

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

stica soddisfacente alla (34), $|k(s) - \mu|$ si mantiene quasi dappertutto superiore ad una quantità positiva fissa; e se $\Gamma(s, t)$ è la funzione caratteristica corrispondente a tale costante si ha $\Gamma(s, t) = (\mu - k(t)) \sum_{i=1}^m \varphi_i(s) \varphi_i(t)$.

La più generale funzione fondamentale corrispondente a μ è una combinazione lineare delle $\varphi_i(s)$.

Fisica. — *Sulla costante capillare del mercurio puro e delle amalgame liquide di potassio in contatto con soluzioni di ioduro di potassio* (1). Nota del prof. V. POLARA, presentata dal Socio A. RICCÒ.

Le ricerche del Gouy (2) provano che la costante capillare del mercurio in contatto con soluzioni in acqua di KJ assume un valor massimo alquanto inferiore a quello che la costante capillare di tale metallo acquista al contatto con soluzioni $1/6$ in volume di H^2SO_4 : si ha così un caso notevole di deviazione dalla legge formulata dal Lippmann (3), secondo la quale la costante capillare dovrebbe essere funzione *unicamente* della differenza di potenziale al contatto e quindi il suo massimo indipendente dalla natura dei corpi in contatto.

Mi son proposto prima di tutto di ricercare l'eventuale influenza della concentrazione della soluzione di KJ sul valor massimo della costante capillare del mercurio al suo contatto e sulla polarizzazione occorrente per determinare tale massimo.

Mi son servito dell'apparecchio di Quincke (4), composto di due tubi comunicanti, uno largo e l'altro capillare della sezione di mm. 0,74, contenenti mercurio puro, distillato nel vuoto. Il tubo capillare conteneva, al di sopra del mercurio, la soluzione di KJ che volevo studiare, e la sua estremità codata pescava in un bicchiere contenente mercurio nella parte inferiore, e la medesima soluzione di KJ nella parte superiore. Due elettrodi di platino pescavano uno nel mercurio del tubo largo e l'altro nel mercurio del bicchiere, ed erano collegati rispettivamente il primo ad un estremo del filo di un compensatore di Du Boys Reymond — e precisamente all'estremo che era connesso con il polo negativo dell'elemento Daniel che alimentava il circuito —, e l'altro con il cursore mobile sul filo, spo-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Catania.

(2) Gouy, Comptes Rendus, 1892, tome 114, pag. 211.

(3) Chwolson, *Traité de Physique*, tomo CXIV, 1° fascicolo, pag. 231.

(4) Ibidem, tomo IV, 1° fascicolo, pag. 226.

stando il quale si poteva polarizzare il mercurio nel capillare, come catodo, con f. e. m. progressivamente crescente da 0 ad 1 Volta.

Per ogni valore della polarizzazione si collimava la posizione del culmine del menisco nel tubo capillare, mediante un piccolo Catetometro che apprezzava nettamente il centesimo di millimetro, e quando si era raggiunta la polarizzazione per la quale si notava la massima depressione del menisco, si collimava la superficie libera del mercurio nel tubo largo.

La seguente tavola contiene i valori medi delle varie misure eseguite con soluzioni di KJ diversamente concentrate e, per il confronto, con una soluzione d'H²So⁴ 1/6 in volume.

TAVOLA I.

| SOLUZIONE ADOPERATA | LETTURA AL CATETOMETRO | | | | | | | | | | Letture al Catetometro quando si collima il mercurio nel tubo largo. Distivello in mm. del mercurio fra i due rami nell'istante della massima depressione | |
|---|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|-------|
| | quando si collima il menisco nel capillare polarizzando con f. e. m. in Volta di | | | | | | | | | | | |
| | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 1 | 1,1 | | |
| H ² So ⁴ — 1/6 in Volume. | 51.71 | — | 51.04 | — | 50.72 | — | 50.22 | 48.33 | 47.20 | 47.25 | 65.30 | 18.10 |
| KJ — 1/10 normale . . . | 50.52 | 49.30 | 48.04 | 47.37 | 47.32 | 47.32 | 47.34 | — | — | — | 65.82 | 18.00 |
| " — 1/4 " . . . | 51.27 | 50.84 | 50.20 | 48.71 | 48.19 | 48.18 | 48.20 | — | — | — | 66.08 | 17.90 |
| " — 1 " . . . | 51.69 | 50.57 | 49.25 | 49.04 | 48.99 | 48.98 | 49.01 | — | — | — | 66.78 | 17.80 |
| " — 4 " . . . | 50.76 | 50.60 | 50.54 | 48.37 | 48.24 | 48.23 | 48.25 | — | — | — | 65.66 | 17.43 |
| " — 10 " . . . | 51.17 | — | 49.35 | 48.95 | 48.81 | 48.80 | 48.82 | — | — | — | 65.94 | 17.14 |

