

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

luminosa, tanto più poi se questa (come è necessario per taluni metodi interferenziali), debba essere rigorosamente monocromatica; peraltro in questo senso darò in seguito notizia di una mia disposizione in corso di attuazione pratica. In secondo luogo, la luce emessa da una sorgente in moto, per poter esser esaminata nella sua struttura (p. e. mediante un qualsiasi apparato interferenziale), deve subire rifrazioni, riflessioni ecc., talvolta numerose. Per cui non è detto che se anche c nel vuoto sia mutevole per effetto del moto della sorgente, non riacquisti un valore fisso in conseguenza dei detti fenomeni di rifrazione, riflessione ecc. Occorrerà quindi cercare di eliminare, in una esperienza del genere, il maggior numero di cause di complicazione del fenomeno, e discutere poi con avvedutezza il risultato.

Intanto per cominciare da un'esperienza relativamente più semplice, si può intraprendere lo studio delle lunghezze d'onda di un raggio di luce riflesso da uno specchio mobile. Questo può corrispondere all'altro già realizzato anni or sono da Belopolski, e poi da Galitizin e Wilip. Ma mentre il primo si serviva di prismi per l'osservazione dell'effetto Doppler, e quindi rimaneva indecisa la questione della variazione di λ ; gli altri due adoperavano un reticolo di diffrazione, pel quale apparecchio sussiste la controversia più sopra accennata. Meglio sarebbe dunque esaminare con un metodo interferenziale, più semplice di quello da cui in fondo dipende il funzionamento del reticolo di diffrazione, il raggio riflesso da uno specchio mobile; di ciò dirò in una prossima Nota.

Fisica. — *Sul doppio strato elettrico al contatto del mercurio con liquidi organici debolmente conduttori* (1). Nota II dei proff. V. POLARA ed A. MARESCA, presentata dal Socio RICCÒ (2).

È noto che il doppio strato elettrico al contatto mercurio-elettrolita subisce variazioni di densità per polarizzazione fisica, e precisamente, polarizzando con forza elettromotrice progressivamente crescente da 0 ad 1 Volta, quando il piccolo elettrodo a (fig. 2) sia catodo, il Lippmann ha dedotto teoricamente ed il Pellat (3) ed il König (4) han provato sperimentalmente che la densità del doppio strato elettrico va progressivamente diminuendo, si annulla per una f. e. m. di 0,97 Volta circa e cambia successivamente di segno.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Catania, diretto dal prof. G. P. Grimaldi.

(2) Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1917.

(3) Pellat, *Cours d'électricité*, tome III, pag. 149.

(4) A. König, *Wiéd. Ann.*, 16, 1882, pag. 1.

Avendo constatato precedentemente ⁽¹⁾ l'esistenza di un doppio strato elettrico al contatto del mercurio con alcuni liquidi organici debolmente conduttori, ci è parso interessante ricercare se la legge di Lippmann è ancora valevole in simili casi.

Siamo perciò ricorsi al metodo potenziometrico del Bouty, schematicamente rappresentato dalla fig. 2.

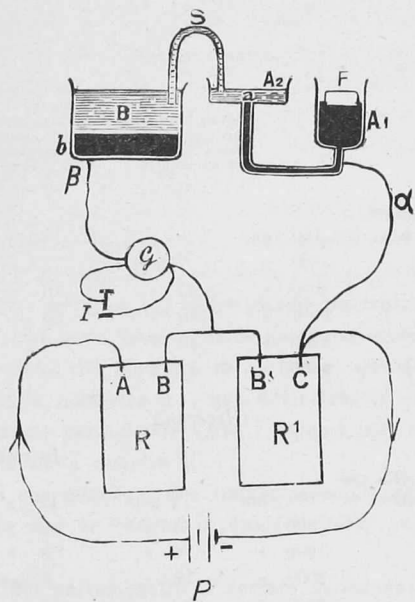


FIG. 2.

