ELETTROLISI CON CORRENTE ALTERNATA NEL CAMPO MAGNETICO.

Prof. F. PIOLA ¹⁾.

1. — Scopo della mia comunicazione è di indicare il grande aiuto che può portare il *campo magnetico* sia nello studio che nelle applicazioni della elettrolisi con corrente alternata.

Sono notissime le azioni meccaniche prodotte nel campo magnetico in un liquido percorso da corrente. Mentre tali azioni hanno servito di base alle disposizioni del Lipmann ²⁾ e del Leduc ³⁾ per la misura rispettivamente della corrente e del campo, servono a spiegare la *apparente* esistenza nei liquidi del *fenomeno di Hall* alla ricerca del quale tanto contributo han portato il Roiti e la sua scuola.

Se il liquido è un *elettrolito* il campo può agire sulla concentrazione e dar luogo ad effetti secondari notevoli. Una esperienza dimostrativa può farsi a questo proposito in modo molto semplice. Tra due elettrodi filiformi di Cu, posti in H₂SO₄ diluito, vien fatta passare una corrente elettrica di qualche centesimo di ampère; questa, se la resistenza è prevalentemente costituita dal voltmetro, dopo pochi secondi diminuisce grandemente. Ebbene, se allora si eccita un campo magnetico di un senso qualsiasi, in corrispondenza dell'anodo, la corrente risale fin quasi al valore iniziale: è evidente che il campo ha *soffiato* via il solfato di rame formatosi in vicinanza dell'anodo distruggendo la *pila di concentrazione* che si era costituita ed agiva in senso contrario alla f. e. m. esterna.

2. — Il contegno degli elettroliti, percorsi da corrente elettrica continua, in un campo magnetico, mi ha indotto ad

1) Lettura tenuta il 28 Settembre 1909 alla XIII Riunione Annuale della « Associazione Elettrotecnica Italiana ».

2) *Compt. Rend.*, 98°, p. 1256.

3) *Journ. de Phy.*, 6°, p. 184.

indagare quale ne fosse per essere il comportamento allorchè la corrente divenisse alternata.

Fissiamo la mente da prima sopra, l'elettrolisi con corrente alternata, dell'acqua acidulata con H_2SO_4 fra elettrodi di Pt.

Finchè la corrente, di una data frequenza, ha densità sopra un elettrodo abbastanza piccola, non si ha sull'elettrodo stesso alcun fenomeno chimico risultante: durante ogni mezzo periodo si ha una reazione opposta a quella del mezzo periodo precedente. Ma se la densità raggiunge un certo valore si ha sviluppo di gas, miscuglio di H e O prodotti separatamente nei due mezzi periodi. In queste condizioni quale azione avrà il campo magnetico?

Lo si prevede e l'esperienza conferma perfettamente la previsione.

Opero nel seguente modo: uno degli elettrodi, indipendentemente dalla posizione ed estensione dell'altro, è nel fondo di una vaschetta a faccie parallele ed è costituito da un filino di Pt del diam. di mm. 0,5 e sporgente nel liquido per mm. 2. Il campo, di 2 o 3 mila gauss prodotto fra le espansioni di una elettrocalamita di Faraday, viene ad agire orizzontalmente, all'altezza di questo elettrodo. Frequenza della corrente 43 periodi per secondo.

Quando la produzione di gas è abbondante, allo stabilirsi del campo si vede il getto dividersi in parecchi, disposti simmetricamente rispetto alla verticale ed in un piano normale al campo magnetico. Regolando una resistenza in serie col voltmetro, è facile ottenere un filetto gassoso sottile e ben rettilineo: in tal caso il campo produce nettamente la separazione del filetto in due.

Osservando il filetto al microscopio, nel qual caso si usano espansioni polari forate o si illumina il voltmetro lateralmente, si vede ben distintamente quale sia la traiettoria delle singole bollicine, traiettoria che qui si riproduce schematicamente nella fig. 1.

Ogni bolla apparisce essere animata da un moto orizzontale alternato smorzato e da un moto verticale accelerato, corrispondenti rispettivamente alla azione elettromagnetica

ed a quella di Archimede. Tentativi per osservazioni stroboscopiche non hanno dato risultati interessanti.

Fig. 1.

