

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

ricerca indiretta del suo peso, misurandone le dimensioni e tenendo conto del peso specifico noto del tungsteno.

A tal fine si produsse, per mezzo d'una grande lente acromatica Zeiss, una immagine ingrandita del filo incandescente al rosso, e la si misurò con un buon micrometro oculare, tarando il dispositivo ottico con la misura di 1 millimetro, collocato nella posizione del filo. Si ottenne, così, come valore del diametro vero, mm. 0,063. La lunghezza del filo fu stimata 710 millimetri; ne risulta un volume di mm.³ 2,2 e un peso di 41 milligrammi, posto eguale a 18,7 il peso specifico. Ora, assumendo per la capacità calorifica il valore $57,4 \times 10^{-4}$ joule, che è esattamente la media tra i valori trovati, si ottiene in piccole calorie $13,7 \times 10^{-4}$; e quindi, come numero esprimente il calore specifico, **0,0334**.

Risulta così per il calore atomico il valore $0,0334 \times 182,5 = 6,09$, che dal valore teorico 6 differisce appena dell'uno e mezzo per cento.

Ed è veramente notevole che il valore ottenuto pel calore specifico, malgrado l'altissima temperatura, sia in così buon accordo con quelli già noti per la temperatura ordinaria.

Esperienze su diversi filamenti, spinte fino alle temperature vicino alla fusione, e altre sul ferro, per il riconoscimento delle anomalie del calore specifico alla temperatura d'annullamento del magnetismo, sono attualmente in corso di esecuzione.

Fisica. — *Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche costanti e sulla teoria della pila.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Dalla relazione $V = (C - c)/e$ (dove V è la differenza di potenziale che si produce fra un metallo e la soluzione d'un suo sale), quello stesso che si forma quando la corrente passa dal metallo alla soluzione (C il calore dovuto alla formazione di esso sale corrispondente al passaggio di una quantità e d'elettricità, c il corrispondente calore locale), si possono dedurre parecchie conseguenze importanti.

1°. Essa dimostra l'inesistenza di una differenza di potenziale (fuorchè piccolissima) al contatto dei due metalli di una coppia voltaica. Difatti consideriamo una coppia Daniell completa, cioè: Zinco-SO₄ Zn-SO₄Cu-Rame-Zinco, e siano ordinatamente $V, x, -V', y$ le differenze di potenziale ai successivi contatti, V'' la differenza di potenziale degli zinchi estremi cioè la forza elettromotrice della coppia, questa sarà uguale alla somma algebrica delle suddette singole differenze di potenziale, cioè sarà: $V'' = V + x - V' + y$. Ora risulta da molte determinazioni che, se C e c sono il calore di combi-

nazione e quello locale per lo zinco, e C' , c' quelli per il rame, si ha per la coppia Daniell. con molta approssimazione, $V'' = (C - C')/e$ quindi a V e V' sostituendo $(C - c)/e$, $(C' - c')/e$ si avrà:

$$V'' = (C - C')/e = (C - c)/e + x - (C' - c')/e + y$$

ossia

$$x + y = (c - c')/e,$$

e siccome dalle esperienze di Jahn e di altri fisici risulta che i calori locali c' e c'' per lo zinco e pel rame sono approssimativamente uguali ed è inoltre generalmente ammesso che la differenza di potenziale fra le due soluzioni è trascurabile (ciò che risulta anche dalla diffusibilità quasi uguale dei due ioni Cu e Zn e dalla identità degli anioni) ne consegue $y = 0$, ossia la differenza di potenziale dello zinco e del rame a contatto è nulla.

Questa dimostrazione è più completa di quelle termodinamiche dirette, (fra le quali credo sotto ogni aspetto inoppugnabile quella che ho data recentemente) perchè esse dimostrano bensì che la corrente prodotta da una coppia voltaica non può esser dovuta ad una differenza di potenziale fra i due metalli a contatto, ma rimane tuttavia possibile che questa esista e sia inefficace.

