ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

passando al limite per $\theta = 0$, $v = v_0$, deduciamo subito

$$\lambda_0^2 = u_0^2(1 + 2\,u_0^2\,\psi_0)\,, \tag{15}$$

essendo ψ_0 quel che diventa ψ per $u = u_0$, $v = v_0$ (1).

Fisica. — *Sul doppio strato elettrico al contatto del mercurio con l'aria ionizzata dai raggi di Röntgen* (2). Nota dei professori V. Polara ed A. Maresca, presentata dal Socio A. Riccò.

Una ricerca del Reboul (3) tende a dimostrare che la costante capillare del mercurio al contatto con l'aria o con i liquidi isolanti ionizzati dai raggi X subisce, sotto l'azione di una forza elettromotrice, variazioni analoghe a quelle che si palesano nel caso del mercurio al contatto con gli elettroliti.

Poichè tali variazioni si rilegano all'esistenza ed alle modificazioni di un doppio strato elettrico al contatto (4), ci è parso interessante tentare di mettere *direttamente* in evidenza tale doppio strato al contatto del mercurio con l'aria ionizzata dai raggi X, ricercando se una variazione della superficie di contatto è capace di determinare una variazione di potenziale del mercurio, o, in altri termini, una variazione di densità nel doppio strato.

In una precedente Nota (5) abbiamo accennato alle difficoltà che ci si presentarono quando, sperimentando col mercurio al contatto di liquidi organici debolmente conduttori, si tentò incidentalmente di riprodurre il fe-

(1) La (15) si può stabilire direttamente tenendo presente che θ verifica l'equazione

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial u}\right)^2 + \frac{1}{\lambda^2}\left(\frac{\partial\theta}{\partial v}\right)^2 = 1\,.$$

Quanto alla (14), noterò, come semplice verifica, che i termini dello sviluppo di $[\gamma]$ dedotti da essa, giovandosi dei termini dello sviluppo di ψ calcolati dal Darboux (loc. cit., pag. 167), coincidono con i corrispondenti dedotti sviluppando in serie il 2° membro della nota relazione (cfr. Darboux, loc. cit., pag. 99)

$$[\gamma] = [\alpha][u_0]\int_\alpha^{u_0} \frac{du}{\lambda^2}\,,$$

dove nella funzione λ sotto il segno integrale s'intende posto $v = v_0$.

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

(3) Reboul, Journal de Physique, 1908, vol. VII, pag. 846.

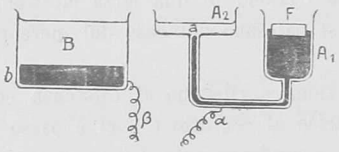
(4) Pellat, *Cours d'électricité*, tome III, pag. 145.

(5) Polara e Maresca, Rend. R. Acc. Lincei, vol. XXVI, 1917, pag. 94.

nomeno Lippmann nel caso che l'elettrolita fosse sostituito da liquidi isolanti ionizzati.

Abbiamo ora, ritentando la prova con l'aria ionizzata dai raggi X, sostituito al galvanometro — che risulta poco sensibile quando il mezzo offre una grande resistenza — un elettrometro capillare da noi stessi costruito, che, se non può servire come strumento di misura perchè sprovvisto degli accessorî necessarî, si adatta benissimo come rivelatore, apprezzando distintamente la differenza di potenziale di un centesimo di Volta ai suoi elettrodi.

L'apparecchio che serve a produrre la variazione di superficie al contatto è quello, ideato dal Pellat, già da noi precedentemente adoperato [1]: soppresso il sifone, l'elettrodo α (figura) vien messo in comunicazione con il mercurio della punta dell'elettrometro e l'elettrodo β con il mercurio della pozzetta di tale strumento. Tutto l'apparecchio è stato disposto dentro una



cassa foderata di piombo e coperta superiormente da una grande lamina metallica, nella cui parte centrale, in corrispondenza dei recipienti A_2 e B dell'apparecchio, è stata praticata una finestra coperta di rete metallica. La cassa e la lamina superiore sono state messe in buon contatto col suolo, mentre il tubo focus (Müller), azionato da un grande rocchetto Klingelfuss di 50 cm. di scintilla, irradiava dall'alto in corrispondenza della finestra.

Il rocchetto, l'apparecchio di Pellat insieme al tubo focus che lo irradiava, e l'elettrometro capillare, sono stati disposti in tre stanze diverse ed alquanto distanti l'una dall'altra: i fili di comunicazione all'elettrometro sono stati anche messi sotto piombo in buon contatto col suolo.

