

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

THÉORÈME III. — *Toute fonction continue $f(x)$ se développe, dans l'intervalle (a, b) , en série uniformément convergente de la forme*

$$f(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_k(x) \int_a^b q(x) f(x) V_k(x) dx}{\int_a^b q(x) V_k(x) dx}.$$

La méthode exposée s'applique à plusieurs autres suites de fonctions fondamentales, par exemple, aux fonctions dont j'ai établi l'existence dans ma Note: *Sur un théorème général d'existence des fonctions fondamentales etc.* (C. R., 21 févr. 1910), et conduit à des résultats analogues à ceux que je viens d'énoncer.

Fisica. — *Sulla sede della forza elettromotrice delle coppie voltaiche.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Nonostante il numero grandissimo di lavori che da oltre un secolo vennero pubblicati a favore della teoria del contatto o della teoria chimica della pila e nonostante che molti di questi lavori siano stati eseguiti con grande studio ed acume, può dirsi che rimane tuttavia dubbio se la forza elettromotrice delle coppie voltaiche risieda nel contatto dei due metalli o nel contatto di ciascuno di questi coll'elettrolito oppure, come Volta fu condotto ad ammettere, in tutti tre questi contatti. Parecchi fisici autorevoli, per intuizione, o guidati da speciali teorie, hanno creduto di poter risolvere il dubbio suddetto in un senso o nell'altro, ma il fatto che opinioni contrarie possono tuttavia sussistere prova che nessuna di esse è incontrastabilmente dimostrata, e chi senza preconetti si accinge allo studio di questo argomento non riesce a trovare una prova decisiva di nessuna delle suddette opinioni.

L'ipotesi che fra metalli a contatto esista una differenza di potenziale è basata unicamente su misure della medesima eseguite cogli elettrometri, in modi svariati e con risultati abbastanza concordi. Su tutte queste misure, incominciando da quelle di Volta fino a quelle più recenti (p. es. del Majorana) si suppone implicitamente che non esista differenza di potenziale fra i metalli e l'aria o il dielettrico in cui sono immersi, ciò che non è dimostrato ed anzi pare improbabile per molte ragioni.

I due metalli immersi nell'aria si trovano in condizioni che non paiono essenzialmente diverse da quelle degli stessi metalli immersi in un elettrolito, poichè l'ionizzazione dell'aria può ritenersi in certi rispetti equivalente alla dissociazione dell'elettrolito. I due metalli a contatto immersi nell'aria possono quindi esser considerati come formanti una coppia con grandissima resistenza interna e con resistenza esterna trascurabile. La differenza di po-

tenziale suddetta misurata con un metodo qualsiasi è quella che appare agli estremi della resistenza interna, cioè nei due strati d'aria a contatto dei due metalli e non dà nessun indizio sulla sede unica o multipla della forza elettromotrice che produce la suddetta differenza di potenziale che è uguale alla somma delle differenze di potenziale prodotte da ciascun contatto. Alla suddetta equivalenza si deve probabilmente il fatto da molto tempo constatato che la differenza di potenziale di due metalli M ed N a contatto nell'aria risulta all'incirca la stessa di quella della coppia voltaica M, acqua, N, M.

D'altra parte è molto istruttivo il comportamento dello zinco nelle coppie voltaiche a seconda dello stato della sua superficie. Nella coppia Daniell come nella coppia Volta ad acqua, la forza elettromotrice efficace rimane all'incirca la stessa, sia che lo zinco sia leggermente alterato alla superficie per l'azione dell'aria, oppure sia stato accuratamente pulito con smeriglio, oppure sia stato amalgamato; invece la differenza potenziale fra zinco e rame a contatto, misurata con uno dei metodi suddetti risulta massima (circa 1 Volt) se lo zinco è amalgamato, notevolmente minore se lo zinco non è amalgamato ma solo pulito con smeriglio ed ancora minore (0,3 Volt e meno) se la superficie dello zinco è leggermente alterata dall'azione dell'aria. È chiaro dunque che in questi casi si ha una differenza di potenziale accessoria variabile collo stato della superficie dello zinco e distinta da quella (costante) che produce la forza elettromotrice e la corrente della coppia Volta o Daniell.

Come ho indicato in una Nota precedente ⁽¹⁾ per queste misure è molto adatto e d'uso facile il collettore ad acqua di Lord Kelvin.

