INTORNO ALLA QUESTIONE DELL'INFLUENZA DELLA PRESSIONE
SULL'ELETTROLISI; DEL DOTT. CIRILLO RONZONI, PROF. DI
FISICA AL R. LICEO DAVILA.

(*Memoria letta nella tornata del 25 Aprile 1869 dell' Accademia
di Scienze, Lettere ed Arti in Padova*).

È tuttora questione nella scienza se la pressione influisca in qualche modo sull' elettrolisi di quei liquidi i quali, sotto l'ordinaria pressione e temperatura, danno per prodotto dell' elettrolisi stessa dei fluidi aeriformi (1).

Vero è che il sig. Favre (2), fino dal 1860, avendo, dietro alcune esperienze di Becketoff e di Becquerell, assoggettati alla pressione di ben 86 atmosfere i gaz ossigeno ed idrogeno durante il loro svolgimento elettrolitico dall'acqua, e non avendo osservata alcuna variazione nè nella quantità dei gaz sviluppati in una unità di tempo, nè nella intensità della corrente pronunziò che questo fatto mostrava a sufficienza la pressione non esercitare alcuna influenza sulla elettrolisi, ed anzi di più che questa influenza si potrebbe *negare a priori*, perchè, egli dice, la pressione non è un lavoro fatto in senso contrario al lavoro elettrolitico. — Ciò non pertanto siccome da una parte il sig. Favre non verificò sperimentalmente la sua proposizione che fino alle 86 atmosfere e solamente sull'acqua (per quanto concerne l'elettrolisi) e non isviluppò, per quanto io sappia, le ragioni per le quali secon-

(1) Al n. 9. Questione 126 del Programma pel biennio 1867-69 della Società Batavica di filosofia sperimentale di Rotterdam si mette a concorso la soluzione del quesito: — « *Quelle influence a sur l'électrolyse la pression, & sous la quelle on porte un électrolyte, et à quel point se confirme en ceci le principe de la conservation de la force?* »

(2) Appareil pour l'étude de l'influence de la pression sur quelques phénomènes physiques et chimiques; par M. P. — A. Favre — Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences T. LI. — 26 Nov. 1860 p. 827 et 24 Dec. 1860 p. 1027.

do lui si potrebbe negare a priori l'influenza di cui si tratta; e siccome dall'altra parte il sig. H. Sainte-Claire Deville nelle sue classiche esperienze sulla *dissociazione* (1) ed anche recentemente nelle sue osservazioni sulla conferenza tenuta da Ed. Frankland all'Istituto Reale della Gran-Bretagna intorno alle cause della luce nelle fiamme luminose (2), addusse dei fatti e delle ragioni di gran peso, con cui tenderebbe a stabilire essere la dissociazione un fatto analogo alla evaporazione ordinaria dei liquidi, cioè avvenire anch'essa come l'ebullizione, ad una temperatura fissa dipendente, per uno stesso corpo, dalla pressione, e con assorbimento di calorico latente — per tutto ciò mi parve non inutile lavoro il ricercare nelle teorie meglio accreditate e soprattutto nei fatti quegli indizi che possono gettar nuova luce sulla questione di cui si tratta. Tanto più poi oggidì, che lo slancio grandissimo e affatto preso dalle scienze fisico-chimiche pella introduzione dei principii della meccanica razionale ordinaria nello studio fecondo delle correlazioni delle forze naturali, rende importante ogni ben diretta investigazione sul

(1) *Leçons sur la dissociation professées devant la Société chimique le 18 Mars et le 1. Avril 1864 par M. H. Sainte-Claire Deville — Société chimique de Paris — Leçons de Chimie, Années 1864 et 1865. Librairie Hachette et C.^{ie} 1866*, dove fra gli altri luoghi a pag. 286 l'A. scrive j'ai admis implicitement que le point fixe de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, et le point fixe de la décomposition de l'eau en ses éléments, sont identiques comme les points d'ébullition et de condensation. Il est impossible de concevoir qu'il en soit autrement, surtout si on considère que la chaleur représente un mouvement et que la carré de la vitesse avec la quelle vibrent les molécules en exprime l'intensité ou la valeur thermométrique.

(2) *Révue des Cours scientifiques. Paris — Sixième année n. 15, 15 Mars 1869*, dove S.-Cl. Deville, dall'osservazione di Bunsen che nelle fiamme la temperatura di combinazione decresce rapidamente col diminuire della pressione, arguisce che la materia che resta non combinata o *dissociata* nella fiamma deve diminuire col crescere della pressione, e che quindi a 6800 C. cioè alla temperatura che corrisponde alla totalità delle 3855 calorie necessarie pella decomposizione d'un kilogr. d'acqua si avrebbe una combinazione totale dell'ossigeno e dell'idrogeno passanti pella fiamma, per cui viceversa sotto una pressione uguale a quella che i gas medesimi eserciterebbero alla detta temperatura non dovrebbe aver luogo alcuna dissociazione o decomposizione dell'acqua.

meccanismo dei fenomeni molecolari ed atomici e sull'indole speciale delle forze che li producono.

Eccomi pertanto ad esporre i risultamenti, qualunque essi siano, degli studi che anch' io, così come ho potuto, feci fino ad ora sull' argomento.

Per maggior chiarezza e pel debito rispetto dell'altrui priorità, permettetemi che io vi faccia innanzi tutto un cenno dell'esperienza di Favre.

L'apparecchio messo in opera da questo illustre scienziato consisteva in due ampole di vetro a robuste pareti strette fortissimamente fra due piani rigidi orizzontali, le quali comunicavano fra loro opportunamente dalla parte superiore a mezzo di un canaletto capillare praticato in una bacchetta di rame. Una di queste ampole serviva da laboratorio e conteneva gli elettrodi che uscivano all'esterno, l'altra era destinata a ricevere i gaz che si sviluppavano e che vi si andavano mano mano comprimendo da se stessi.