Così nell'identità: $V'' = V + x - V' + y$ possiamo aggiungere ad y una differenza di potenziale Y qualsiasi, purchè a V e V' aggiungiamo rispettivamente le differenze di potenziale v e v' tali che sia $v - v' = -Y$; la somma V'' , cioè la forza elettromotrice della coppia, e quindi la corrente che questa fornisce in determinate condizioni non ne rimangono alterate, quindi le suddette dimostrazioni rimangono valide, ma i nuovi valori $V + v$ e $V' + v'$ non soddisfacendo più alla relazione generale $V = (C - c)/e$ non potranno essere ammessi. È necessario dunque che sia $v = v' = 0$ e quindi come è stato dimostrato poc'anzi $Y + y = 0$, cioè che la differenza di potenziale fra zinco e rame a contatto sia approssimativamente nulla.

Siccome al contatto di due metalli esiste certamente una differenza di potenziale (molto piccola) causa dei fenomeni termoelettrici, si presenta il dubbio se essa sia o no efficace nelle coppie idroelettriche (vale a dire se la legge di Volta vale anche quando nel circuito dei metalli siano interposti degli elettroliti, e si faccia astrazione dalle f. e. elettrochimiche), dubbio che potrà esser risolto solo quando si conoscano con grandissima esattezza C, c, C', c' per due metalli termoelettricamente molto più attivi di quello che lo siano lo zinco ed il rame a contatto.

2°. Nella relazione $eV = C - c$, eV rappresenta il calore Joule prodotto dalla corrente, il quale non può mai esser negativo, quindi il calore locale c dev'esser sempre minore del calore C dovuto alla reazione che si produce ed inoltre la differenza di potenziale V fra metallo e soluzione non

può mai cambiar segno, quindi: *qualsiasi metallo a contatto di una soluzione di un suo sale, prende un potenziale inferiore a quello della soluzione* ossia seguendo la teoria osmotica della pila: *in qualsiasi metallo non elettrizzato, la pressione degli ioni (metallici, elettropositivi), supposti preesistenti, è maggiore di quella degli stessi ioni in qualsiasi soluzione, onde ne segue che posti a contatto soluzione e metallo questo emetterà degli ioni (elettropositivi) caricando la soluzione di elettricità positiva e rimanendo carico di elettricità negativa finchè la differenza di potenziale che così si produce non impedisca un ulteriore emissione di ioni [Pare probabile che una simile emissione di ioni avvenga anche nell'aria, producendo la relativa differenza di potenziale ripetutamente constatata, e che questi ioni emessi, trovandosi principalmente nello strato d'aria aderente al metallo, non possano facilmente essere asportati da correnti d'aria, ma solo lentissimamente si diffondono all'esterno].*

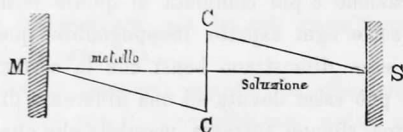


FIG. 1.

Generalmente viene ammesso invece che i metalli nobili a contatto con le soluzioni dei rispettivi sali, si carichino positivamente e queste invece negativamente, dimodochè il potenziale del metallo sarebbe più alto di quello della soluzione; si ammette cioè che la pressione degli ioni elettropositivi nel metallo non elettrizzato sia minore di quella degli stessi ioni nella soluzione, pure non elettrizzata (la quale potrebbe esser considerata come sovratura di essi ioni rispetto al metallo), laonde su di esso avverrebbe un deposito di essi ioni e quindi una carica elettropositiva, mentre la soluzione rimarrebbe carica elettronegativamente.

Si può dimostrare anche nel modo seguente che il potenziale di un metallo qualsiasi, nobile o no, a contatto colla soluzione di un suo sale è più basso del potenziale di questa.