Risulta dunque che se indichiamo con $V(M, N)$ la differenza di potenziale nell'interno di due metalli M ed N a contatto, con $V(M, a)$ e $V(N, a)$ le differenze di potenziale fra l'interno di essi metalli, rispettivamente, e l'aria adiacente, le misure elettrometriche comunque eseguite non potranno darci che il valore di $V(M, N) + V(a, M) + V(N, a)$ cioè una sola equazione con tre incognite. Nè gioverà cambiare il dielettrico tenendo i due metalli nel vuoto, mai perfetto, o in un gaz diverso dall'aria o in un dielettrico liquido o solido perchè ogni nuova determinazione ci darà un'equazione con due nuove incognite; neppure gioverà eseguire le misure su combinazioni due a due di parecchi metalli, poichè s'avrebbero $n(n-1)/2$ equazioni, più una data dalla legge di Volta, con $n(n-1)/2 + n$ incognite e quindi $n-1$ incognite rimarranno indeterminate.

Non credo che siano mai state eseguite (e forse non sono possibili) esperienze dirette che determinino separatamente $V(M, N)$ e $V(a, M) + V(N, a)$. I partigiani della teoria del contatto hanno supposto che fosse $V(a, M) + V(N, a)$ nullo o trascurabile, ciò che non è dimostrato, nè pare ammissibile per le ragioni suesposte, mentre gli avversari di questa teoria

(1) Rendiconti dell'Acc. dei Lincei, 2° semestre, 1909.

hanno supposto che fosse invece $V(M, N) = 0$, ciò che altresì non è dimostrato incontrastabilmente.

A favore dell'ipotesi che la forza elettromotrice delle coppie voltaiche risieda unicamente nelle superfici di contatto dei metalli coll'elettrolito sta il fatto che per parecchie coppie esiste una semplice relazione fra questa forza elettromotrice ed il calore dovuto all'effetto chimico che si produce appunto nei suddetti contatti; però questa relazione appunto per la sua natura termodinamica non indica ove debba risiedere la forza elettromotrice, come non spiega quale ne sia la causa, ma stabilisce solo il suo valore che non potrebbe esser diverso anche se detta forza risiedesse nella superficie di contatto dei due metalli. Per la stessa ragione non è decisiva a favore della stessa ipotesi la mancanza, nel contatto dei due metalli, d'un effetto Peltier corrispondente alla forza elettromotrice della coppia.

La seguente disposizione nella quale è escluso ogni contatto di metalli eterogenei mentre persiste l'effetto chimico della pila, mi pare che dia modo di ottenere termodinamicamente il solito valore della forza elettromotrice che non può essere collocata altrove che nei contatti dei metalli coll'elettrolito.

Considero due elementi d'una stessa pila cui sia applicabile la relazione termodinamica suddetta, p. es. due coppie Daniell, accoppiate coi poli omonimi a contatto, cioè zinco con zinco e rame con rame, e suppongo che una di esse per effetto d'una maggior concentrazione del solfato di rame e minore del solfato di zinco abbia una forza elettromotrice alquanto maggiore di quella dell'altra, dimodochè si produca una debole corrente. Siccome, per effetto di questa, la soluzione più diluita andrà aumentando di concentrazione e la più concentrata andrà diluendosi, dimodochè la disuguaglianza delle forze elettromotrici e quindi la corrente tende a cessare, suppongo o che questa disuguaglianza e questa corrente siano, quanto si vuole, piccolissime oppure che le quantità delle soluzioni siano grandissime, dimodochè le loro concentrazioni e quindi le forze elettromotrici possano considerarsi come, praticamente, costanti. Suppongo finalmente, per facilità di ragionamento, che la resistenza interna di queste coppie sia trascurabile rispetto a quella esterna, metallica, costituita p. es. da un filo di rame che riunisca i due poli rame.

L'insieme di queste due coppie funziona come le due coppie di concentrazione: Zn , soluzione più diluita $SO_4 Zn$, soluzione meno diluita, $Zn + Cu$, soluzione più diluita $SO_4 Cu$, soluzione meno diluita, Cu che hanno gli stessi contatti fra metalli e soluzioni, ugualmente orientati ma solo in ordine diverso.

