Zn<sub>0</sub> lo zinco in comunicazione col suolo e con Zn Cl<sub>2</sub> la soluzione; nella terza linea trovasi la posizione finale dell'ago quale era nell'ora indicata in prima linea.

X 30 <sup>m</sup>	42 <sup>m</sup>	47 <sup>m</sup>	XI 4 <sup>m</sup>	XI 6 <sup>m</sup>
Zero	+ Daniell	Zero	Zn <sub>0</sub>	Zn Cl <sub>2</sub>
362	676	364	597	fuori scala
XI 9 <sup>m</sup>	13 <sup>m</sup>	19 <sup>m</sup>	22 <sup>m</sup>	29 <sup>m</sup>
Zn Cl <sub>2</sub>	Zn <sub>0</sub>	Zn Cl <sub>2</sub>	Zn <sub>0</sub>	Zero
639	469	642	471	231

Separato il tubo di zinco da quello di carta (ciò che era agevolato dall'elasticità della lamina di zinco), amalgamai, con un pennello imbevuto di soluzione di solfato mercurico nell'acido solforico diluito, quella parte esterna della superficie dello zinco che era a contatto col tubo di carta bagnata, rimisi questo al posto di prima e ripetei la determinazione; ottenni così:

XI 41	46	53	XII 0
Zn' <sub>0</sub>	Zn Cl <sub>2</sub>	Zn' <sub>0</sub>	Zero
466,5	632,5	467	229

Finalmente tolta di nuovo la carta amalgamai tutta la superficie interna ed esterna del tubo di zinco, rimisi a posto la carta e ripetei la determinazione ottenendo i seguenti risultati:

XII 21	27	33	38	42	53	XIII 0	15
Zn'' <sub>0</sub>	Zn Cl <sub>2</sub>	Zn'' <sub>0</sub>	Zn Cl <sub>2</sub>	Zn'' <sub>0</sub>	Zero	+ Dan.	Zero
594	621	597,5	621	598	238	525,5	238

Riassumendo ed indicando con V il potenziale, risulta:

$$\begin{aligned} V(\text{Zn Cl}_2) - V(\text{Zn}) &= 0,56 \text{ D} \\ & \quad \text{,} \quad - V(\text{Zn}') = 0,55 \\ & \quad \text{,} \quad - V(\text{Zn}'') = 0,083. \end{aligned}$$

Da queste esperienze risulta anzitutto che la differenza fra i potenziali esterni è un indizio molto fallace di quella fra i potenziali interni, difatti, mentre questa non cambia quasi affatto coll'amalgamar lo zinco, come dimostrano i primi due valori, quella cambia notevolmente come dimostra il 3° valore.

In successive esperienze con zinco pulito con maggior cura, ottenni:

$$\begin{aligned} V(\text{Zn Cl}_2) - V(\text{Zn}_0) &= 0,30 \quad ; \quad V(\text{Zn Cl}_2) - V(\text{Zn}'_0) = 0,35 \quad ; \\ V(\text{Zn Cl}_2) - V(\text{Zn}''_0) &= 0,11. \end{aligned}$$

Valori non molto diversi ottenni con una soluzione centinormale di solfato di zinco invece di quella di cloruro, cioè:  $V(\text{SO}_4, \text{Zn}) - V(\text{Zn amalgamato}) = 0,097$ .

Ripetei le stesse esperienze con un tubo di rame ed un tubo di carta bagnato con soluzione decinormale di solfato di rame, ed ottenni:

$$\begin{aligned} V(\text{Cn Cl}_2) - V(\text{Cu}_0 \text{ non pulito}) &= 0,111 \\ \text{ " } - V(\text{Cu}_0 \text{ smerigliato}) &= 0,070 \\ \text{ " } - V(\text{Cu}_0 \text{ elettrolitico}) &= 0,062 \\ V(\text{SO}_4 \text{ Cn}) - V(\text{Cu}_0 \text{ elettrolitico}) &= 0,074 \end{aligned}$$

Non v'è dubbio che dei valori ottenuti per lo zinco siano da ammettere quelli relativi allo zinco amalgamato che sono concordi, mentre i valori ottenuti collo zinco comune variano avvicinandosi ai primi quando aumenta il grado di pulitura, e forse coinciderebbero con essi se si usasse zinco puro non amalgamato ma piallato o profondamente raschiato di recente.