Nel circuito delle due Pile Daniel P sono inserite due cassette di resistenza identiche R ed R': nella prima R sono inizialmente levate tutte le spine (con che viene intercalata una resistenza di 11110 Ohm), mentre nell'altra R', per mezzo delle spine, si esclude tutta la resistenza. Ai due serrafili B' e C della cassetta R' viene staccata la derivazione B'GβSαα comprendente il galvanometro balistico G e l'apparecchio in vetro descritto nella Nota I, essendo l'elettrodo α in comunicazione col serrafilo C a cui fa capo il polo negativo delle pile P. Un tasto I permette di escludere dal circuito il galvanometro nel primo periodo della polarizzazione, e di inserirlo invece poco prima di far variare, appena l'ago ha raggiunto la sua nuova posizione d'equilibrio, la superficie del mercurio.

(¹) Polara e Maresca, R. Acc. Lincei, questi Rendiconti, Nota I, pag. 91.

Inserendo nella cassetta R' una resistenza via via crescente ed eliminando caso per caso altrettanta resistenza nella cassetta R, in guisa che la resistenza totale del circuito P A B B' CP non venga mai alterata, si può derivare nel circuito B' β α C una differenza di potenziale progressivamente crescente.

Ecco il risultato, sempre concorde, delle varie osservazioni fatte con l'alcool etilico, la glicerina e la benzina resa conduttrice con alcool.

Alcool etilico.

		Letture al cannocchiale prima di far variare la superficie del mercurio in α .	Letture al cannocchiale all'atto in cui l'elettrodo α varia di estensione o relativa alla massima deviazione.	Differenza fra le due letture.
Senza pile		0	9 rossi	9 verso i rossi
Resistenza inserita nella cassetta potenziometrica R'	100 ohm	0	7 "	7 " "
"	500 "	7 neri	2 neri	5 " "
"	1000 "	17 "	16 "	1 " "
"	2000 "	40 "	39 + "	1 - " "
"	2200 "	40 "	—	verso i neri
"	2500 "	47 "	—	"

Glicerina.

Senza pile		0	15 rossi	15 verso i rossi
Resistenza inserita nella cassetta potenziometrica R'	100 ohm	1 neri	12 "	13 " "
"	500 "	3 "	9 "	12 " "
"	1000 "	6 "	3 "	9 " "
"	2000 "	12 "	6 neri	6 " "
"	3000 "	19 "	17 "	2 " "
"	4000 "	24 "	23 $\frac{1}{2}$ "	$\frac{1}{2}$ " "
"	4800 "	30 "	29 $\frac{1}{2}$ "	$\frac{1}{2}$ " "
"	5000 "	33 "	—	verso i neri
"	6000 "	—	—	" "

Benzina 30. — Alcool 10.

Senza pile		0	2 rossi	2 verso i rossi
Resistenza inserita nella cassetta potenziometrica R'	200 ohm	0	1 + "	1 + " "
"	500 "	1 neri	0	1 " "
"	2000 "	1 "	$\frac{1}{2}$ - neri	$\frac{1}{2}$ + " "
"	4000 "	11 "	10 $\frac{1}{2}$ "	$\frac{1}{2}$ " "
"	5000 "	13 "	13 - "	accenno " "
"	6000 "	14 "	—	verso i neri

I precedenti risultati dimostrano che con il progressivo aumentare della differenza di potenziale derivata nel circuito dell'apparecchio diminuisce, fino ad annullarsi, la deviazione al galvanometro, diminuisce cioè, fino ad annullarsi, la quantità di elettricità $q = X \cdot AS$ che attraversa il circuito

$\beta G \alpha$ quando si fa variare la superficie dell'elettrodo di mercurio α : diminuisce corrispondentemente e finisce per annullarsi la densità X del doppio strato elettrico.