Considero due masse infinite o grandissime M ed S rispettivamente di metallo e di soluzione, di capacità elettrica che per semplicità suppongo infinita, senza carica elettrica ed a potenziale zero, e suppongo che esse vengano messe in comunicazione mediante due fili rispettivamente di metallo MC e di soluzione CS con ingrossamenti nel punto di contatto C.

Se si ammette che nel punto di contatto il potenziale del metallo sia più basso di quello della soluzione, l'andamento del potenziale nei fili di comunicazione sarà rappresentato nel modo solito delle ordinate della linea spezzata MCCS, si produrrà una corrente elettrica da M verso di S e quindi

anche la soluzione dello zinco, ed appar chiaro che le variazioni di energia del si compensano in conformità del 1° principio di Termodinamica.

Difatti l'elettricità passando da M ad S, entrambi a potenziale zero, non guadagna nè perde energia, però in C essa passa da un potenziale più basso ad uno più alto acquistando energia a spese di un'altra energia che è quella chimica perduta dal metallo che si scioglie (o reciprocamente il metallo si combina perdendo energia chimica senza la corrispondente produzione di calore che è impiegato nel far passare l'elettricità ad un potenziale più alto): lungo i fili di comunicazione, da M ad S, l'elettricità passa gradatamente ad un potenziale sempre più basso perdendo energia ma producendo in compenso calore Joule; è utile notare che la totalità di questo calore è necessariamente uguale a quello richiesto perchè l'elettricità superi la differenza di potenziale di contatto.

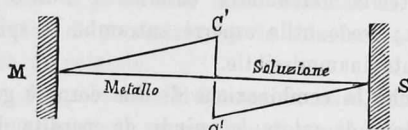


FIG. 2.

Supponiamo ora invece che il potenziale del metallo, p. es. rame, sia più alto di quello della soluzione adiacente, l'andamento del potenziale nei fili di comunicazione dovrà essere rappresentato dalla spezzata MC'C'S, la corrente andrà dalla soluzione al metallo, depositando su di esso nuovo metallo, e si avranno le seguenti variazioni di energia. L'elettricità andando da S ad M passa gradatamente ad un potenziale sempre più basso quindi perde energia che si manifesta come calore Joule, come nel caso precedente, ma inoltre si ha che essa elettricità passando in C' da un potenziale più basso ad uno più alto acquista energia, mentre il metallo deponendosi per elettroliti acquista energia chimica; nel caso precedente queste due variazioni d'energia erano contrarie e si compensavano, nel caso attuale invece si sommano, non sono compensate da nessuna perdita d'energia, equivalgono ad una creazione d'energia e sono quindi impossibili, ed è impossibile che il potenziale del metallo possa essere più in alto di quello della soluzione.

3°. Se si calcola colle formole suddette, la differenza di potenziale zinco-soluzione di solfato, oppure quella dell'elettrodo normale mercurio-calomelano in soluzione di KCl, con quel grado di esattezza che solo consentono i dati disponibili, si trova nel primo caso + 2,10 Volt, nel secondo + 1,20 Volt invece di + 0,49 e - 0,56 generalmente ammessi, e quindi ne segue che questi valori e quelli di tutte le singole diverse differenze di potenziale, misurate riferendosi all'elettrodo normale o allo zinco in soluzione di solfato, devono esser corrette coll'aggiunta di circa 1,70 Volt.

Effettuata questa correzione appare manifesta una semplice e notevole regola cui obbediscono le differenze di potenziale fra metallo e soluzione, cioè i metalli più ossidabili, quelli il cui calore di combinazione (coll'ossigeno col cloro, con SO_4 ecc.) è maggiore (in una soluzione p. es. di cloruro), presentano, dal potassio all'oro, una maggior differenza di potenziale, ciò che d'altronde risulta dalla formula:

$$V = (C - c)/e$$

quando si supponga c molto piccolo. Un'esatta proporzionalità fra V e C non credo che si osservi mai, quindi c non è mai nullo, si osservano inoltre varie irregolarità che indicano che c non è neppure costante.

