

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

La seconda tabella mostra la variazione della densità del  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in funzione della pressione (presa come unità quella del gas stesso a 760 mm. di pressione e a  $16^\circ.8$  C.).

TABELLA II.

Pressione in millimetri	Densità
760	1.000
1200	1.679
1650	2.250
2100	2.898
2800	3.946

Riguardo all'approssimazione con cui si è ottenuto il valore del prodotto  $p v$ , osserviamo che i volumi dei singoli tratti della canna M furono determinati con un errore relativo minore di  $\frac{1}{1500}$ . Essendo poi l'errore relativo nella misura di  $p$  molto inferiore a quello di  $v$ , si può dire che i valori del prodotto  $p v$  sono affetti da un errore che non supera 6 unità del 4° ordine decimale.

Fisica. — *Sulla misura assoluta dell'effetto Peltier fra metalli ed elettroliti.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Sebbene l'effetto Peltier fra metalli ed elettroliti sia un fenomeno di cui una completa teoria dell'elettrolisi dovrebbe render conto in ogni caso, e sebbene perciò sia anzitutto necessaria la conoscenza della sua intensità, cioè della quantità di calore prodottasi o scomparsa (indipendentemente dall'effetto Joule) quando l'unità d'elettricità passa da un metallo ad un elettrolito o viceversa, ben poche determinazioni dirette ed in misura assoluta si hanno di questa quantità.

Le determinazioni di Bouty e quelle di Gill danno valori relativi e, se si considerano le importanti cause d'errore, si può anche dubitare che sia rigorosa la proporzionalità fra essi ed i valori assoluti. Le determinazioni basate sull'uso della formula di Heilmotz  $V = T \frac{dV}{dT}$  sono indirette e dovrebbero esser confermate, da un confronto con misure dirette, perchè la formula cesserebbe d'essere applicabile quando la condizione di reversibilità, che essa suppone, per una qualsiasi causa non si verificasse.

Avendo in alcune Note precedenti supposto e poi creduto di dimostrare, con un ragionamento teorico, che la differenza di potenziale  $V$  fra metallo ed elettrolito soddisfa alla relazione  $V = (C - c)/e$  che vale certamente per

le coppie voltaiche complete, volli determinare  $c$  calore locale o effetto Peltier, per lo zinco a contatto d'una soluzione di ioduro la quale presenta all'incirca la stessa differenza di potenziale  $V$  come lo zinco a contatto della soluzione di solfato, mentre il calore di formazione  $C$  è, pei due sali, molto diverso.

Il metodo che ho seguito in queste determinazioni, è quello solito, usato da Jahn: cioè ho fatto passare una stessa corrente per uno stesso tempo, dal metallo alla soluzione e viceversa, ed ho misurato in ciascun caso, e colle debite correzioni, le quantità di calore prodotte presso uno stesso elettrodo. Facendo la differenza di queste quantità di calore, l'effetto Joule, che è lo stesso nei due casi, viene eliminato, e l'effetto Peltier, che ha cambiato segno, rimane raddoppiato.

Speciali precauzioni sono necessarie, come ha indicato Jahn, per evitare che le differenze di densità prodotte dalle differenze di temperatura e da quelle (causate dall'elettrolisi) di concentrazione, producano per convezione un aumento o diminuzione erronee delle quantità di calore che si misurano.

Non ho potuto usare l'apparecchio di Jahn, anzitutto perchè, quando ho eseguito le esperienze non avevo e non potevo facilmente costruire lo speciale calorimetro di Bunsen occorrente; inoltre perchè questo richiede molto tempo per ogni esperienza, e specialmente per la preparazione dell'apparecchio, e per di più, quindi, moltissimo tempo avrebbe richiesto lo studio dell'apparecchio. Fu dunque necessario e mi parve anche utile di far uso di un apparecchio più facile a costruire in breve tempo ed altresì di uso più facile e più spedito, e che da quello di Jahn differisce solo perchè le misure calorimetriche sono fatte col metodo detto delle mescolanze, ossia per riscaldamento della soluzione, invece che col metodo di Bunsen.