I due getti, evidentemente, corrispondono ai versi opposti della corrente nei due mezzi periodi e, salvo che non si abbiano delle differenze di fase notevoli fra la corrente ed il distacco dei gas, saranno formati in modo prevalente, rispettivamente di H ed O, il che ancora non ho direttamente provato, ma mi propongo di fare.

Può sorgere il dubbio che il dividersi in due del getto possa dipendere dal differente segno della *suscettività* magnetica dell' H ed O rispetto a quella dell' H_2 , O, talmentechè l' H sia sollecitato a portarsi dove il campo è minore e l' O dove maggiore. Il dubbio va scartato poichè, mantenendo eccitato il campo, la divisione cessa immediatamente, al cessare della corrente, anche per le bolle in movimento.

Se la densità di corrente è molto grande sopra uno degli elettrodi, in confronto di quella sull' altro, tanto da renderlo luminoso (fenomeno di Wehnelt) il getto gassoso viene deviato da una sola parte la quale si inverte col mutare il segno dell' elettrodo incandescente o il senso del campo. Il vol-

tometro infatti in tal caso si comporta da *radrizzatore* lasciando passare la corrente solo in un senso.

3. — Un altro caso voglio ricordare e cioè quello nel quale uno degli elettrodi reagisce coll'ione che va su di esso.

Sia p. e. uno degli elettrodi di Cu e l'elettrolita acqua acidulata con H_2SO_4 al 10 %. Al crescer la densità della corrente da un primo stadio nel quale nessun fenomeno particolare si nota, si passa ad un secondo nel quale si ha sviluppo di gas e contemporaneamente il liquido, in vicinanza dell'elettrodo, si colora in turchino. Evidentemente, mentre nel primo stadio l'H messo in libertà nella fase catodica precipita tutto il Cu sciolto nella fase anodica, in questo secondo ciò non avviene che parzialmente e quindi si ha formazione di $CuSO_4$ e sviluppo di H. La prova che il gas non si sviluppa che durante uno dei mezzi periodi la si ha eccitando il campo magnetico; si vede deviare il getto gassoso da una parte. Poichè invertendo il campo cambia il senso della deviazione si ha una prova anche più convincente di quella sopra citata che l'effetto non è dovuto a differenza fra la permeabilità delle bolle e quella del liquido ambiente.

Aumentando ancora la densità di corrente nulla viene apparentemente mutato nell'andamento del fenomeno, senza il campo, ma tosto che questo agisca si vede, oltre al getto di grosse bolle notato precedentemente e deviato nel senso di prima, un secondo filetto di bollicine, spinto in senso contrario, salire per congiungersi poscia col primo. Il fenomeno assume l'aspetto indicato schematicamente nella fig. 2 e si inverte coll'invertirsi del senso del campo. Ciò è perfettamente d'accordo coi risultati avuti dal Coppadoro ¹⁾ il quale studiando il contegno di elettrodi di N_2 in H_2SO_4 trovò che, in certe condizioni di concentrazione e densità di corrente, l'H sviluppato era accompagnato da una certa quantità di O, mentre si aveva una equivalente diminuzione nella produzione del solfato di nichelio, ossia che l'elettrodo assumeva un certo tal grado di passività.

1) *Gazz. Chim. Ital.*, 36°, parte 2a., p. 593.

La fig. (2) ci rende manifesto che il distacco delle minute bollicine avviene in opposizione di fase con quello delle grosse. In ragione della piccola velocità ascensionale delle bollicine e della grande di quelle altre, mentre di quelle si vede distinta quasi un'intera onda, di queste non si vede che una piccola parte dell'onda stessa.

Fig. 2.

Non è da nascondere che il fenomeno rappresentato dalla fig. 2 può essere interpretato anche in altro modo: l'analisi chimica dovrà decidere se l'interpretazione data sia la giusta.

4. — Da quanto si è detto risulta che il campo magnetico può dare il modo di studiare, meglio di quanto non si sia potuto fare finora, i fenomeni che compionsi in un voltmetro percorso da corrente alternata.

Ma viene in mente che possa fare anche qualche altra cosa e cioè la separazione effettiva dei prodotti ottenuti nei due mezzi periodi ed in dipendenza di ciò rendere applicabili alla elettrolisi le correnti alternate, non solo nel laboratorio ma anche nella industria. Una ricerca sistematica in proposito sarà da me, fra breve, intrapresa.