Non è certo supponibile che questa regolarità sia dovuta al caso, e per spiegarla si presentano due modi: uno basato sull'antica teoria chimica della pila e sull'antica teoria dell'affinità chimica e l'altro basato sulla teoria osmotica della pila; credo utile esporre entrambe le spiegazioni sebbene la prima sia certamente inammissibile.

Considerando che la combinazione di due corpi è generalmente accompagnata da produzione di calore, e quindi da perdita d'energia potenziale, si può credere che quest'energia sia dovuta ad un'attrazione fra gli atomi che si combinano. Da ciò deriva quasi necessariamente che immerso un metallo ossidabile, p. es. zinco, in una soluzione parzialmente dissociata, per es. di solfato, il metallo eserciti una attrazione sugli ioni SO_4 (a preferenza di quelli Zn) coi quali si combini formando molecole di sale senza elettricità libera, che potranno sciogliersi e dissociarsi, ma col risultato che il metallo perdendo Zn (+) si carica d'elettricità negativa, e la soluzione perdendo SO_4 (—) si carica d'elettricità positiva, ossia di Zn (+) in eccesso. L'equilibrio dinamico o statistico si avrà quando la forza elettrica derivante dalla differenza di potenziale così prodottasi, compenserà l'effetto della forza chimica suddetta, ed è chiaro che quanto maggiore sarà questo, tanto maggiore dovrà essere la forza d'origine elettrica cioè la differenza di potenziale che la produce.

Due gravissime obiezioni possono farsi a questa spiegazione così semplice e chiara. Secondo essa l'affinità o l'attrazione che tiene unita ciascuna molecola di nitrato o di cloruro di potassio è notevolmente maggiore di quella che tiene unita ciascuna molecola di nitrato d'argento o cloruro d'oro, poichè il calore di combinazione per queste due molecole è assai minore, e perchè esse facilmente si decompongono. Ne segue che esse in soluzione dovrebbero più facilmente dissociarsi e si dovrebbe osservare in generale che il grado di dissociazione, e quindi a parità delle altre condizioni la conducibilità elettrica, aumenta col decrescer dell'affinità fra gli ioni, ciò che non si verifica.

Inoltre l'affinità fra l'elettrodo e l'ione elettronegativo dipende anche dalla natura di questo e proporzionalmente o almeno nello stesso senso do-

vrebbe variare la differenza di potenziale fra uno stesso metallo e soluzioni di diversi sali dello stesso, mentre invece risulta che la natura dell'ione elettronegativo, sia esso iodio o fluoro, radicale dell'acido acetico o dell'acido solforico non ha influenza sulla differenza di potenziale suddetta.

[Non avendo a mia disposizione i molti lavori su questo argomento, e siccome i vari trattati si limitano a brevi affermazioni alquanto dogmatiche, ho eseguito varie esperienze in proposito e credo utile riferire i risultati di qualcuna di esse.

Preparata una soluzione di 3 gr. di ioduro di zinco in 50 gr. d'acqua (1 gr. mol. in 300 gr. mol.) lasciata lungamente a contatto ed agitata con limatura di zinco, determinai la differenza di potenziale dei poli della coppia zinco, soluzione di ioduro, elettrodo normale, mediante l'elettrometro a quadranti, in confronto con un campione di Volt ed ottenni 1,04 Volt da cui risulta per la differenza di potenziale zinco-soluzione di ioduro, 2,74 Volt, trascurando la differenza di potenziale fra le soluzioni a contatto di ioduro di zinco e di cloruro di potassio.