Risulta dunque che fra l'aria adiacente allo zinco od al rame, e la soluzione a contatto con essi esiste una differenza di potenziale molto piccola (inferiore a 0,1 Volt) quindi, se la differenza di potenziale fra la soluzione e l'aria ad essa adiacente è trascurabile risulta che l'aria e la soluzione a contatto sia collo zinco che col rame prendono potenziali pochissimo differenti, come era da aspettarsi, poichè l'aria contiene come la soluzione, sebbene in minor numero, ioni positivi e ioni negativi, sui quali per affinità chimica lo zinco ed il rame esercitano attrazione finchè questa, non è neutralizzata dalla repulsione dovuta alla carica elettrica del metallo, così come avviene nella soluzione. Un simile risultato avevano già ottenuto Exner e Tuma (Beiblätter, 1883) in modo meno diretto e con risultati alquanto diversi, perchè era più esteso lo scopo delle loro esperienze.

Per la differenza di potenziale esterna fra lo zinco amalgamato ed il rame elettrolitico, ho trovato

$$V(\text{Zn amalgamato}) - V(\text{Cu elettrolitico}) = 0,94.$$

Valori notevolmente minori (fino a 0,3 Volt e meno) si trovano con zinco e rame comune, ma anche per lo zinco amalgamato e per il rame elettrolitico, a seconda del grado d'amalgamazione, si ottengono valori alquanto diversi.

Quindi nella coppia completa, trascurando la differenza di potenziale tra le due soluzioni si hanno approssimativamente i seguenti potenziali esterni:

Cu <sub>0</sub>	Zn	Zn Cl <sub>2</sub>	Cu Cl <sub>2</sub>	Cu
0	0,94	1,04	1,04	0,98

Misurando direttamente la differenza di potenziale, ponendo i due poli in comunicazione coi quadranti, ottenni invece 1,01 Volt.

Valori poco diversi ottenni per la coppia Daniell coi solfati.

In quanto al valore dei potenziali interni, i suddetti risultati non offrono nessun indizio; il fatto che l'aria si comporta rispetto ai metalli in modo

poco diverso dagli elettroliti è compatibile con qualsiasi valore dei potenziali interni.

Invece del tubo di carta bagnata di soluzione, ho fatto uso altresì di un vaso poroso da pile vuoto, immerso fin all'orlo in un recipiente pieno della soluzione, mentre il tubo di zinco o rame era provvisto di un uncino pure di zinco o rame pescante nella soluzione stessa e posto in comunicazione col suolo.

Esploravo nel modo solito il potenziale nell'interno del vaso poroso e nell'interno del tubo di zinco, e per evitare che le gocce s'accumulassero in fondo al vaso poroso questo, (come pure il recipiente esterno, che era una boccetta senza fondo, rovesciata) era forato e provvisto di un tubetto di scarico masticiato e attraversante il tappo che chiudeva il foro del recipiente. Con questa disposizione, che sarebbe utile per liquidi corrosivi come l'acido nitrico o solforico, ottenni tuttavia valori poco concordi, il potenziale variava col tempo, colla profondità dell'orifizio del collettore nel vaso poroso, ed allorchè si bagnava maggiormente mediante una pipetta la parte interna del vaso poroso; forse la piccola differenza di potenziale fra la soluzione e l'aria è diversa pei menischi che si formano nei pori del vaso e per una superficie quasi piana ed estesa del liquido.

