poichè il volume di detta aria non subisce sensibile cambiamento per l'avvenuta colorazione. Questo è forse un punto che merita ulteriori studi.

DELL'INFLUENZA DELL'AMALGAMAZIONE SULLA FORZA ELETTROMOTRICE
DEI METALLI; DI A. DE LA RIVE.

(*Archives des sciences physiques et naturelles*. S.^e 4.^a XXXII, 52.)

TRADUZIONE

Gaugain in una nota presentata all'Accademia delle Scienze di Parigi il 3 marzo 1856, cita alcuni nuovi fatti relativi all'influenza dell'amalgamazione sulla forza elettromotrice dei metalli, e discute di passaggio le teorie che sono state proposte per spiegare una tale influenza. Dietro quest'esame giunge egli ad una conclusione tutta affatto identica a quella che io ho esposto nel mio *Trattato della Eletticità* (tomo II, pag. 611), cioè a dire che tutti gli effetti osservati procedono dalle variazioni d'intensità che subisce l'affinità chimica, secondo lo stato fisico del metallo. Esporrò primieramente e testualmente le sperienze di Gaugain, ed esaminerò in seguito le conseguenze alle quali esse conducono.

« Wheatstone e Regnault hanno trovato, ciascuno indipendentemente dall'altro, che la proporzione del metallo contenuto in una amalgama non altera la forza elettromotrice delle coppie di cui fa parte l'amalgama stessa. Questo fatto è esatto quando ci limitiamo a considerare le amalgame colle quali hanno operato questi due fisici, ma non deve considerarsi come vero in una maniera generale. Consideriamo primieramente la coppia a un solo liquido:

Zinco-mercurio

Solfato di zinco

Lo zinco è negativo per rapporto al mercurio, (cioè a dire la corrente passa attraverso il liquido dallo zinco al mercurio) e la forza elettromotrice della coppia sorpassa 200 unità

termo-elettriche $\left\{ \frac{\text{Bi} - \text{ra}}{0 - 100} \right\}$ quando il mercurio è puro. Ma se si introducono nel mercurio gradatamente quantità crescenti di zinco, allora la forza elettromotrice della coppia va diminuendo rapidamente, e diventa nulla per una proporzione di zinco, che è minima. Se invece si aumenta alquanto questa proporzione, la forza elettromotrice cambia di segno, l'amalgama diventa negativa per rapporto allo zinco, e il valore assoluto della forza elettromotrice va aumentando colla proporzione di zinco, finchè questa non sorpassa un certo limite. Al di là di questo, le nuove quantità di zinco aggiunte non fanno più variare la forza elettromotrice. Questa conserva un valore sensibilmente costante e prossimo a 8 unità termo-elettriche, finchè l'amalgama resta liquida. Finalmente allorchè si adopera un'amalgama completamente solida, la forza elettromotrice diminuisce di nuovo e si abbassa alla cifra di 6 unità. »

« Tutte le sperienze di cui riassumo i risultati furono fatte con lo zinco del commercio. Con zinco puro le forze elettromotrici delle diverse amalgame avrebbero certamente presentato dei valori assoluti un poco diversi, ma le loro variazioni avrebbero sicuramente seguito lo stesso andamento. »

« Consideriamo ancora le coppie $\frac{\text{cadmio} - \text{amalgama di cadmio}}{\text{solfato di cadmio}}$.

In questa classe di coppie la direzione della corrente è indipendente dalle proporzioni dell'amalgama. Il cadmio è sempre negativo ma la forza elettromotrice può variare entro limiti assai estesi. Allorchè l'amalgama di cadmio è completamente solida, la forza elettromotrice della coppia di cui essa fa parte, è uguale a 5 unità $\left\{ \frac{\text{Bi} - \text{ra}}{0 - 100} \right\}$; ma se si adopera successivamente una serie di amalgame contenenti quantità decrescenti di cadmio, si trova che i valori corrispondenti della forza elettromotrice vanno aumentando. Ho intanto riconosciuto che questa forza sorpassa 34 unità, quando l'amalgama viene rimpiazzata dal mercurio puro. »