Questo apparecchio era composto di due bicchierini adiacenti, di vetro sottile, che contenevano ciascuno: 1°) uno stesso peso noto della soluzione; 2°) un elettrodo di zinco, uguale ed ugualmente disposto in entrambi; 3°) un agitatore; 4°) il bulbo di un termometro diviso in decimi di grado. La comunicazione elettrica fra questi due bicchierini funzionanti da calorimetri era ottenuta mediante un vaso rettangolare di vetro, basso, aperto superiormente, nel cui fondo erano stati fatti due fori, meno larghi dei bicchierini e cogli orli interni distanti circa 1 cm., nei quali fori erano stati masticiati due larghi e corti tubi di vetro, sporgenti all'esterno, cioè inferiormente, ed ivi chiusi da fondi di carta pergamena. Ottevevo facilmente una perfetta tenuta di questi fondi, spalmandone di grasso, prima di adattarli, la superficie interna dell'orlo, dimodochè, dopo adattati sulle superfici cilindriche dei tubi suddetti, le pieghe, che si erano necessariamente formate, rimanevano ripiene di grasso che veniva compresso ed immobilizzato dalla legatura, a molte spire, di spago.

Questo vaso conteneva una conveniente quantità di soluzione (circa 1 cm. sul fondo) e veniva collocato sopra i due bicchierini in modo che nella so-

luzione di ciascuno di questi pescasse o affiorasse il fondo di carta pergamena di uno dei tubi suddetti. Nell'interno di ciascuno di questi si trovava inoltre un agitatore ed il bulbo di un termometro le cui indicazioni potevano esser utili per il calcolo delle quantità di calore ricevute o perdute dai bicchierini sottostanti.

Per bene agitare la soluzione, condizione essenziale per queste determinazioni calorimetriche, usai prima i soliti agitatori ad anello, in numero di quattro, uno per ciascun calorimetro e per ciascuno dei tubi in essi pescanti; ma era difficile di ben regolare l'andamento di questi minuscoli agitatori, ed avveniva spesso che qualcuno di essi, andando ad urtare contro il termometro o contro le pareti, si fermasse o funzionasse male ed impedisse anche il regolare andamento degli altri.

Ricorsi allora ad una disposizione che ho proposto alcuni anni fa per agitare un liquido contenuto in recipienti ermeticamente chiusi, come p. es. nei termocalorimetri e nei dilatometri. Fissai cioè, normalmente, sulle pareti interne dei suddetti bicchierini e tubi, mediante ceralacca, alcune palette di mica, inclinate di  $45^\circ$  sulla verticale; inoltre, negli orli degli elettrodi cilindrici o circolari di lamina di zinco praticai colle forbici alcuni tagli parziali, longitudinali o radiali, e colle pinzette ripiegai di  $45^\circ$  uno dei labbri di ciascun taglio, sempre dalla stessa parte, in modo che formasse una palette inclinata.

Inoltre, tutto l'apparecchio veniva fissato sopra uno dei soliti sostegni a tavolino, formati da un disco orizzontale portato da un'asta verticale che può ruotare (ed anche esser sollevata e fissata a varie altezze) entro un tubo portato da tre piedi. Attorno al disco avevo fissato inoltre una striscia di cartone formante un largo orlo verticale; e fissando ed avvolgendo su questo una funicella, tirando uno dei capi ed allentando l'altro a modo di redini, potevo far girare il disco e l'apparecchio in un senso o nell'altro.

Se, quando l'apparecchio è completamente immobile, lo si incomincia a far girare, le palette inclinate urtano sul liquido tuttora immobile, ed in parte lo spingono in giro e verticalmente; se si ferma l'apparecchio dopo che ha fatto, mettiamo, un giro, il liquido ancora in moto va ad urtare contro le palette immobili e viene di nuovo parzialmente deviato; se quindi si fa ruotare l'apparecchio in senso inverso, le palette urtano contro il liquido avente un senso di rotazione inversa, e ancora in parte lo deviano. Si può dunque rimescolare il liquido, sia facendo ruotare l'apparecchio in sensi opposti, sia facendolo ruotare sempre nello stesso senso (ciò che richiederebbe una fune continua) con fermate ad intervalli regolari (<sup>1</sup>).