Al crescere della concentrazione si riscontra un progressivo abbassamento nel valor massimo della costante capillare, la differenza per i due casi estremi importando la variazione di un millimetro circa nel dislivello fra i due rami dell'apparecchio: la polarizzazione occorrente per avere la massima depressione non appare invece influenzata dalla concentrazione, nei limiti di sensibilità del metodo, che apprezza i decimi di Volta della polarizzazione.

Ho voluto poi ricercare se, facendo variare la tensione superficiale della soluzione con l'aggiunta di alcool etilico in diversa percentuale, si osservano variazioni nel valor massimo della costante capillare al contatto.

Nella tavola seguente sono indicati alcuni risultati ottenuti con l'aggiunta di una percentuale di alcool variabile dallo 0 all'80 %.

TAVOLA II.

| SOLUZIONE AD PERATA | LETTURA AL CATETOMETRO quando si collima il menisco nel capillare polarizzando con f. e. m. in Volta di | | | | | | | | | | Letture al Catetometro quando si collima il mercurio nel tubo largo Differenza in mm. del mercurio fra i due rami nell'istante della massima depressione | |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|-------|
| | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 1 | 1 | | |
| | H ² SO ⁴ — 1/6 in Volumc | 51.71 | — | 51.04 | — | 50.72 | — | 50.22 | 48.83 | 47.21 | | 47.25 |
| KJ normale | 51.69 | 51.02 | 49.25 | 49.04 | 49.01 | 48.99 | 49.04 | — | — | — | 66.78 | 17.79 |
| " + alcool 20 % . . . | 52.00 | 51.35 | 50.96 | 50.11 | 49.49 | 49.49 | 49.53 | — | — | — | 66.13 | 16.64 |
| " + " 40 " | 52.73 | 52.18 | 51.31 | 50.86 | 50.84 | 50.84 | 50.90 | — | — | — | 67.32 | 16.48 |
| " + " 60 " | 52.70 | 52.08 | 51.72 | 50.58 | 50.57 | 50.57 | 50.62 | — | — | — | 67.70 | 17.13 |
| " + " 80 " | 52.94 | 52.12 | 51.63 | 51.05 | 51.01 | 51.01 | 51.04 | — | — | — | 68.21 | 17.20 |

L'aggiunta di alcool etilico abbassa quindi notevolmente il massimo della costante capillare del mercurio in contatto, specialmente per percentuali di alcool non superiori al 40 %, mentre per percentuali maggiori l'abbassamento appare meno notevole.

I risultati precedentemente indicati, come già quelli ottenuti dal Gouy (1) e dal Christiansen (2), provano che la costante capillare non può ritenersi funzione della sola differenza di potenziale al contatto. E poichè lo Schmidt (3) ha constatato che il mercurio puro per l'aggiunta di piccolissime quantità di metalli alcalini subisce nel vuoto una graduale diminuzione nella costante capillare, mi è parso interessante studiare la costante capillare di amalgame liquide di potassio di diversa concentrazione al contatto con soluzioni normali di KJ.

Ho disposto nell'apparecchio precedentemente descritto amalgame di potassio contenenti il 2, 1, 0.4, 0.1 per mille di potassio e fatto rapidamente le letture al Catetometro perchè non fosse molto sensibile la variazione di concentrazione delle amalgame per reazione del potassio con l'acqua della soluzione.