Non può la diminuzione progressiva della deviazione del galvanometro verso i numeri rossi della scala attribuirsi alla crescente resistenza (da 0 a 5000 ohm nel caso della glicerina) intercalata nel circuito di scarica, come potrebbe a prima vista sembrare, giacchè la resistenza del liquido è d'un ordine di grandezza tale che al suo confronto può ritenersi trascurabile quella successivamente intercalata nella cassetta R' : nel caso della glicerina la deviazione si conserva di 15 divisioni verso i rossi qualunque sia la resistenza intercalata (0 o 10000 ohm) nel circuito di scarica, quando si fa variare l'estensione del mercurio in α .

Il metodo però, nelle condizioni sperimentali indicate, se permette di osservare la progressiva diminuzione della densità del doppio strato, non consente di mettere nettamente in evidenza l'*inversione* del doppio strato stesso, giacchè, per resistenze non molto piccole intercalate nella cassetta R' , il galvanometro, dopo aver deviato dalla parte dei numeri rossi mentre si fa variare la superficie del mercurio in α , rivela, quando il mercurio ha già invaso il fondo della vaschetta A_2 , una deviazione in senso opposto, assumendo una deviazione *permanente* verso i numeri neri che cresce con la resistenza intercalata nella cassetta R' .

Segue quindi che quando i due impulsi sono di senso contrario è facile discernarli, mentre essi si fondono in unico impulso quando sono di senso concordante.

La tendenza del galvanometro a deviare permanentemente dalla parte dei numeri neri della scala, dopo avvenuta la variazione di superficie del mercurio in α , pare sia l'effetto di diminuita resistenza nel circuito per la sostituzione nella vaschetta A_2 d'uno strato di mercurio ad uno strato corrispondente di liquido: e non crediamo sia facile compito eliminarla anche adoperando un apparecchio costruito con maggiore precisione di dettaglio di quel che non sia stato possibile a noi, senza l'ausilio di lavoratore del vetro e di tecnico nel laboratorio. Col ritorno delle condizioni normali tenteremo comunque di raggiungere lo scopo.

Quanto alla precisa misura del voltaggio occorrente per neutralizzare il doppio strato elettrico, non crediamo il metodo possa fornirla, giacchè l'osservazione d'un accenno di deviazione verso i numeri rossi seguito da una notevole deviazione verso i neri, non può essere un dato costante e certo per misure di precisione: ma del graduale decremento della deviazione verso i numeri rossi della scala con l'aumentare della f. e. m. che determina la polarizzazione fisica il metodo pare sia indice chiaro.

Un'osservazione che merita considerazione è stata fatta nel corso della ricerca. Lasciando aperto il tasto per qualche tempo, l'equipaggio del gal-

vanometro, specialmente se nella cassetta R' è intercalata notevole resistenza, dopo aver raggiunto una posizione d'equilibrio corrispondente all'intensità costante che attraversa il circuito derivato, tende molto lentamente verso lo zero a causa, verosimilmente, d'una polarizzazione *chimica* degli elettrodi di mercurio. Se, quando l'ago è molto prossimo allo zero, si prova a far variare la superficie del mercurio in *a*, non si osserva deviazione alcuna verso i numeri rossi o se ne osserva una molto meno rilevante di quella notata precedentemente nelle stesse condizioni potenziometriche.

Così, nel caso della glicerina, si ha:

Resistenza inserita nella cassetta potenziometrica R'	Deviazione osservata quando varia la superficie	
	senza polarizzazione chimica	con polarizzazione chimica
4000 Ohm	1 verso i rossi	0
2000 "	6 "	1 verso i rossi

Ciò concorda con quanto accade negli elettroliti e trova rispondenza nel fatto che nella deduzione teorica della formula di Lippmann (1) occorre, perchè il fenomeno di polarizzazione possa essere considerato come reversibile, poter trascurare il passaggio di ioni attraverso la superficie di contatto (passaggio che determina la polarizzazione chimica) e tener conto solo del primo effetto della polarizzazione (polarizzazione fisica) che è quello di far variare la densità del doppio strato.