La pila era di quattro elementi di Bunsen ad acido solforico e bicromato di potassa.

Pella misura della pressione il sig. Favre scrive di aver dovuto rinunciare ad apparecchi diretti, mentre gli fu forza accontentarsi di dedurla dalla capacità esattamente misurata in cui i gaz venivano confinati. La quantità dei gaz prodotti durante una operazione fu stimata dietro il peso dello zinco disciolto, o del rame depositato nell'apparecchio, e del gaz raccolto in un voltmetro situato nel circuito. L'Autore fa notare come abbia egli *dovuto attendere quattro anni* prima di poter disporre di un locale in cui l'esperienza fosse fatta al sicuro da ogni sinistro accidente, e dove si potesse, senza essere accusato d'imprudenza far uso del suo apparecchio, fatto da esso costruire già fino dal 1856; ma che restò poi molto maravigliato quando, all'atto dell'esperienza, trovandosi i gaz condensati a circa 80 atmosfere nelle ampole, queste scoppiarono con una debolissima detonazione e senza giammai proiettare neppure un solo frammento.

Finalmente il sig. Favre dichiara di aver dovuto rinunciare a spingere più oltre la pressione perchè il suo apparato non gli permetteva di limitare di più in più lo spazio

che si accumula l'idrogeno, e soggiunge che d'altronde non lo avrebbe nemmeno potuto fare per difetto d'ampolle abbastanza resistenti.

Come ben vedete, la soluzione sperimentale della questione o almeno il maggior grado di avvicinamento alla soluzione medesima dipende proprio dalla costruzione di un opportuno apparecchio. Egli è perciò ch'io spenderò ancora una parte di questa lettura nel farvi conoscere il modo ond'io sono riuscito a vincere in gran parte alcune difficoltà pratiche le quali a questa costruzione si opponevano.

Dopo molti tentativi ch'io pure feci con tubi di vetro che presentavano una resistenza al certo molto maggiore delle ampolle di Favre, ma che pure finirono tutti per scoppiare, uno dei quali tentativi trovasi descritto in un mio opuscolo che fino dal 1865 io pubblicai nel programma per quell'anno di questo allora Ginnasio-Liccale, ed in cui in base ai dati numerici da me raccolti all'atto dell'esperienza, io calcolo d'aver raggiunte le 300 atmosfere, mi venne il riflesso che non è poi necessario che il recipiente di compressione sia tutto di vetro o d'altra materia isolante, ma che può essere benissimo fatto di metallo e quindi robusto quanto si vuole: basta solo che gli elettrodi di platino vi siano introdotti rivestiti d'un intonaco coibente.

Feci quindi costruire un apparato come segue: Un grosso cilindro di bronzo del diametro di 8 centimetri e dell'altezza di 9 è perforato nel senso del suo asse da un canale cilindrico del diametro di soli 5 millimetri e $\frac{1}{3}$, il qual canale è quello in cui si deve poi chiudere il liquido da assoggettarsi all'elettrolisi.

La lunghezza utile di questo canale si è di 3^e.798, per cui la capacità corrispondente non arriva ad 1 c. cub., essendo solo di 0^{cc}.838. La parte cilindrica della parete interna di questa cavità è di 6^{cm}.324, e quella della sezione circolare della medesima è di soli centimetri quadrati 0.2206. Quindi per un'atmosfera la totalità della pressione sulla superficie cilindrica interna è di 6 kil. 532 e la pressione sulla sezione del canale è solamente di kil. 0.2279. Per 1000 atmosfere adunque la pressione sulla parete cilindrica interna della ca-

pacità utile sarà di 6532 kil., e sulla sezione circolare della medesima sarà solo di 228 kil.

Queste cifre giustificano già la necessità ch'io trovai di dare piccole dimensioni alla cavità in cui si deve racchiudere il liquido, in confronto delle dimensioni totali del cilindro di bronzo il quale offre così una resistenza enorme che permette di spingere *senza verun pericolo* la pressione interna a *più d'un qualche migliaio d'atmosfera*.

Il cilindro di bronzo poi di cui è parola è composto di tre pezzi dei quali i due estremi, ossia quelli che formano le due teste del cilindro sono due eguali madre vite che unendosi a due corrispondenti maschi di vite in cui degenera da una parte e dall'altra il pezzo mediano, formano con questo il corpo totale del cilindro.

I due pezzi a madre vite ora descritti sono perforati essi pure, ciascheduno, in corrispondenza all'asse del canale, ma i fori sono a tronco di cono colla base maggiore dalla parte interna del sistema.

Questa base è un po' più larga del detto canale e quindi lascia scoperta un'imposta piana armillare su ciascuna delle teste dei due maschi del pezzo medio intorno alle imboccature del canale medesimo. Contro ognuna di queste imposte si ferma la testa d'un turacciolo a vite d'avorio avvitato, per un breve tratto, nella corrispondente imboccatura del canale, e la cui testa suddetta occupa liberamente una parte della cavità conica sopradescritta.

I due turaccioli così fatti sono trapassati nel senso dell'asse dai due elettrodi di filo di platino prolungantisi quanto basta nel canale. Il resto delle cavità coniche d'intorno alle teste dei turaccioli viene riempito d'un mastice assai duro, versatovi fuso pei fori delle due basi del cilindro, mentre tutto il pezzo è mantenuto ad un conveniente calore, per cui il mastice va a riempire tutte le minime cavità esistenti nelle committure dei pezzi e dei filetti delle vite.