Per tale causa d'incertezza e per non disporre di mezzi adatti ad un'analisi rigorosa quantitativa, la percentuale di potassio contenuta nel mer-

(1) Gouy, Ann. Chemie physique, 29, 1903, pag. 145.

(2) Christiansen, Vid. Ann., XVI, 1905, pag. 382.

(3) Schmidt, Vid. Ann., XXXIX, 1912, pag. 1108.

curio che figura nella seguente tavola deve ritenersi determinata solo approssimativamente: tuttavia l'andamento qualitativo del fenomeno si palesa nettamente dai risultati contenuti nella tavola stessa.

TAVOLA III.

| Percentuale di K sciolta nel Hg | Lettura al Catetometro quando si collima il menisco nel capillare | Lettura al Catetometro quando si collima la superficie nel tubo largo | Dislivello in mm. |
|------------------------------------|---|---|----------------------|
| 2 per mille | 54.61 | 61.83 | 6.72 |
| 1 " " | 55.71 | 62.74 | 7.13 |
| 0.5 " " | 51.32 | 59.14 | 7.82 |
| 0.1 " " | 46.73 | 62.75 | 16.02 |

Se si tien presente che il massimo della costante capillare del mercurio puro in contatto con soluzione d' H^2SO^4 $\frac{1}{6}$ in volume corrisponde, nell'apparecchio descritto, ad un dislivello di mm. 18.10 fra il menisco nel capillare e la superficie libera nel tubo largo, si vede chiaramente che le amalgame di potassio in contatto con soluzioni normali di KJ presentano una costante capillare alquanto inferiore al valor massimo della costante capillare del mercurio puro in contatto con soluzione d' H^2SO^4 : essa decresce inoltre sensibilmente con l'aumentare della percentuale di potassio sciolta nel mercurio, più lentamente per le amalgame più concentrate che per le più diluite.

E poichè, almeno per le amalgame di K più concentrate, la differenza di potenziale al contatto con un sale di potassio deve ritenersi molto piccola (e conseguentemente il massimo della costante capillare deve differire poco dai valori trovati), anche tali risultati provano che la costante capillare non può ritenersi funzione della sola differenza di potenziale al contatto.

Ma questo risultato non implica necessariamente che la relazione di Lippmann

$$(1) \quad X = - \frac{dA}{dp}$$

(X densità del doppio strato, A costante capillare, p polarizzazione), non valga per le soluzioni che, come quella di KJ, conferiscono al mercurio un massimo di costante capillare alquanto diverso da quello che esso assume al contatto con soluzioni d' H^2SO^4 .

Avendo già dimostrato (1) che la relazione (1) si verifica nel caso del mercurio a contatto con soluzioni d' HCl $\frac{1}{6}$ in volume — mentre il Pellat (2)

(1) Polara, Atti Accademia Gioenia, serie V, vol. XI. Memoria XIV, 1918.

(2) Pellat, *Cours d'Electricité*, tome III, pag. 151.

l'ha verificata per il caso del mercurio in contatto con soluzioni d'H²So⁴ $\frac{1}{6}$ in volume —, ho voluto sottoporre al controllo dell'esperienza la relazione stessa nel caso anomalo delle soluzioni normali di KJ. E poichè dai precedenti risultati (Tavola II) appare che la costante capillare in tale caso cresce progressivamente con l'aumentare della polarizzazione da 0 a 0,5 Volta e diminuisce successivamente, ho studiato le variazioni della densità del doppio strato elettrico al contatto con la polarizzazione, facendo accrescere meccanicamente, per ogni valore della polarizzazione adoperata, l'estensione del contatto, ed osservando le deviazioni di un Galvanometro intercalato fra il cursore mobile sul filo del compensatore di Du Boys-Reymond e l'estremo di tale filo collegato con il polo negativo dell'Elemento Daniel.

L'apparecchio adoperato è quello stesso che mi ha servito alla verifica nel caso di soluzioni d'HCl, e le varie osservazioni fatte mi han dimostrato che mentre per polarizzazione compresa fra 0 e 0,5 Volta il Galvanometro devia verso i numeri rossi della scala in misura progressivamente decrescente (la deviazione essendo di 40 piccole divisioni per polarizzazione nulla e di 2 piccole divisioni per polarizzazione di 0,5 Volta), per polarizzazione maggiore esso devia invece verso i numeri neri della scala.