(<sup>1</sup>) Credo che questo modo di agitare un liquido possa riuscire utile in alcuni casi, in sostituzione dell'agitatore ad anello, p. es. nella determinazione del calore specifico dei solidi col metodo delle mescolanze, perchè spesso avviene che il solido caldo, gettato nel calorimetro, imbarazza o anche impedisce del tutto il moto dell'anello.



Ho calcolato nel modo solito le quantità di calore guadagnate da ciascun calorimetro durante il passaggio della corrente, cioè ho moltiplicato l'equivalente in acqua del calorimetro, non tenendo conto del tubo che vi pescava, per l'aumento di temperatura che esso ha subito dall'istante della chiusura del circuito sino a due minuti dopo l'apertura; con ripetute prove mi sono assicurato che questi due minuti erano sufficienti perchè il calore generato dalla corrente si ripartisse uniformemente in tutto il calorimetro.

A queste quantità di calore bisogna aggiungere quelle che ciascun calorimetro ha ceduto all'ambiente ed al tubo che vi pescava, o bisogna dedurle se il calorimetro le ha ricevute.

Ho operato perciò nel modo solito, cioè osservavo l'andamento dei 4 termometri per 10 minuti prima della chiusura del circuito, poi di 5 in 5 minuti durante il passaggio della corrente e poi per altri 10 o 20 minuti dopo l'interruzione della corrente.

Con questi dati sarebbe teoricamente possibile un calcolo molto esatto delle quantità di calore ricevute o perdute da ciascun calorimetro; nel fatto, siccome l'andamento dei termometri prima e dopo del passaggio della corrente non era molto regolare (forse per una causa a cui accennerò in seguito), e non potevo basarvi un calcolo rigoroso, mi contentai di supporre che, nella prima metà della durata della corrente aumentata di due minuti, per effetto dell'ambiente e del vaso di comunicazione persistesse la variazione di temperatura per minuto osservata prima della chiusura del circuito, e nella metà successiva si producesse la variazione media osservata a partire dai due minuti dopo l'interruzione della corrente.

Se con  $C_1$ ,  $C_2$  s'indicano le quantità di calore, corrette, prodotte dalla corrente in ciascun calorimetro, e con  $J_1$  ed  $J_2$  i rispettivi calori Joule e con  $P_1 - P$  i calori Peltier, si avrà:

$$C_1 = J_1 + P \quad , \quad C_2 = J_2 - P .$$

---

Anche nei soliti bagni a doppia parete, nei quali gli anelli spesso scorrono imperfettamente, raschiando le pareti e producendo uno stridore sgradevole, si potrebbero agli anelli sostituire strisce d'ottone ad elica, continue o, meglio, profondamente dentate, saldate sopra una o entrambe le pareti dell'intercapedine e su quella del recipiente interno, e produrre l'agitazione molto più regolarmente nel modo indicato. Affinchè una striscia piana, non troppo larga, possa essere adattata e saldata sopra una superficie cilindrica, normalmente ad essa ed a  $45^\circ$  coll'asse, è necessario che questa striscia sia tagliata da una lamina piana con un raggio doppio di quello della superficie stessa. (Difatti, se in un punto della superficie cilindrica passano due eliche a  $\pm 45^\circ$  colla generatrice, e sia  $x$  il loro raggio di curvatura, e si fanno inoltre due sezioni normali, una secondo la generatrice di raggio infinito, l'altra ad angolo retto e di raggio  $r$ , sarà, pel teorema d'Eulero,  $1/x + 1/x = 1/r$ ).

È però chiaro che il suddetto modo d'agitare un liquido non potrà essere usato se l'apparecchio è connesso rigidamente con apparecchi o con oggetti immobili.