Se V è la f. e. della coppia Daniell più attiva, $V - \epsilon$ quella della coppia meno attiva, i l'intensità della corrente, il polo rame della coppia più attiva ad una estremità del filo di rame suddetto avrà un potenziale

che supera di ε quello dell'altro polo rame, la quantità d'elettricità i per secondo passando dall'uno all'altro potenziale perderà una quantità d'energia $i\varepsilon$ che si manifesterà come calore Joule nel filo suddetto. L'origine di questo calore sta nella diversità dei calori di soluzione dei due solfati in soluzioni diversamente concentrate, e la forza elettromotrice ε potrà essere calcolata termodinamicamente nel modo solito, come per le coppie di concentrazione, basandosi sui valori dei suddetti calori di soluzione.

Possiamo però ripetere lo stesso ragionamento per la sola coppia più attiva; il suo polo rame trovasi ad un potenziale che supera di V (che voglio supporre incognito) quello dello zinco, la quantità di elettricità i per secondo passando dall'uno all'altro potenziale perderà una quantità d'energia iV che si manifesterà sia come calore Joule nella resistenza metallica (la sola apprezzabile) sia producendo un lavoro chimico nella coppia opposta. Dovremo cercare l'origine prima di questo calore o nella coppia più attiva suddetta o nel resto del circuito; ma in questo non può trovarsi perchè la resistenza metallica non presenta contatti di metalli eterogenei e la coppia opposta, quella meno attiva, non solo non fornisce energia ma anzi ne assorbe per la riduzione dello zinco, compensata solo in parte dalla combinazione del rame.

Ne segue dunque che l'origine della suddetta quantità d'energia, iV per secondo non può trovarsi che nella coppia più attiva ossia nell'energia chimica che essa perde. Se t è il tempo in secondi necessario perchè la corrente i faccia sciogliere 1 gr. equivalente di zinco e C l'energia chimica espressa in Joules, perduta dalla coppia nello stesso tempo sarà dunque: $it \cdot V = C$ ossia $V = C/it = C/96540 = 1,09$ Volt circa.

Questa differenza di potenziale che è la f. e. solita della coppia Daniell non può risiedere nel contatto dei due metalli zinco rame che è stato escluso e non può quindi trovarsi che nel contatto di ciascun metallo colla soluzione. (Trascuro il contatto delle due soluzioni che potrebbe esser evitato colla scelta di coppie ad un liquido) ⁽¹⁾.

Credo utile notare che, secondo i partigiani della teoria del contatto, la differenza di potenziale fra il rame e lo zinco d'una coppia Daniell a circuito aperto dovrebbe essere quella solita (circa 1,09 Volt) diminuita della forza elettromotrice di contatto zinco-rame, la quale necessariamente viene introdotta sia che si congiungano essi poli con un filo metallico, sia che questi vengano posti in comunicazione coi quadranti d'un elettrometro. Siccome essi ammettono che questa f. e. di contatto è circa 1 Volt ne segue che la differenza di potenziale fra il rame e lo zinco d'una Daniell a cir-

⁽¹⁾ Il suddetto ragionamento potrebbe essere invertito: la coppia più attiva perde nel tempo t una quantità di energia chimica C che deve venire trasformata in energia elettrica, mediante la produzione d'una corrente i , che può essere variamente impiegata (e nel caso considerato è impiegata precisamente a produrre un lavoro chimico) deve dunque essere ancora: $itV = C$ e $V = C/it$.

cuito aperto dovrebbe essere pressochè nulla, ciò che viene confermato, apparentemente, dalle misure elettrometriche.

Per assicurarmene posi ciascun polo d'una coppia Daniell in comunicazione mediante un filo metallico (che per la legge di Volta non fa variare la differenza di potenziale dei metalli che mette in comunicazione) con una lamina dello stesso metallo del polo, piegato in forma di tubo di 9 cm. d'altezza, 4 cm. di diametro. Questi due tubi erano collegati fra loro, a distanza di pochi millimetri, mediante un corto tubo di vetro d'ugual diametro nel quale venivano parzialmente introdotti ed erano tenuti da un sostegno isolante coll'asse comune verticale.