Pella introduzione del liquido da assoggettarsi all'elettrolisi trovansi aperti a breve distanza fra loro altri due canali nella grossezza del pezzo mediano convergenti verso l'asse del canale ciascuno in direzione perpendicolare al medesi-

mo. Questi due canali conducono all'apertura del foro d'un lungo robinetto mediante cui si stabilisce e si toglie la comunicazione del canale principale coll'esterno dell'apparecchio. Esso robinetto è nel piano degli assi dei due canaletti minori sopradescritti e passa molto da vicino al canale principale, alla cui direzione, in causa della sua giacitura nel detto piano, riesce esso pure necessariamente perpendicolare.

Per uno dei due canali si versa adagio adagio il liquido elettrolitico il quale va a riempire la cavità interna mentre l'aria da esso discacciata esce per l'altro canaletto.

Quando si è versato tanto liquido che gli stessi due canali se ne veggano ripieni fino all'orlo, si volta il robinetto d'un quarto di giro con che il liquido del canal principale vi rimane rinchiuso.

Affinchè però l'imprigionamento del liquido sia il più perfetto possibile, in modochè soprattutto si trovi impedita la fuga dei gaz, tanto agli orifizi esterni dei due canaletti quanto sulle due teste del robinetto, che è troncato dentro il cilindro, si adattano, entro opportune imposte, dei dischetti di piombo della grossezza di tre o quattro millimetri i quali vengono poi fortissimamente compressi da grosse e poderose viti d'acciaio girate, fino a rifiuto, col mezzo di un potente braccio di leva, e le quali hanno la loro madre vite in una grossa e robustissima ghiera di ferro che circonda il cilindro. In tal modo il piombo è costretto ad adattarsi sull'ingresso dei quattro orifizi tutto intorno alle pareti delle imposte suddette ed a penetrare in parte nei canali rispettivi, formando perciò quasi un sol corpo col bronzo.

Così i fluidi rinchiusi nell'apparecchio trovano una doppia resistenza all'uscita cioè quella del robinetto e quella del piombo, il quale si trova, dopo l'esperienza, così aderente alle pareti di bronzo da rendere impossibile la riapertura dei fori senza l'uso dell'unghia d'acciaio e del trapano.

Per fare adunque gli esperimenti io appoggio il cilindro con una delle sue basi sul fondo d'una vasca piena d'acqua e lo copro con una campana di vetro piena dello stesso liquido.

Di questa guisa il gaz che per avventura, durante l'operazione, sfuggisse dall'apparecchio è obbligato a raccogliersi nella parte superiore della campana, per cui, fattolo passare con precauzione in una campana volumetrica si può misurarlo con tutta precisione.

Non rimane quindi se non se mettere in comunicazione gli elettrodi coi poli della pila mediante un reoforo del quale le parti che penetrano nel bagno sono indotte di vernice isolante il che però non è strettamente necessario.

Elettrolisi dell' acqua.

Il solo liquido ch'io assoggettai fino ad ora all'esperienza entro al cilindro di bronzo fu l'acqua. Per altri liquidi che attaccano le pareti metalliche del recipiente feci uso di robusti tubi di vetro ad U; ma delle esperienze fatte con questi liquidi e con questi tubi dirò più innanzi. Intanto parlerò dell'acqua, tanto più che questo liquido è il solito punto di partenza pello studio degli altri liquidi.

L'acqua ch'io impiegai fu, come di metodo, acidulata coll'acido solforico per aumentarne la conducibilità. La proporzione fu costantemente di un volume d'acido in 11 volumi d'acqua. L'esperienza mi ha fatto vedere che il liquido così preparato esercita ancora un'azione chimica abbastanza lenta e debole sui miei pezzi metallici, per non poter perturbare da parte sua, per qualche ora, l'andamento regolare dell'operazione.

Nei molti saggi preparatori ch'io ebbi a fare ho sempre osservato che, chiuso il circuito della corrente, l'ago magnetico segna da principio un angolo reometrico costante per alcune decine di minuti secondi, ma che in seguito l'angolo stesso va gradatamente diminuendo. Si sarebbe potuto credere che ciò dipendesse da un decrescimento nell'azione elettrolitica sotto l'influenza della pressione crescente dei gaz che si vanno sviluppando. Ma io ho potuto accertarmi in ciascuna esperienza che l'effetto ora descritto era cagionato dalle cause già indicate da Favre a proposito dell'esperienza sovraccennata di Becketoff e Becquerell e, più ancora, dopo

un certo tempo, dall'uscita d'un qualche poco d'acqua forzata dall'enorme pressione ad aprirsi una via fra le commettiture dei pezzi e probabilmente attraverso i pori stessi del metallo e del mastice malgrado i potenti mezzi di chiusura da me adoperati, per cui succede che, essendo molto ristretta la capacità del canale longitudinale, il livello dell'acqua si abbassa subito alquanto sensibilmente; e questo ha per effetto una diminuzione della quantità immersa nel liquido dell'elettrodo superiore, diminuzione che equivale ad un impiccolimento nella superficie di passaggio della corrente dall'elettrodo stesso all'acqua e per conseguenza ad un accrescimento nella lunghezza ridotta ossia nella resistenza del circuito. S'aggiunga a tutto questo il noto effetto della polarizzazione degli elettrodi che ho osservato benissimo verificarsi anche in questi esperimenti.

Quello che importa di notare si è che la rapidità della diminuzione dell'angolo reometrico andò scemando sempre più nei varii esperimenti successivi, quanto più io venni perfezionando il modo di chiusura dell'apparecchio.

Del resto è tale la difficoltà d'impedire la fuga dei gaz, che questa ha luogo attorno agli elettrodi stessi anche da tubi di vetro chiusi in cui gli elettrodi sono saldati alla lampada come nei tubi di Geissler. Di questo io ho potuto accertarmi mantenendo i tubi sommersi nell'acqua durante l'elettrolisi. Tali tubi di vetro, come già ben prevedeva, dopo un tempo più o men lungo, scoppiarono tutti entro l'acqua.