Ripetendo l'esperienza colla corrente invertita, supponendo che la sua intensità col reostato o col calcolo sia ridotta la stessa, e che sia la stessa pure la sua durata, se indichiamo con  $C_1, C_2$  le quantità di calore ora ottenute (avvertendo che ogni indice indica i valori d'uno stesso calorimetro) ed  $J_1, J_2$  i corrispondenti calori Joule, si avrà

$$C_1 = J_1 - P \quad , \quad C_2 = J_2 + P ,$$

quindi

$$P = (C_1 - C_2)/2 = (C_2 - C_1)/2 .$$

Se i due calorimetri fossero in tutto identici, cosicchè il calore Joule fosse lo stesso in entrambi, basterebbe far passare la corrente in un solo senso, poichè si avrebbe:

$$P = (C_1 - C_2)/2 .$$

In questo ragionamento s'è supposto che nei due elettrodi il calore Peltier o locale abbia bensì segno diverso, ma lo stesso valore assoluto. Per assicurarsi che ciò sia esatto, gioverebbe usare un apparecchio più semplice, composto d'un solo calorimetro con due elettrodi molto vicini. Per effetto del passaggio d'una corrente, si avrà  $C = J + P_1 - P_2$ : e, dedotto  $J$  dalla resistenza e dalla intensità della corrente, si potrà ricavare  $P_1 - P_2$ .

Ho eseguito, ricercando le condizioni migliori, cercando di evitare le cause d'errore, molte determinazioni. Ho usato prima recipienti di lamina sottile d'ottone, ricoperti da uno spesso strato di vernice, perchè era facile di costruirli della forma e delle dimensioni volute: ma la vernice presto si scerepolava o era intaccata, e fra l'ottone ed il liquido si producevano azioni chimiche con evidente deposito (o isolamento) di rame e con irregolarissima produzione di calore; ho usato anche calorimetri di lamina di zinco e poi finalmente di vetro, contenenti 100 oppure 50 cm.<sup>3</sup> di soluzione.

Ho eseguito anzitutto, come prova del metodo, molte determinazioni con una soluzione di solfato di zinco puro contenente 143,5 di sale cristallizzato con 7 molecole d'acqua e 178,5 gr. d'acqua (ossia 25 % di sale anidro), la cui densità, misurata col densimetro, risultò, a 21°,5, uguale ad 1,296.

Ciascuno dei due bicchierini di vetro sottile (da cui era stato tagliato l'orlo) pesava 16 gr.; ciascun elettrodo di lamina di zinco amalgamato pesava 8 gr.; il volume della soluzione era di 49 cm.<sup>3</sup>: quindi il peso 65 gr., e l'equivalente in acqua complessivo era circa 50 gr.

Nella seguente tabella trovasi in cima la temperatura iniziale dell'ambiente e l'indicazione degli elettrodi a cui le temperature sottostanti si riferiscono; nella 1<sup>a</sup> colonna trovasi l'ora dell'osservazione dei termometri, nelle successive le temperature indicate dai termometri, a partire dalla temperatura iniziale suddetta, nell'ordine in cui si trovavano nell'apparecchio,

cioè la temperatura 1° in un calorimetro, 2° nel tubo che vi pesca, 3° nell'altro tubo, 4° nell'altro calorimetro; nell'ultima colonna trovansi le intensità della corrente in Ampère dall'istante della chiusura a quello dell'apertura del circuito.

TEMPERATURA AMBIENTE 22°,70.

		Catodo		Anodo		Ampères
XI	12 <sup>h m</sup>	- 0,04	0,0	0,0	- 0,10	—
	20	0,00	0,0	0,0	+ 0,07	0,139
	25	+ 0,11	0,40	0,40	0,15	0,139
	30	0,30	0,65	0,70	0,38	0,138
	35	0,47	0,95	0,92	0,60	0,136
	37	0,52	0,87	0,90	0,63	—
	39	0,55	0,80	0,82	0,63	—
	41	0,57	0,74	0,80	0,64	—
	47	0,59	0,67	0,70	0,64	—
		Anodo		Catodo		
	50	0,61	0,63	0,67	0,63	0,141
	55	0,78	0,90	0,98	0,70	0,140
XII	0	0,99	1,20	1,20	0,85	0,140
	5	1,20	1,40	1,44	1,00	0,140
	7	1,22	1,40	1,42	1,02	—
	9	1,22	1,30	1,33	1,03	—
	11	1,22	1,25	1,30	1,05	—
	15	1,19	1,14	1,20	1,06	—
	20	1,15	1,02	1,07	1,02	—