Un'altra disposizione che mi pare interessante, adatta specialmente per esperienze di dimostrazione è la seguente: Due dischi, uno di rame, l'altro di zinco, ben puliti, di 30 cm. circa di diametro, erano fissati sopra una tavoletta di sostegno in modo che stessero invariabilmente, paralleli, alla stessa altezza, a distanza di 10 cm. Disponendo fra essi il tubo d'efflusso del collettore in modo che l'orifizio si trovi circa 1 cm. al di sopra della linea dei centri, il potenziale accusato dal collettore varierà se si sposta secondo la linea dei centri il tubo del collettore o il sistema dei due dischi, facendo scorrere la tavoletta di sostegno lungo apposita guida.

Così usando un elettrometro di Mascart che dava una deviazione di 76/1500 mm. per Volt, la posizione dell'ago fu a 485 quando la vena liquida era ad 1 cm. dallo zinco, a 461 quando distava 1 cm. dal rame. La differenza di potenziale corrispondente a 24 divisioni era 8 decimi della differenza totale fra zinco e rame che risulta di  $30/76 = 0,4$  Volt; una differenza di potenziale maggiore sarebbe risultata pulendo meglio o amalgamando lo zinco. Usando due dischi, entrambi di zinco o entrambi di rame e ricoprendo uno di essi con un disco di carta da filtro bagnata di soluzione di un sale dello stesso metallo, si può così dimostrare e misurare la differenza di potenziale esterna fra metallo e soluzione.

I due dischi possono essere altresì disposti orizzontalmente, uno accanto all'altro, con un foro e un corto tubo nel mezzo per il libero passaggio delle gocce; in questo caso se esse si formano nel piano del disco o un po' al di sotto (nel corto tubo) il collettore indicherà il potenziale esterno del disco. Invece di uno dei dischi si potrà usare una bacinella di vetro o di porcellana,



con un foro e tubo nel mezzo (quali si usano coll'acido solforico negli essicatori) ripiena del liquido da sperimentare.

Mi son servito di questa disposizione per determinare il potenziale proprio del collettore a mercurio in modo analogo a quello usato pel collettore ad acqua.

La bacinella, di 15 cm. di diametro, il cui tubo centrale era stato molato in modo che l'orlo fosse più basso dell'orlo della bacinella e con spigoli vivi, era disposta ben orizzontalmente su un treppiedi ed era ripiena di mercurio, il cui livello superava alquanto l'orlo del tubo centrale e che mediante un filo di platino era messo in comunicazione con la coppia di quadranti a zero. Il collettore era simile a quello usato per l'acqua, ma con una boccetta, pure isolata, di minor capacità, ripiena di mercurio, che per il filo di platino saldato nel sifone era in comunicazione colla coppia isolata di quadranti. Il tubo d'efflusso del collettore si trovava al di sopra della bacinella, nel mezzo, a tale altezza che le gocce si formassero un po' sotto il livello del mercurio della bacinella. Anche in tali condizioni l'elettrometro indica un potenziale di circa  $+0,1$  Volt, e siccome si passa dall'uno all'altro quadrante mediante la serie simmetrica: ottone, mercurio del collettore (aria)', (aria)', mercurio della bacinella, ottone, per spiegare il suddetto potenziale bisogna ammettere che la differenza di potenziale fra il mercurio della vena e l'aria adiacente sia diversa da quella fra il mercurio della bacinella e l'aria adiacente, forse per il rinnovarsi continuo della superficie del mercurio della vena. Ho fatto effluire altresì il mercurio in una cassa di rame al potenziale zero che circondava l'elettrometro, ottenendo in questo una deviazione corrispondente da  $0,1$  a  $0,2$  Volt. Non m'è parso che l'uso del collettore a mercurio, pur essendo meno comodo di quello ad acqua, presentasse nessun vantaggio su questo nella misura delle differenze di potenziale. In quanto alla misura di un solo potenziale dell'aria, anche supponendo nulla la differenza di potenziale interna fra ottone, platino e mercurio, si può dubitare se il potenziale della vena sia o no lo stesso di quello dell'aria adiacente, considerato che l'aria si comporta rispetto ai metalli per molti rispetti come gli elettroliti.