Preparata invece una soluzione di fluoruro di zinco, sciogliendo zinco puro in acido fluoridrico contenuto in un crogiolo di piombo, lasciando un eccesso di acido per aumentare la solubilità del fluoruro e quindi concentrazione incognita della soluzione, ottenni per la differenza di potenziale fra i poli della coppia zinco-soluzione acida di fluoruro-elettrodo normale 1,03 Volt ossia per la differenza di potenziale fra lo zinco e la soluzione di fluoruro 2,73 Volt, trascurando ancora la differenza di potenziale fra le soluzioni.

Quindi questa differenza di potenziale non risente affatto l'influenza della natura dell'ione elettronegativo nonostante la grande differenza del calore di combinazione dello zinco coll'iodio e col fluoro. La stessa indipendenza risultò colle soluzioni di fluoruro e di ioduro di cadmio.

Dubitando che la differenza di potenziale osservata si riferisse allo zinco in presenza non di Cl (—) o di Fl (—) ma bensì di HO (—) che non cambia in entrambe le soluzioni, ed anche per assicurarmi della reversibilità del fenomeno elettrolitico (in vista dell'applicabilità della formula di Helmholtz) ho fatto passare la corrente di 1 Grenet (in media 0,4 Ampère) nella soluzione suddetta di ioduro di zinco, mediante elettrodi di zinco puro. Il catodo si coprì rapidamente di cristalli o pagliette brillanti, di zinco metallico e l'anodo si sciolse conservando inalterato il suo splendore quindi senza nessuna traccia di formazione di ossido o idrato di zinco].

Risulta dunque in modo indubbio che la differenza di potenziale fra soluzione e metallo non è dovuta ad una azione reciproca fra questo e gli ioni elettronegativi ma bensì è una proprietà specifica del metallo, poichè dipende solo dalla natura di questo; secondo la teoria osmotica di Nernst tale differenza è prodotta dalla pressione degli ioni, elettropositivi nel metallo, sempre maggiore, come s'è visto, di quella degli stessi ioni nella so-

lazione, donde risulta un' emissione di essi ioni dal metallo nella soluzione e quindi le cariche elettriche opposte di questi due corpi a contatto, e la relativa differenza di potenziale.

La regola suesposta diviene così: *La pressione degli ioni elettropositivi in ogni metallo, ossia la forza viva ionica elettropositiva, (perchè questa pressione non potrebbe esser spiegata altrimenti) cresce al crescere dell'ossidabilità del metallo, ossia al crescer del calore di combinazione, coll'ossigeno, col cloro ecc.*

Una formulazione più precisa di questa regola sarà possibile quando si conoscano più esattamente i valori delle differenze di potenziale in questione.

Questa regola si spiega facilmente, tantochè diventa una tautologia, quando si ammetta che il calore di combinazione di due corpi sia dovuto, in tutto o in massima parte, non già, come si è supposto per molto tempo, alla perdita d'energia potenziale degli atomi (o piuttosto dei relativi ioni) che si attirano, ma bensì alla perdita di energia cinetica degli ioni elettropositivi, perdita che si produce nel modo e secondo le norme date dalla teoria di Nernst. Così p. es. il potassio combinandosi coll'ossigeno produrrebbe molto più calore per grammo molecola che non l'argento perchè nel potassio ciascun ione elettropositivo possiede e perde una forza viva molto maggiore che nell'argento, e reciprocamente la difficoltà notevole della decomposizione dell'ossido di potassio deriverebbe non dall'attrazione del K_2 (+) e dell'O (—) ma bensì dal fatto che per effettuare la riduzione dobbiamo fornire al potassio che è messo in libertà una notevole quantità di energia ionica.

La stessa spiegazione vale certamente anche se la combinazione dei due corpi avviene fuori d'una coppia voltaica, p. es. se il potassio o lo zinco in vapore si combinano coll'ossigeno o col cloro gassoso, quindi pare che si possa estendere al caso di qualunque combinazione come p. es. dell'idrogeno coll'ossigeno o col cloro o del carbonio coll'ossigeno ecc. ecc. nei quali casi tutta la produzione di calore sarebbe dovuta a una perdita dell'energia interna (ionica) della molecola.