Per la determinazione della pressione nell'apparecchio ad un dato istante, denomino U la capacità invariabile del recipiente; w il volume d'acqua introdotto; u il volume generico dell'acqua liquida residua dopo la decomposizione di un peso m di esso liquido, f il volume d'acqua equivalente al gaz fuggito del quale diremo F il volume raccolto sotto la pressione atmosferica, δ la densità del miscuglio gazoso rinchiuso, t la temperatura del medesimo, α il coefficiente di dilatazione dei gaz, P la pressione interna in atmosfere.

Poichè si sa che un centimetro cubico d'acqua si risolve, sotto la pressione di un'atmosfera ed a 0° C., in 1862 cent. cub. di gaz tonante; ritenuto, per un calcolo di prima

approssimazione come qui si fa, che i gaz ossigeno ed idrogeno obbediscano alle leggi di Mariotte e Gay-Lussac anche sotto le più forti pressioni, e intendendo i volumi espressi in centimetri cubici avremo :

$$P = 1862^{\text{atm.}} \cdot \delta (1 + \alpha t),$$

ossia per essere, come facilmente si trova,

$$\delta = \frac{m - f}{U - u} = \frac{w - u - f}{U - u},$$

sarà :

$$P = 1862^{\text{atm.}} \times \frac{w - u - f}{U - u} (1 + \alpha t).$$

Nel caso che il recipiente sia stato totalmente riempito d'acqua, si ha $w = U$, e siccome è

$$f = \frac{F}{1862 (1 + \alpha t)},$$

si avrà :

$$P = 1862^{\text{atm.}} (1 + \alpha t) \left\{ 1 - \frac{F}{(1862) (U - u) (1 + \alpha t)} \right\}.$$

Tale è la formola della quale io mi sono servito per calcolare la pressione interna nell'apparecchio, nella impossibilità di misurarla direttamente coi soliti strumenti manometrici, ai quali lo stesso Favre dichiara di aver dovuto rinunciare trattandosi di così enormi pressioni.

Ora vengo all'esperienza. — Disposto l'apparecchio nel modo già descritto, introdotta la bussola delle tangenti nel circuito elettrico e chiuso il medesimo, ebbi da principio una deviazione leggermente oscillante ma che si mantenne costantemente intorno e vicinissima ai 25° per ben 1500 minuti secondi.

Alla fine di questo tempo la deviazione dell'ago magne-

tico della bussola delle tangenti incominciò decisamente a diminuire, prima con un salto brusco dai 25 ai 10° e poscia con lenta degradazione fino a che in capo ad un tempo di 2 ore e 25 minuti primi si ridusse a segnare molto stabilmente il piccolo angolo reometrico di 2°.

In tutto il tempo dell'esperienza due leggerissime correnti di bollicine gazoze partenti dai fori delle basi del cilindro di bronzo intorno agli elettrodi salivano ad occupare la parte superiore della campana di vetro già descritta che copriva l'apparecchio. Il gaz così raccolto e travasato cautamente in una piccola campana volumetrica non sommò in tutto che soli 3^{cc} e $\frac{4}{10}$.

L'ago magnetico della bussola fu tenuto d'occhio continuamente e l'angolo reometrico fu regolarmente registrato di minuto in minuto. Sezionando la serie delle osservazioni in intervalli d'intensità sensibilmente costante della corrente ed applicando alla media intensità di ciascun intervallo la nota formola della bussola delle tangenti

$$I = K \operatorname{tang.} z$$

dove I esprime l'intensità della corrente rappresentata dalla quantità d'acqua decomposta in un minuto secondo ed espressa qui in volume di gaz tonante a 0° C. e sotto la pressione di 1 atmosfera, z l'angolo reometrico e K un coefficiente costante che pella bussola da me impiegata è uguale alla frazione 0,09876, io potei avere, nella somma dei valori di I calcolati pei successivi intervalli suddetti e moltiplicati rispettivamente pelle durate in minuti secondi degli intervalli medesimi la quantità totale dell'acqua decomposta espressa in volume di miscuglio tonante d'ossigeno e d'idrogeno. — Questo volume fu di 132^{cc}. — Dibattuti i 3^{cc}.4 di gaz sfuggito, si trovavano adunque accumulati nell'apparecchio, al termine dell'operazione, 128^{cc}.6 di gaz.

Fatto riflesso che la corrente delle bollicine dei gaz fuggenti apparve sensibilmente uniforme in tutto il tempo dell'esperienza, la quantità in volume di gaz tonante fuggita per

minuto sec. deve essere stata $F = \frac{3^{\text{cc}}.4}{8700} = 0^{\text{cc}}.0003903$, es-

sendo 8700 il numero dei minuti secondi equivalenti alle ore 2 e minuti 25, che segnarono, come si disse, la durata dell'operazione.

La quantità poi di gaz tonante sviluppata in ogni minuto secondo del primo intervallo in cui l'angolo reometrico costante α fu di 25° , sarà stata

$$0^{\text{cc}}.09876 \text{ tang. } 25^\circ = 0^{\text{cc}}.06907.$$

Ora essendo $U - u$ il volume d'acqua scomparsa per decomposizione nel primo minuto secondo d'azione della corrente, e questo volume d'acqua rappresentandone altresì assai prossimamente il peso, avrassi

$$U - u = \frac{1}{1862 (1 + \alpha t)} 0^{\text{cc}}.06907 ,$$

dove $t = 7^\circ$ fu la temperatura durante l'operazione.

Sostituiti i valori di F e di $U - u$ così determinati nell'ultima espressione di P , si trova :

$$P = 1893 \text{ atmosfere circa.}$$

Tale era adunque la pressione interna dei gaz sviluppati al termine del primo minuto secondo d'azione della pila!