Una coppia di quadranti d'un elettrometro era in comunicazione col suolo e con uno o coll'altro polo della Daniell suddetta, l'altra coppia di quadranti era in comunicazione coll'acqua di un collettore di Lord Kelvin ed il beccuccio d'esso collettore penetrava entro il doppio tubo suddetto, secondo l'asse. Sollevavo ed abbassavo alternativamente questo doppio tubo in modo che la rottura della vena liquida avvenisse a metà altezza del tubo inferiore oppure di quello superiore, lasciandolo immobile in ciascuna delle due posizioni tanto quanto era necessario, perchè l'ago dell'elettrometro assumesse una deviazione costante.

Quest'ago essendo stato caricato ad un potenziale conveniente, essendo stata determinata la deviazione corrispondente prodotta nell'ago da una differenza di potenziale di 1 Volt (data da un campione) nelle due coppie di quadranti, dalle variazioni che accusava l'ago quando il beccuccio si trovava nel tubo di rame o in quello di zinco, deducevo la differenza di potenziale esterna fra rame e zinco della coppia Daniell, ossia la differenza di potenziale dell'aria contenuta nel tubo di rame ed in quello di zinco. Ottenni i seguenti risultati:

1° Quando lo zinco della coppia Daniell e quello del tubo erano entrambi accuratamente puliti con carta smerigliata e non amalgamati, il potenziale nell'interno del tubo di rame risultò circa di $\frac{1}{3}$ Volt superiore a quello dell'interno del tubo di zinco.

2° Amalgamando lo zinco della coppia ma non quello del tubo la differenza suddetta di potenziale variò di pochi centesimi di Volt che considero trascurabili, perchè variabili e dovuti forse a cause accidentali.

Risulta dunque che l'amalgazione dello zinco non ne altera essenzialmente in misura notevole le proprietà galvaniche, ciò che risulta anche quando si usano le coppie Daniell per la produzione di corrente.

3° e 4° Se invece il tubo di zinco suddetto veniva amalgamato internamente, il potenziale nell'interno del medesimo risultava solo di circa 0,03 Volt inferiore a quello dell'interno del tubo di rame e ciò sia che lo zinco della coppia fosse o no amalgamato.

5° Se invece i due tubi suddetti erano dello stesso metallo, en-

trambi di zinco nelle stesse condizioni o entrambi di rame, la differenza di potenziale nell'interno di essi risultava la stessa come quando i due poli della coppia erano messi direttamente in comunicazione ciascuno con una coppia di quadranti dell'elettrometro, cioè circa 1,1 Volt.

Dalle determinazioni 3^a e 4^a risulterebbe dunque che la differenza di potenziale fra lo zinco ed il rame d'una coppia Daniell a circuito aperto è piccolissima ma tenendo conto delle determinazioni 1^a e 2^a appare chiaro che i risultati dipendono dallo stato della superficie dello zinco a contatto dell'aria.

Mi par dunque di poter concludere che le misure elettrometriche dirette (comunque eseguite) non possono dare il valore della differenza di potenziale interna dei due poli d'una coppia voltaica, nè possono quindi infirmare la suesposta dimostrazione termodinamica, secondo la quale la f. e. delle coppie voltaiche non può risiedere nel contatto dei due metalli.

Chimica. — Forme d'idratazione labili fissate mediante una base organica. Nota I di G. A. BARBIERI e T. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — Contributo alla conoscenza delle ferriammine. Nota di G. A. BARBIERI e G. PAMPANINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — Ricerche sui tetraossibenzeni. Nota di G. BARGELLINI e LEDA BINI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — Ricerche sulla stricnina e brucina (¹). Nota II di R. CIUSA e G. SCAGLIARINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I metodi più comuni di indagine che per la maggior parte degli alcaloidi hanno contribuito più o meno largamente a stabilirne la costituzione, non hanno dato finora per la stricnina e brucina alcun risultato notevole (²).

L'ossidazione della stricnina e brucina ha formato oggetto di molte ricerche: nel 1884 Hanssen per ossidazione dei due alcaloidi con acido cromatico ottenne un acido $C_{15}H_{17}O_3N_2COOH$ (³). Disgraziatamente questo A. non ha dato delle indicazioni sufficientemente esatte sul modo di separare

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della Università di Bologna.

(²) Escludendo s'intende le recentissime ed interessanti ricerche di H. Leuchs sull'ossidazione dei due alcaloidi. Vedi in proposito più avanti.

(³) Berichte 17, 2849; 18, 777, 1917.