È probabile che nello stesso modo possa esser spiegata la diversa affinità dei corpi elettronegativi, sebbene per essi non valga la suddetta dimostrazione.

Questa energia non è certo da confondere coll'energia esterna della molecola, semimassa \times quadrato della velocità di traslazione, che nei gas si manifesta nella pressione esterna, e che nei liquidi è collegata colla coesione, e neppure deve essere confusa colla forza viva del movimento rotatorio (o vibratorio) quale risulta dai valori dei calori specifici dei gas a pressione o volume costanti, la quale è nulla per le molecole monoatomiche. Piuttosto par probabile che a questo movimento ionico si debbano le onde termiche o luminose (se la temperatura è abbastanza elevata) emesse dai corpi semplici o composti; la variazione della lunghezza d'onda al crescer della tempera-

tura indicherebbe che questa influisce anche su questo movimento ionico. Coi dati che attualmente si possiedono, cioè massa e forza viva media (dedotta dalla differenza di potenziale suddetta) di ciascun ione, e lunghezza d'onda o durata della vibrazione è forse possibile ricavare dati interessanti, ciò che potrà esser oggetto di un ulteriore studio.

4°. Rimarrebbe ora da calcolare mediante le formole (1) e (2) il valore numerico di qualche differenza di potenziale fra metallo e soluzione, e da esporre i risultati di molte esperienze fatte a tale scopo; siccome queste devono essere completate e lo spazio concesso a questa Nota è esaurito, esperienze e calcoli saranno oggetto di una prossima Nota. Sono altresì in corso esperienze per determinare la produzione e l'assorbimento di calore, tanto all'anodo che al catodo.

Fisica terrestre. — *Sulla velocità di propagazione del terremoto Laziale del 10 aprile 1911.* Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

In una Nota precedente ⁽¹⁾ ho comunicato alcune notizie sul terremoto in questione ed ho terminato coll'assegnare la posizione dell'epicentro al NW del Vulcano Laziale, alla distanza di c. km. 6 da Rocca di Papa e di 18 da Roma, basandomi tanto sulla distribuzione dell'intensità nell'area colpita, quanto sulle ore esatte che si sono potute determinare questa volta così a Roma come a Rocca di Papa.

Per la determinazione delle velocità superficiali V_1 e V_2 , supposte costanti, delle onde sismiche che produssero l'inizio ed il rinforzo nei sismogrammi, riprendo le equazioni generali allora adoperate, e cioè:

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{x^2 + y^2} &= V_1 t_A \\ \sqrt{x^2 + y^2} &= V_2 \theta_A \end{aligned} \right\} (\alpha) \quad \left. \begin{aligned} \sqrt{(d-x)^2 + y^2} &= V_1 t_B \\ \sqrt{(d-x)^2 + y^2} &= V_2 \theta_B \end{aligned} \right\} (\beta)$$

dove t_A e θ_A indicano i tempi presi dalle due specie d'onde per propagarsi dall'epicentro fino a Roma e t_B e θ_B dall'epicentro a Rocca di Papa, d la distanza tra queste due località, e x ed y le coordinate cartesiane rettangolari dell'epicentro. Sottraendo le (β) dalle (α) , si avrà rispettivamente

$$V_1 = \frac{\sqrt{x^2 + y^2} - \sqrt{(d-x)^2 + y^2}}{t_A - t_B}, \quad V_2 = \frac{\sqrt{x^2 + y^2} - \sqrt{(d-x)^2 + y^2}}{\theta_A - \theta_B}$$

⁽¹⁾ G. Agamennone, *Il terremoto laziale del 10 aprile 1911.* (Rend. della R. Acc. dei Lincei, seduta del 2 luglio 1911, ser. 5^a, vol. XX, pag. 12).