Tuttavia calcolando in kilogrammi questa pressione sulla sezione circolare del canale in cui era racchiuso il liquido, essa non era che di soli 435 kil. circa, pressione questa ancora di gran lunga inferiore allo sforzo al quale possono resistere, senza essere strappati i filetti delle viti di congiunzione dei tre pezzi di bronzo costituenti l'intero cilindro già descritto.

Riflettendo ora che il gaz tonante alla temperatura dell'esperienza cioè a $+ 7^\circ \text{ C.}$, obbligato a starsene rinchiuso in un volume uguale a quello dell'acqua che l'ha generato eserciterebbe una pressione molto prossimamente espressa da

$$1862^{\text{atm}} (1 + 0,00366 \times 7) = 1909,7 \text{ atmosfere ,}$$

si vede quanto poco lontana da questa, che è la massima che il gaz possa esercitare sopra se stesso alla detta temperatura, sia stata la pressione da me ottenuta.

— Forse nei primi istanti io m'ebbi i due gaz ossigeno ed idrogeno liquefatti. — Io non so se alcun gaz siasi mai lasciato comprimere così fortemente da se stesso e senza verun pericolo.

Eppure sotto una sì enorme pressione la intensità della corrente, e per conseguenza anche la quantità d'acqua decomposta dalla medesima in una unità di tempo, non diede alcun segno di diminuzione in confronto di quando l'elettrolisi si opera sotto la pressione ordinaria. Vero è che si potrebbe obiettare non essere certo se ancora sotto così alte pressioni l'intensità della corrente elettrica, ossia la quantità di elettricità che in un'unità di tempo passa per una sezione qualunque del circuito, rappresenti la quantità di acqua decomposta nello stesso tempo dalla corrente. Or bene, ammesso che la quantità d'acqua decomposta sotto tali pressioni sia minore di quella indicata dalla bussola delle tangenti, l'esperienza da me eseguita riescirebbe sempre importante perchè allora proverebbe l'esistenza di un fatto non mai fino ad ora constatato, ch'io mi sappia, cioè che sotto alte pressioni l'intensità della corrente sarebbe indipendente dalla quantità della elettrolisi.

Ma ora vediamo quali altri motivi ci offrano l'esperienza e la teoria per ritenere più o meno probabile la proposizione generale di Favre, e quali indizi si possano trarne circa il modo meccanico con cui si compie il lavoro elettrolitico.

Rifletteremo a tal uopo che nell'elettrolisi gazosa al momento in cui si raccolgono i gaz sviluppati effettivamente allo stato aeriforme sotto una pressione qualunque, si trovano compiuti di fatto i seguenti effetti.

1. Scaldamento dell'elettrolito.
2. Dissociazione dei due componenti dell'acqua.
3. Espansione dei gaz dissociati sotto l'esterna pressione.

Analizziamo questi effetti, al qual uopo partiremo da una

relazione generale e fondamentale fra l'intensità della corrente ed il calorico generato dalla pila esibita dal sig. R. Clausius in una sua Nota ch'egli intitola: *Notizia sulla relazione fra l'azione chimica che ha luogo in una pila voltiana e le reazioni prodotte dalla corrente* (1).

Dimostra ivi l'illustre scienziato che allorchando la corrente compie un lavoro qualunque all'esterno della pila, la intensità I di una tale corrente ed il calorico H ch'essa genera nell'unità di tempo nel circuito esterno prima di essere obbligata a fare quel lavoro, subiscono, durante quest'ultimo, un decremento rispettivo i ed h tale che si ha l'equazione:

$$H - h = A l (1 - i)^2,$$

dove con l si dinota la resistenza galvanica attuale ridotta del circuito esterno e con A l'equivalente calorifico dell'unità di lavoro.

Nel caso dell'elettrolisi, che altro non è infine se non se un vero lavoro meccanico interno prodotto dalla corrente per vincere l'azione della energica forza attrattiva che tiene congiunti chimicamente gli atomi eterogenei, l'intensità $I - i$ rappresenta non altro che la quantità del liquido decomposto nell'unità di tempo ed $H - h$, il calore che rimane nel circuito e nel voltmetro dopo la decomposizione avvenuta in questo tempo.

Ora dall'equazione superiore si ricava:

$$1 - i = \sqrt{\frac{H - h}{A l}},$$

dove h sarà il calorico equivalente al lavoro eseguito nel circuito.

Trattandosi dell'acqua, sappiamo dalle esperienze di H. Sainte-Claire Deville sulla dissociazione, che la totalità del calorico consumato nella decomposizione di un kilogrammo d'acqua è di 3833 calorie.

Se W è la quantità di calore suscitato nella parte ester-

(1) *Abhandlungen über di Mechanische Wärmetheorie* von R. Clausius — Braunschweig 1867 — Parte II, p. 222, 225.

na del circuito, senza produzione d'alcun altro lavoro, nel tempo t in cui, in seno alla pila, vien disciolta la quantità di zinco chimicamente equivalente ad un kilogr. d'acqua, — allorquando la corrente decomporrà l'acqua nel circuito, la quantità di calorico che rimarrà nel medesimo sotto forma di calore effettivo dopo la decomposizione d'un kilogr. di questo liquido sarà :

$$W - 3833^{\text{cal}},$$

e quindi la quantità di calorico che si farà libero nel circuito in una unità di tempo sarà :

$$\frac{W - 3833^{\text{cal}}}{t}$$

Nel caso presente adunque si avrà

$$H = \frac{W}{t} \text{ ed } h = \frac{3833^{\text{cal}}}{t}$$

per cui

$$1 - i = \sqrt{\frac{W - 3833}{M.t}}.$$

Si vede di qui che affinchè la corrente passi attraverso l'acqua e la decomponga, è necessario che, nel tempo in cui si discioglie nella pila la quantità di zinco chimicamente equivalente ad un kilogr. d'acqua, la pila stessa metta in moto nella parte esterna del circuito una quantità di calorico che sorpassi almeno le 3833 calorie, il che è appunto ciò che fu sperimentalmente comprovato dai fisici e segnatamente da Favre.