Azionando il tubo per qualche minuto non si osservava alcuna tendenza nel menisco dell'elettrometro a spostarsi, anche quando esso era al massimo di sensibilità: era quindi da ritenere eliminata qualsiasi elettrizzazione da parte del tubo e dei fili che lo alimentavano, la quale avrebbe potuto eventualmente perturbare l'osservazione del fenomeno in istudio. E poichè allontanando la grande lamina metallica disposta superiormente alla cassa si notava un sensibile movimento del menisco, che determinava la fuoruscita del mercurio dalla punta capillare, è da escludere che l'immobilità del menisco, nel caso che si interponga la grande lamina metallica, si debba ad una po-

[1] Polara e Maresca, Rend. R. Acc. Lincei, vol. XXVI, 1917, pag, 92.

sizione privilegiata del tubo e dei recipienti A_2 e B (che stabilisca un eguale potenziale in a e b), e ritenere provato il buon funzionamento dello schermo.

Rimessa a posto la lamina metallica sopra la cassa, ed azionato il tubo, abbiamo fatto aumentare, dopo circa 60″ di ionizzazione, la superficie dell'elettrodo mercuriale a, premendo sul galleggiante F, ed abbiamo notato un piccolo innalzamento del menisco a cui è seguíto, subito dopo, l'abbassamento dello stesso alla sua posizione originaria.

Lo spostamento, per quanto piccolo, si è sempre palesato, in diverse serie di esperienze, molto nitidamente, e dimostra che l'elettrodo di mercurio a, quando si accresce la sua superficie, assume un potenziale minore dell'elettrodo b rimasto invariato, la differenza di potenziale persistendo solo per la durata della variazione.

È da ritenere quindi che al contatto del mercurio con l'aria ionizzata dai raggi X, analogamente a quanto accade al contatto del mercurio con l'acqua acidulata e con i liquidi organici debolmente conduttori, si stabilisce un doppio strato elettrico, il mercurio elettrizzandosi positivamente e l'aria ionizzata negativamente: aumentando la superficie di tale contatto, diminuirà la densità del doppio strato e conseguentemente il potenziale dell'elettrodo corrispondente, finchè una corrente temporanea dall'elettrodo invariato a quello accresciuto non ristabilirà l'eguaglianza dei potenziali.

La differenza di potenziale che si stabilisce fra i due elettrodi α e β durante la variazione di superficie dell'elettrodo mercuriale a, si riscontra essere alquanto minore di quella che l'elettrometro rivela nel caso degli elettroliti.

Ora, indicando in generale con ϱ la differenza di potenziale che si stabilisce fra gli elettrodi dell'elettrometro, con x il potenziale dell'elettrodo mercuriale a quando esso ha la minima estensione s — cioè anche il potenziale dell'elettrodo mercuriale b — e con y quello dello stesso elettrodo a quando esso ha la massima estensione S, si avrà

$$x - y = \varrho$$

$$\frac{x}{y} = \frac{S}{s}.$$

Per semplice sostituzione si avrà

$$x = \frac{S}{S - s}\varrho = k\varrho, \tag{1}$$

indicando con $k = \frac{S}{S - s}$ una costante dell'apparecchio.

Dal confronto cui s'è accennato fra i valori di ϱ nel caso dell'aria ionizzata e degli elettroliti segue quindi, secondo la (1), che al contatto con l'aria ionizzata, nelle condizioni sperimentali da noi indicate, il mercurio

acquista un potenziale minore di quello che esso assume al contatto con gli elettroliti.

La ragione di ciò, oltrechè nella diversa natura del contatto, può forse ricercarsi nella circostanza che, trovandosi il mercurio dei due recipienti A_2 e B in prossimità d'un involucro conduttore in comunicazione col suolo, cresce la sua capacità in rapporto a quella che esso avrebbe se si eliminasse la presenza di tale conduttore: è questa una delle cause perturbatrici che rendono meno palese il fenomeno di elettrizzazione positiva dei conduttori scarichi sotto l'azione dei raggi X, osservato dal Righi [1], quando si proteggono tali conduttori con uno schermo metallico in contatto col suolo.

Non ostante questa causa di perturbazione però il fenomeno si palesa sempre distintamente.

Esprimiamo i più vivi ringraziamenti al prof. G. P. Grimaldi per i mezzi messi gentilmente a nostra disposizione e per i consigli ed i suggerimenti datici.