Ho cercato inoltre di determinare la differenza di potenziale interna (che è la sola efficace) fra gli stessi metalli e soluzioni, sia mediante la formula di Hehlholtz:  $V = C/e + TdV/dT$ , sia mediante la formula  $V = (C-c)/e$  (che deriva dal solo 1° principio di termodinamica e che perciò vale anche per effetti chimici irreversibili) dove  $V$  rappresenta la differenza di potenziale cercata,  $C$  la quantità di calore che genererebbe l'effetto chimico prodotto dal passaggio della quantità  $e$  di elettricità quando lo stesso effetto avvenisse senza produzione di corrente,  $c$  la quantità di calore locale che si manifesta presso l'elettrodo (astrazione o deduzione fatta dall'effetto Joule) al passaggio della quantità  $e$  di elettricità che potrà essere, per semplicità, l'unità elettrochimica che fa deporre o sciogliere 1 grammo equivalente di metallo.

Secondo le determinazioni preliminari eseguite finora, sebbene il termine  $TdV/dT$  dell'equazione di Helmholtz così per lo zinco come per il rame immersi nelle soluzioni dei rispettivi solfati e cloruri risulti molto maggiore che non per la Daniell (perchè in questa le due variazioni poco diverse e dello stesso segno si distruggono in massima parte), tuttavia esso è piccolo e non tale da cambiare notevolmente il valore del 1° termine  $C/e$ . Allo stesso risultato conducono le determinazioni calorimetriche di  $c$  per cui risulterebbe che almeno approssimativamente le suddette differenze di potenziale sono proporzionali ai calori di combinazione degli elettrodi. Ma queste esperienze dovranno essere ripetute con maggior cura ed in migliori condizioni e saranno oggetto di altra Nota, se i suddetti risultati riceveranno conferma.

Fisica — *Sui fenomeni di luminescenza in alcune sostanze organiche.* Nota di A. POCHETTINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Durante lo studio dei fenomeni di luminescenza che presentano alcune sostanze organiche nei tubi a vuoto percorsi da scariche elettriche ho osservato alcuni fenomeni, l'esposizione dei quali forma l'oggetto della presente Nota preliminare.

1. Nei trattati si dice <sup>(1)</sup> ordinariamente che finora non si conosce alcun liquido fosforescente tranne forse, secondo Dewar <sup>(2)</sup>, l'ossigeno liquefatto; è d'altra parte noto <sup>(3)</sup> come il nitrato di uranio, il quale dà nel fosfoscopio una bella luce verde, non dia più luminescenza di sorta se fuso e ricominci a darne appena di nuovo è allo stato solido. Ciò indica dunque che nei fenomeni della luminescenza oltre la qualità e la quantità dei componenti le ultime particelle in cui possiamo immaginare suddiviso il corpo luminescente, oltre la temperatura e lo speciale modo di eccitazione e tutte le altre condizioni le cui influenze del resto non sono ancora del tutto note, entri in giuoco anche lo stato di aggregazione di detto corpo o almeno del solvente.

2. Comincio subito col far notare come non sia esatto il dire che nessun liquido è fosforescente; in una Nota precedente <sup>(4)</sup> ho riferito come l'olio minerale che si usa ordinariamente nella pompa Geryk e quale lubrificante nei motori ad essenza e che presenta alla luce ordinaria una marcata fluorescenza verde leggermente giallastra, dà sotto i raggi catodici una

<sup>(1)</sup> Kayser, Handbuch der Spektroskopie, vol. II, pagg. 600, 646 e 647 (1908).

<sup>(2)</sup> Proc. Roy. Soc. London, 53, pag. 340 (1904).

<sup>(3)</sup> Becquerel, Ann. chim. et phys. (3), 57, pag. 40, 124 (1859).

<sup>(4)</sup> Rend. Acc. Lincei (5), 14, II sem. (1905) pag. 222.