Gauguin osserva con ragione, che la proprietà del metallo amalgamato non può essere attribuita, come suppose Faraday, allo stato del liquido ambiente, che resta più acido alla superficie del metallo che è amalgamato che alla superficie di quello che non lo è, e ciò a motivo della grande quantità d'ossido che vi si forma. Infatti

questa spiegazione, ove fosse esatta, dovrebbe potersi applicare al cadmio come allo zinco. Ora l'amalgamazione che rende questo metallo più negativo, rende invece quello più positivo. D'altronde la superiorità dello zinco amalgamato sullo zinco ordinario non si manifesta solamente allorchè questi metalli sono immersi nell'acqua acidulata, ma sussiste anche quando s'impiega una dissoluzione di solfato di zinco, e in questo caso lo zinco ordinario non è attaccato in modo sensibile dal liquido.

Gaugain respinge ugualmente la teoria colla quale Regnault spiega l'influenza dell'amalgamazione, ammettendo un nesso o rapporto che si stabilisce tra la forza elettromotrice e il calorico latente che contiene lo zinco reso liquido dal mercurio. Egli dimostra a questo proposito, come io stesso aveva già dimostrato, che nessun fatto esiste che accenni a cotesta relazione tra il calorico latente e la forza elettromotrice. Osserva inoltre che le amalgame solide, come le liquide, sono superiori allo zinco non amalgamato, e che d'altronde questa teoria non rende conto del come, al contrario di ciò che avviene collo zinco, il cadmio amalgamato sia inferiore al cadmio non amalgamato.

Sviluppando quindi le spiegazioni che io ho dato del fatto in discorso, osserva Gaugain che l'amalgamazione modifica in due maniere la affinità dei metalli. Da una parte essa distrugge la loro coesione, li scioglie e li rende più atti a contrarre nuove combinazioni; dall'altra, mette in giuoco una nuova forza, quale è l'affinità del mercurio per il metallo, che contrasta la tendenza che ha questo a combinarsi. Secondo che questa forza è più potente o meno potente della coesione, il metallo amalgamato avrà meno facilità o più facilità a combinarsi del metallo non amalgamato. Ora l'affinità del mercurio per il metallo amalgamato varia non solo colla natura del metallo stesso, cosicchè è più forte per il cadmio che per lo zinco, ma anche colle proporzioni del metallo nell'amalgama. Essa può quindi essere più grande della coesione di cui prende il posto, come col cadmio, o più piccola, come collo zinco. Può anche succedere che essa le sia uguale, e in questo caso l'amalgamazione non modificherà punto la forza elettromotrice del metallo.

Un fatto di cui Gaugain non si è occupato è l'influenza dell'amalgamazione per impedire l'azione locale sullo zinco. Ma le osservazioni che precedono sembranmi di natura tale da confermare com-

pletamente la spiegazione che ho dato di una tale influenza, cioè a dire che l'amalgama di zinco non contenendo che zinco puro, non si potranno stabilire, come collo zinco del commercio, che contiene particelle di ferro o d'altri metalli estranei, delle piccole coppie voltaiche, e che quindi a tal riguardo lo zinco amalgamato si trova nelle medesime condizioni dello zinco distillato; al quale per altro è superiore in forza elettromotrice, perchè si trova disciolto invece di essere allo stato solido. Ma lo zinco amalgamato, nella guisa stessa dello zinco distillato, perchè venga attaccato è necessario che sia unito voltaicamente con un metallo, la cui affinità per l'ossigeno sia minore, come sono appunto il rame e il platino. Mi si potrà per altro obbiettare che siccome nello zinco amalgamato il mercurio rimpiazza il ferro e gli altri metalli estranei che si trovano nello zinco del commercio, così dovrebbe ugualmente aver luogo un' azione locale. Al che rispondo che ciò sarebbe vero se il mercurio vi si trovasse in istato di semplice miscuglio e in contatto dello zinco, in modo da formare con questo una coppia; ma esso si trova in istato di combinazione, il che è tutt'altro, e quindi lungi dal facilitare la combinazione delle molecole dello zinco coll'ossigeno dell'acqua che si trova a contatto di queste, si oppone al contrario, come abbiamo di già fatto osservare, in virtù dell'affinità che esercita sullo zinco, si oppone dico, alla tendenza che ha questo metallo ad una tale combinazione.