Il calorico $W - 3833$ si distribuisce, secondo una ben nota legge trovata da Joule, fra le varie parti del circuito esterno in modo che a ciascuna parte ne tocchi una quantità proporzionale alla rispettiva resistenza galvanica, per cui, siccome la resistenza del liquido è quasi incomparabilmente maggiore di quella delle parti metalliche del reoforo inter-

polare, la detta quantità di calorico si concentrerà pressochè tutta nel voltmetro.

Ora se la pressione esterna ha un'influenza sulla elettrolisi, siccome per far variare quest'ultima bisogna far variare il lavoro meccanico necessario per produrla, e siccome questo lavoro si può tenere come rappresentato dalla quantità di calorico che scompare nell'elettrolisi stessa, così l'influenza di cui si tratta dovrebbe essere segnalata da una variazione nel valore di h che esprime in unità calorifiche il lavoro necessario pella decomposizione d'un kilogr. d'acqua nel tempo in cui la pila, ove non vi fosse elettrolisi, metterebbe in circolazione la quantità di calorico H . In altri termini, all'aumentarsi della pressione, il numero delle calorie necessarie pella decomposizione suddetta dovrebbe essere differente da 3833, che è il numero delle calorie corrispondente alla pressione ordinaria di un'atmosfera.

Per vedere se tale variazione sia possibile esaminiamo se e quale influenza possa avere la pressione sulle singole parti che concorrono a formare la somma delle 3833 calorie sopradette. Queste parti sono già state assai nettamente indicate e determinate da H. S.-Cl. Deville, dalle cui esperienze è provato che delle 3833 calorie necessarie pella decomposizione di un kil. d'acqua, 2153 sono quelle realmente impiegate, sotto la pressione ordinaria, nella dissociazione propriamente detta, ossia nel rompere i legami della chimica affinità, e le altre 1680 calorie vanno spese nell'evaporizzar l'acqua e nel portare il vapore fino alla temperatura di dissociazione, la quale secondo il sullodato Autore è a 2500° C., e secondo Bunsen a 2800° C., numero ammesso ora dallo stesso S.-Cl. Deville.

Prima di passare all'esame della influenza della pressione sulle parti del numero 3833 rappresentate dai due numeri di calorie or ora indicati, 1680 e 2153, non debbo tralasciar di riflettere che qui si ammette implicitamente che l'elettricità, per la decomposizione dell'acqua (e così possiam dire degli altri corpi composti) si serva come d'intermediario del calorico, il che del resto s'induce dal fatto stesso già citato più sopra, che la pila voltiana è incapace di decomporre

l'acqua se la quantità di calorico messa in circolazione nel tempo in cui, in seno alla pila stessa, si discioglie la quantità di zinco chimicamente *equivalente* ad un kilogrammo di acqua non arrivi almeno ad un numero di calorie uguale appunto a 3333. — Inoltre si avverta che in questo esame io non intendo parlare dell'influenza che la pressione può esercitare sulla conducibilità elettrica dell'elettrolito (1), ma solamente di quella ch'essa può avere sul lavoro che la corrente elettrica a mezzo del calorico deve eseguire per evaporizzare l'acqua e per dissociare quindi i componenti del vapore acqueo. Per constatare adunque questa seconda influenza dobbiamo indagare che cosa avvenga riguardando la prima come nulla.

Incominciando adunque dall'atto dell'evaporizzazione dell'acqua il quale precede la dissociazione de' suoi componenti, osserveremo che il vapore in cui si trasforma, mano mano, ciascun velo liquido attorno agli elettrodi, per l'elevatissima temperatura dei medesimi (2), passa in un istante allo stato di vapore *soprascaldato* (ho tradotto qui letteralmente il vocabolo francese *vapeur surchauffée*) cioè passa a quello stato in cui non è più saturo ma ha un tal grado di rarefazione per cui si comporta piuttosto come un gaz, e ciò tanto meglio quanto più elevata è la temperatura (3).

(1) La questione dell'influenza della pressione sull'elettrolisi esaminata dal punto di vista dei cangiamenti che la pressione stessa potrebbe esercitare sulla conducibilità elettrica dell'acqua e degli altri elettroliti offre un bel campo per nuove ricerche sperimentali, le quali farebbero seguito alle interessanti esperienze prima di Favre e poi di Clifton sugli effetti che la pressione esercita sulla solubilità dei sali o su altre azioni chimiche, nonché alla verificazione fatta da Soret della legge elettrolitica allorchè la corrente esercita un'azione esterna, — Favre: luogo già citato — Clifton: *Proceedings. R. Soc. London* 1865. Avril pag. 549. — Soret, *Moniteur Scientifique*, 15 Octobre 1864.

(2) È tanto alta la temperatura, che, come è ben noto, le estremità degli elettrodi, se questi sono un po' sottili, si fondono formando un globuletto.