Facciamo infine notare che avendo ripetuto dopo vari giorni l'esperimento con la stessa glicerina precedentemente usata (che avevamo perciò tolto dal contatto col mercurio e conservata, non avendone altra a disposizione), il fenomeno si è presentato, nell'insieme, con le medesime modalità, salvo che la resistenza alla cassetta potenziometrica R' necessaria per annullare la deviazione del galvanometro verso i numeri rossi della scala, si è trovata alquanto minore.

Ecco una delle varie misure eseguite:

Senza pile	Resistenza inserita nella cassetta potenziometrica R'	Lettura al cannocchiale prima di far variare la superficie del mercurio in <i>a</i> .	Lettura al cannocchiale all'atto in cui l'elettrodo <i>a</i> varia di estensione e relativa alla massima deviazione.		Differenza fra le due letture
		0	12 rossi		12 verso i rossi
	10 Ohm	0	10 "		10 " "
	500 "	3 neri	1 "		4 " "
	1000 "	5 "	2 neri		3 " "
	2000 "	12 "	11 + "		1 + " "
	3000 "	19 "	—		verso i neri
	4000 "	26 "	—		" "

(1) Pellat, *Cours d'électricité*, tome III, pp. 147 e 144.

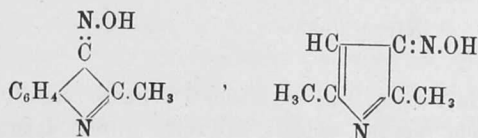
Il doppio strato, che si neutralizzava nelle esperienze precedenti con la glicerina per la resistenza di 5000 Ohm inserita nella cassetta potenziometrica R', si neutralizza ora per la resistenza di 3000 Ohm (1).

È da ritenere che il maneggio, il tempo di esposizione all'aria, il passaggio della corrente e forse anche il contatto prolungato con il mercurio, abbiano modificato la glicerina, a tale modificazione potendosi ascrivere la diminuzione della polarizzazione fisica occorrente per neutralizzare il doppio strato.

Vogliamo infine accennare che adoperando un reostato di Pouillet a filo di platino anziché il metodo del Bouty, abbiamo trovato risultati sensibilmente concordanti con i precedenti.

Chimica. — *Azione dei nitriti alcoolici sul pirrolo* (2). Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI (3).

In seguito a ricerche del prof. Angeli (4) e scolari, già da alcuni anni è stato dimostrato che gli indoli e i pirroli, per azione dei nitriti alcoolici, in presenza di etilato sodico, forniscono i sali di isonitrosocomposti, come p. es. i seguenti:



Alcuni di tali isonitrosocomposti, allo stato libero, sono stabili, così quelli derivati dagli indoli e dai fenilpirroli; altri si alterano facilmente, così quelli derivati dal pirrolo e dai pirroli alchilati. Per il caso del pirrolo fu osservato, che l'alterazione dà origine a una sostanza di un bel colore nero. Poiché in questo Istituto da qualche tempo si vanno studiando (5) i composti co-

(1) Sostituendo all'apparecchio in vetro una pila Raoult, la cui f. e. m. è stata determinata con il potenziometro Carpentier, si è trovato che la neutralizzazione del doppio strato ha luogo all'incirca: per l'alcool con 0,6 Volta di f. e. m., per la glicerina adoperata inizialmente con 1, 2 Volta, con la glicerina adoperata nella seconda serie di esperienze con 0,8 Volta, con la benzina ed alcool con 1, 2 Volta.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di studi superiori in Firenze.

(3) Pervenuta all'Accademia il 26 agosto 1917.

(4) Memorie Lincei (1911), pag. 437.

(5) Questi Rendiconti (1915), vol. XXIV, sem. 2°, pag. 3; (1916), vol. XXV, sem. 1°, pag. 761.