I riscaldamenti direttamente osservati nei calorimetri catodico ed anodico sono stati rispettivamente di 0°,52 e 0°,70 nella 1ª determinazione, e di 0°,61 e 0°,39 nella 2ª: dimodochè le differenze dei riscaldamenti sono 0°,18 e 0°,22. L'andamento delle temperature dopo interrotta la corrente, non è stato molto regolare, dimodochè la correzione risulta diversa secondo che si fa in base alle variazioni prodottesi in due oppure in quattro ecc. minuti. A seconda del modo come si fa la correzione, la differenza dei riscaldamenti risultò di 0°,33; 0°,286; 0°,25; 0°,255; nella 1ª determinazione; e di 0°,23; 0°,255; 0°,35; 0°,23 nella seconda. Ho preso come valore più probabile il valor medio 0,26: quindi la differenza della quantità di calore prodotta nei due calorimetri, ossia il doppio del calore Peltier, è di 13 calorie; e poichè la corrente d'intensità media 0,14 ha durato 900 secondi, si ha che la quantità di calore prodotta nel passaggio di 1 Coulomb dallo zinco alla soluzione, ed assorbita nel passaggio inverso, risulta di 52 milligrammi-calorie.

Altre determinazioni eseguite in condizioni svariate, comprendendo anche quelle meno ben riuscite, hanno dato i seguenti valori: 46,1; 60; 55,4; 41,3; 48,5; 58,4; 40,0; 35,5; 51,0; 46,0; la cui media è di 48,9 milligrammi-calorie, valore poco diverso da quello trovato da Jahn.

Con una soluzione di ioduro di zinco, contenente 52 grammi di sale in 202,5 gr. d'acqua, avente la densità di 1,20 a 20°, ho ottenuto i seguenti valori: 37; 46,5; 46; 38; 39,4; 45,5; 45,2; 41: cioè, in media, 42 milligrammi calorie per Coulomb.

La differenza fra questo valore e quello trovato per la soluzione è molto piccola; non appare dunque che vi sia una relazione generale fra il calore Peltier e quello di formazione del sale, nè fra questo e la differenza di potenziale fra metallo e soluzione.

Come appare dai numeri sopra riferiti, i singoli valori del calore Peltier, tanto per una quanto per l'altra soluzione, non sono molto concordi, nonostante le molte prove fatte e le molte cure usate. Questo disaccordo potrebbe forse esser dovuto a ciò: che lo zinco elettrolitico deposto e gli elettrodi di zinco del commercio formavano una debole coppia voltaica la cui azione è difficile valutare ed era diversa nelle varie determinazioni. Prevedendo la possibile esistenza d'una tale causa d'errore, ho cercato rimediarmi amalgamando fortemente lo zinco, supponendo che lo zinco deposto per elettrolisi si sciogliesse nel mercurio o si amalgamasse: lo che invece non avveniva. Converrebbe quindi usare elettrodi di zinco puro.

Un'altra causa d'errore si ha negli scambi di calore fra i calorimetri ed i vasi di comunicazione, di cui non fu possibile di tenere un conto esatto. È forse possibile di evitare o almeno diminuire gli errori che ne risultano, aumentando la profondità della soluzione nel calorimetro anodico, ove si produce maggiore quantità di calore, diminuendola in quello catodico e regolando anche la quantità di liquido contenuto nel vaso di comunicazione in modo che gli aumenti di temperatura nei tre recipienti siano gli stessi, e quindi gli scambi di calore siano nulli o molto piccoli. È però chiaro che non si dovrebbe invertire la corrente, perchè il calorimetro con poco liquido, divenuto anodico, si riscalderebbe molto di più, quello con molto liquido si riscalderebbe molto di meno del vaso di comunicazione. Per ricavare il calore Peltier, si dovrebbe dunque aver cura che le resistenze dei due calorimetri, nonostante la diversa quantità di soluzione, fossero le stesse, e fossero quindi uguali i calori Joule, dimodochè fosse possibile far uso della suddetta formula  $P = (C_1 - C_2)/2$  ottenibile senza invertir la corrente.