(3) Credo opportuno di qui ricordare un curioso ed interessante esperimento di Quet riportato dal sig. Du-Moncel nel suo libro intitolato « *Notizia sull'apparecchio di Ruhmkorff*. Questo esperimento consiste nel rivestirsi che fanno d'una specie di guaina luminosa gli elettrodi di filo di

Ora, come la temperatura, per una data pila, rimane costante in una sezione qualunque del circuito, finchè, come noi qui supponiamo, non cangia la conducibilità elettrica della sezione di cui si tratta, così costante dev'essere pure la massa liquida che in una unità di tempo si trasforma in vapore *soprascaldato* attorno agli elettrodi. Ne consegue che se v è il volume della massa d'acqua trasformata in vapore in una unità di tempo abbastanza piccola e p la pressione media che durante queste unità di tempo si esercita sul va-

platino, singolarmente il negativo, immersi nell'acqua acidulata coll'acido solforico ovvero in una soluzione acquosa di potassa, con diminuzione sensibile dell'elettrolisi e con corrispondente innalzamento di temperatura, quando attraverso a tali liquidi viene trasmessa una corrente di un'energica pila voltiana da luce elettrica. Il mio dotto collega ed amico Cav. Prof. Borlinetto ed io avendo ripetuto l'esperimento di Quet con una potente pila di Callan (zinco e ferro) a grandi dimensioni di proprietà dello stesso Prof. Borlinetto, oltre all'aver verificate, per ora, più o meno le particolarità riferite dal sig. Du-Moncel, ne notammo alcune altre, sulle quali abbiamo intenzione di ritornare con istudj speciali, e delle quali basterà qui accennare le seguenti. Che un breve tratto d'immersione degli elettrodi è la condizione necessaria bensì perchè il fenomeno incominci, ma non sufficiente pella sua continuazione; che quando la luce incomincia a manifestarsi, il che accade di solito prima all'elettrodo positivo con uno splendore assai debole, basta prolungare nel liquido l'elettrodo negativo, che la luce passa tosto a manifestarsi attorno a quest'ultimo dove il fenomeno della guaina luminosa si manifesta allora in tutta la sua veramente vaga magnificenza. La tinta e la intensità di questa luce dipendono dal rapporto dei due tratti immersi degli elettrodi. Seguitando ad immergere solamente l'elettrodo negativo, ossia il luminoso, il color della luce è violaceo pallido o l'intensità luminosa più debole immergendo invece di pari passo anche l'elettrodo positivo l'intensità della luce, suo ad un certo limite cresce, e la tinta si fa rossa ed anco aranciata. All'estremità poi dell'elettrodo spicca singolarmente un punto lucente che brilla a guisa di fulgidissimo astro. Avendo noi prolungato l'elettrodo luminoso fino a toccare il fondo del grande bicchiere di cristallo ripieno di acqua acidulata, il fenomeno si manifestava ancora in tutta la sua splendidezza. — Ho riferito questo esperimento perchè è opinione dei fisici che per entro a quella guaina, dove è accertato che il platino non è incandescente, il platino stesso non tocchi il liquido, ma sia circondato da un'atmosfera di vapore come avviene nel fenomeno dello stato sferoidale dei liquidi -- il che verrebbe a confermare la proposizione importante che l'evaporizzazione preceda la dissociazione elettrolitica dei gas componenti l'acqua.

pore estremamente rarefatto, e perciò obbediente molto sensibilmente alla legge di Mariotte, come farebbe un gaz perfetto, avrà luogo la nota equazione :

$$p v = \text{costante}$$

per cui il lavoro d'espansione del vapore alla temperatura pur costante degli elettrodi è indipendente dalla pressione e consuma quindi, per una stessa massa d'acqua evaporizzata, un medesimo numero di calorie qualunque sia la pressione dei gaz già sviluppati (1).

Passiamo ora ad esaminare se anco le calorie di dissociazione possano restare indipendenti dalla pressione esterna.

Il sig. G. A. Hirn nella sua *Teoria meccanica del calorico* (Parigi 1863) al cap. IV, dove esamina quella ch'egli dice la *pressione interna* e che per noi nel caso che si contempla è la forza attrattiva della chimica affinità, fa una considerazione che mi pare opportuna pella presente questione. Egli riflette « che se in un corpo omogeneo qualsivoglia noi designiamo con x, x', x'' , ec., le distanze dei centri di gravità degli atomi considerati a due a due e con X, X', X'' ec., le somme variabili delle intensità delle forze che tendono a ravvicinare gli uni agli altri questi centri di gravità, e che così fanno equilibrio al calorico, il lavoro interno positivo o negativo che si produrrà nel corpo per una variazione nelle distanze x, x', x'' ec., avrà per espressione

$$\Phi = \pm \int X \, dx + \int X' \, dx' + \int X'' \, dx'' + \text{ec.}$$

(1) Questa indipendenza dalla pressione però potrebbe forse non essere vera nel caso di un qualche elettrolito il cui vapore avesse una tensione di dissociazione poco alta, per cui potesse essere facilmente compresso fino ad essere avvicinato al punto di saturazione corrispondente alla temperatura di dissociazione, poichè allora il calore interno crescerebbe colla densità del vapore, e quindi diminuirebbe con questa il lavoro esterno o la corrispondente quantità di calorico reso libero nel liquido dalla riduzione del vapore. — Meriterebbe d'essere studiato sotto questo punto di vista p. es. il bromidrato d'amilene $C^{10}H^{10}Br$, II, scoperto da Wurtz, e di cui S.-Cl. Deville trovò il punto fisso di dissociazione a $150^{\circ}C$. sotto la pressione di 500 millimetri di mercurio. — Les Mondes, 28 Fevr. 1867.

« e il calore consumato o prodotto avrà quindi un valore
« generalmente diverso da zero e finito, che sarà espresso da

$$q = \Lambda \Phi.$$

Questo però, osserva il ch. Autore, non porta necessariamente la conseguenza che le distanze interatomiche non possano variare in modo che la somma algebrica:

$$dx + d x' + d x'' + \text{ec.}$$

delle dette variazioni sia nulla, e che quindi il volume totale della massa del corpo rimanga costante. In somma si può concepire un nuovo e diverso modo di distribuzione degli atomi di un corpo senza che perciò ne resti cangiato il volume.