La relazione (1) appare quindi verificata entro i limiti di sensibilità del metodo che risente la variazione di $\frac{1}{10}$ di Volta nella polarizzazione.

La condizione

$$X = - \frac{dA}{dp}$$

può conciliarsi con la circostanza che la costante capillare non dipende unicamente dalla differenza di potenziale al contatto se si imagina la funzione A della forma

$$A = S - T(V - p),$$

dove S, che si dirà tensione superficiale ordinaria, è indipendente dalla differenza di potenziale al contatto e dipende invece dalle particolari condizioni del contatto, conformemente ai risultati ottenuti, e $T(V - p)$ è il simbolo d'una funzione della sola differenza di potenziale $V - p$ esistente al contatto per ciascun valore della polarizzazione adoperata (essendo V la differenza di potenziale dovuta al contatto e p la polarizzazione adoperata), e soddisfacente inoltre alle condizioni

$$\frac{dT}{dp} = X \quad \left(\frac{dT}{dp} \right)_{p=V} = 0.$$

L'espressione

$$A = S - \frac{1}{2} C (V - p)^2$$

dedotta dal Whetham (1) considerando il doppio strato elettrico al contatto

(1) Whetham, *Theory of Solution*, pag. 284.

come un condensatore piano di capacità C per unità d'area, soddisfa alle condizioni indicate, essendo

$$X = C(V - p) = - \frac{dA}{dp},$$

e rende tuttavia conto, dato il significato della costante capillare ordinaria S , della variazione nel massimo della costante capillare in diversi casi osservata.

Il calcolo della costante capillare in dine per centimetro, desunto nel modo noto dal raggio del capillare e dal dislivello fra i due rami dell'apparecchio conduce ai risultati segnati a sinistra della seguente tavola, mentre a destra sono indicati i valori ottenuti dallo Schmidt per la costante capillare del mercurio puro e della amalgama di potassio nel vuoto.

| | | | |
|--|-------|---|-------|
| Amalgama di potassio 0,1 % ₀₀ in contatto con soluzione normale di KJ | 383,6 | Amalgama di potassio 0,13 % ₀₀ . . . | 388,4 |
| Mercurio puro in contatto con soluzione d' H^2SO^4 — (Valore massimo) | 434,6 | Mercurio puro | 435,5 |
| Rapporto . . . | 0,88 | Rapporto . . . | 0,89 |

La concordanza dei valori, mentre avvalorava la formula

$$(2) \quad A = S - \frac{1}{2} C(V - p),$$

per la quale il massimo di A è uguale ad S , induce a ritenere che le variazioni nella costante capillare riscontrate nelle amalgame al contatto con soluzione di KJ siano l'effetto delle variazioni osservate nel vuoto e non dipendenti da fenomeni elettrici.

Chimica. — *Sul valore termochimico dei legami che uniscono gli atomi nei cristalli.* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una precedente Nota ⁽¹⁾, da esperienze sulla velocità di cristallizzazione, trovo argomenti per concludere che il collegamento degli atomi nei reticoli cristallini avviene per mezzo di valenze. Se questo è vero, deve esistere una relazione fra i dati termochimici ed i valori di tali legami ⁽²⁾;

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, 1918, II, 59.

⁽²⁾ È stato tentato da tempo di calcolare i calori di combustione dei corpi organici dalla composizione e costituzione molecolare (Thomsen, *Systematische durchführung Thermochemischer Untersuchungen* (1906); vedi anche P. Lémoult, *J. de Ch. Phys.* 1913, 805; Elmer B. Vliet, *Chem. News*, 1918, 118; ma si può osservare che i dati ricavati per il valore termochimico dei vari atomi ed aggruppamenti nei vari tipi di composti sono finora empirici; soltanto la conoscenza e la considerazione della posizione relativa, del collegamento e delle distanze reali degli atomi nelle molecole potranno darci dei valori termochimici calcolati con base veramente teoretica.