***

Crediamo ora opportuno di specificare il contributo portato da ciascuno di noi nelle ricerche che sono oggetto delle tre Note [2] pubblicate in questi Rendiconti, pur dichiarando che ogni idea fondamentale ed ogni difficoltà presentatesi sono state sempre sottoposte al controllo ed all'analisi di entrambi.

Il prof. Polara pensò fin da principio di mettere direttamente in evidenza l'esistenza di un doppio strato elettrico al contatto del mercurio con l'aria o con i liquidi isolanti ionizzati dai raggi di Röntgen, mediante il dispositivo ideato dal Pellat per gli elettroliti. Avendo però riconosciuto che il galvanometro non si adattava per ciò come strumento rivelatore, pensò di procedere per gradi, sperimentando prima sui liquidi organici debolmente conduttori, e ricercando anche se per essi vale la legge di Lippmann. Egli ha montato l'apparecchio di Pellat, ha fatto le osservazioni al galvanometro nel caso della glicerina, sia per constatare l'esistenza del fenomeno Lippmann, sia, montando il dispositivo potenziometrico Bouty, per verificare la legge omonima. Ha pensato successivamente a sostituire il galvanometro con l'elettrometro capillare per osservare il fenomeno nel caso dell'aria ionizzata ed ha fatto in proposito una serie di osservazioni.

Il prof. Maresca, rilevando che il metodo del Reboul non svela che indirettamente l'esistenza di un doppio strato elettrico al contatto del mercurio con l'aria ed i liquidi isolanti ionizzati, pensò per il primo alla opportunità

[1] Righi, Memorie R. Accademia delle Scienze, Bologna, tomo V, 1895-96, pag. 733.

[2] Polara e Maresca, Rend. R. Acc. Lincei, vol. XXVI, 1917, pag. 91, pag, 122 e questa Nota.

di mettere in evidenza per altra via l'esistenza del doppio strato. Egli ha suggerito l'uso del galvanometro balistico, ha fatto le osservazioni per l'alcool ed i miscugli di alcool ed etere per la constatazione del fenomeno e per la verifica della legge di Lippmann, controllando anche i risultati ottenuti col metodo del reostato del Pouillet. Ha inoltre costruito e montato l'elettrometro capillare, determinandone approssimativamente anche la sensibilità ed ha fatto una serie di osservazioni all'elettrometro nel caso dell'aria ionizzata.

Chimica. — *Ricerche sopra i nitroderivati aromatici.* VII: *Sulla formazione dei nitro-idrazo-composti* [1]. Nota di MICHELE GIUA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Lo studio del comportamento dei nitro-composti aromatici verso alcuni reagenti chimici, ha un doppio interesse, teorico e pratico: pratico, in quanto l'uso dei nitro-composti aromatici ha acquistato ed acquista sempre più importanza nello sviluppo della tecnologia chimica moderna; teorico, dappoichè è in base ad una conoscenza completa del dinamismo degli atomi e dei gruppi atomici che sostituiscono gli atomi di idrogeno dell'ipotetico nucleo esagonale del benzene, che si dovrà giungere a chiarire l'assetto molecolare delle sostanze aromatiche.

In una Memoria recente l'Holleman [2] ha accennato alla difficoltà del problema relativo alla entrata dei gruppi sostituenti nell'anello benzenico; invero occorrono ricerche lunghe e sistematiche prima di giungere ad una generalizzazione che non sia di natura puramente empirica. Nel corso di queste mie ricerche sui nitrocomposti aromatici ho avuto modo di definire la natura di alcune sostituzioni che avvengono in essi, ed ho posto in rilievo due regole di sostituzione, quella di Laubenheimer e di Koerner [3]. Ma queste regole hanno finora un carattere così empirico, che non riescono ad essere inquadrate nella comune concezione kekuleiana, la sola che finora ha avuto valore teoretico ed euristico.

***

La preparazione dei nitroderivati dell'idrazobenzene e dei suoi omologhi non è possibile per nitrazione diretta. L'unico metodo finora conosciuto è quello di E. Fischer [4] che consiste nel fare agire la fenilidrazina sui cloro-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Sassari.

[2] Rec. Pay-Bas. *35*, 1 (1915).

[3] Gazz. Chim. ital. *45*, I, 345, 352 (1915).

[4] Ann. *190*, 131 (1878); *253*, 2 (1889).