Ora il nostro vapore soprascaldato ed in via di decomposizione è appunto nella condizione di un corpo i cui atomi, pel fatto stesso della decomposizione, debbono subire una variazione nella posizione reciproca dei loro centri di gravità. Si chiami pertanto Φ il lavoro necessario perchè il calorico suscitato dalla corrente possa produrre una tale variazione di distanze interatomiche nella massa di 1 kil. di vapore vincendo l'attrazione od affinità chimica; v, v' i volumi di questa massa di vapore al principio ed alla fine della decomposizione della medesima, p la pressione esterna durante una tale decomposizione. Avremo che pella dissociazione degli atomi componenti il nostro kilogrammo di vapore la corrente dovrà eseguire un lavoro totale

$$\Lambda = \Phi + p (v' - v).$$

Ora la quantità Φ esprimendo qui, giusta il convenuto, il lavoro necessario per vincere la forza d'affinità nell'atto in cui si produce la contemplata variazione nelle distanze interatomiche, ha lo stesso significato che nella sopracitata equazione del sig. Hirn, e quindi, almeno teoricamente parlando, la medesima quantità Φ può essere differente da zero

e finita, senza che perciò abbia luogo variazione di volume nella nostra massa di vapore. Se ciò effettivamente avviene abbiamo $v' - v = 0$, e quindi

$$\Lambda = \Phi,$$

vale a dire, in questo caso il lavoro totale eseguito dalla corrente pella dissociazione degli atomi sarebbe indipendente dalla pressione esterna p . Laonde fino a che la pressione esterna non è tale da alterare la costituzione molecolare del vapore in guisa da far nascere una variazione finita di volume nella massa del medesimo durante l'atto della disgregazione, si comprende che la quantità di calore impiegato dalla corrente nella dissociazione propriamente detta deve essere costantemente la stessa qualunque sia la pressione esterna e che quindi con una data quantità del calore messa in circolazione dalla pila, anche la quantità del vapore decomposto in una unità di tempo, dovrà mantenersi sempre la stessa indipendentemente dalla pressione.

Qui però non ometto di riflettere che, *a priori*, nulla vieta di pensare che vi possa anche essere una pressione tale da produrre un'alterazione nelle condizioni d'equilibrio delle forze agenti fra le molecole in modo che, aumentando p. es. il lavoro necessario pella disgregazione delle molecole stesse, riesca per conseguenza minore la quantità del vapore decomposto in una unità di tempo dalla corrente mediante una stessa quantità di calorico. Per ciò mi pare che, almeno in tesi generale, non si possa ammettere come assolutamente comprovata la proposizione di Favre, oltre il limite di pressione al quale io sono giunto col mio apparato. Io credo che con mezzi meccanici si potranno ottenere delle pressioni anche molto maggiori di quelle, benchè enormi, che i gaz esercitano sopra se stessi quando è loro negato di espandersi in un volume maggiore di quello del liquido che li genera, non dissimulando tuttavia la difficoltà grande d'impedire la fuga del liquido. Invito i fisici che hanno a loro disposizione maggiori mezzi di quelli ch'io possedo, a proseguire in una tale ricerca.

Esaminiamo finalmente il terzo effetto cioè l'espansione individuale dei due gaz ossigeno ed idrogeno *nascenti*.

L'espansione di cui si tratta sarebbe veramente quella che corrisponde alla temperatura di dissociazione sotto la pressione attuale (temperatura che, sotto la pressione di un'atmosfera è di 2800° C. come si è veduto a pag. 122). Se non che l'acqua non si decompone in massa e tutta d'un tratto, ma solo a poco a poco nel velo di molecole che riveste gli elettrodi, il che fa sì che la temperatura, benchè assai elevata della piccolissima massa gassosa in cui si converte rispettivamente e successivamente ciascun velo liquido deve decadere pressochè istantaneamente fino alla temperatura del liquido ambiente, temperatura questa però la quale per converso si andrà elevando progressivamente in grazia del calore di elasticità ceduto mano mano al liquido dai gaz sviluppati, come si osserva benissimo col fatto, specialmente se la pila è energica, mentre poi d'altra parte andrà perduto un lavoro d'espansione *equivalente* al calorico ceduto. L'effetto adunque, cioè il lavoro esterno d'espansione, dovrà tornare lo stesso come se l'ossigeno e l'idrogeno nascenti incominciassero ad espandersi alla temperatura del liquido ambiente, e partendo da un volume iniziale uguale a quello ch'essi possiedono allo zero assoluto di temperatura (—273°C.)

Ora trattandosi di gaz perfetti, quali sono l'ossigeno e l'idrogeno, una delle equazioni fondamentali della teoria dinamica del calorico, riferibile a questa classe di gaz, si è

$$\Lambda p v = (c' - c) T,$$

dove si rappresenta con Λ l'equivalente calorifico dell'unità di lavoro, il cui valore è $\frac{1^{\text{cal}}}{425} = 0^{\text{cal}}.00235$, con v il volume di un kilog. del gaz che si considera, presso alla sua temperatura attuale assoluta T e sotto la pressione attuale p ; con c' e con c le capacità calorifiche del gaz a pressione costante ed a volume costante e dove si ha ancora

$$T = a + t,$$

in cui $a = 273^\circ \text{C.}$ e t è la temperatura ordinaria misurata a partire dal punto del ghiaccio fondente.

Applicando la superiore equazione al miscuglio tonante e denotando con C_H , C_O i calorici specifici dell'idrogeno e dell'ossigeno a volume costante e con C'_H , C'_O i calorici specifici dei gaz medesimi a pressione costante, e rappresentando con v'' , v' i volumi di questi gaz che entrano nella composizione di 1 kilog. del detto miscuglio, presi alla temperatura attuale t e sotto le pressioni attuali rispettive p'' , p' ; rammentando inoltre che per ogni kilog. di acqua si hanno $\frac{8}{9}$ di kilog. d'ossigeno ed $\frac{1}{9}$ di kilog. d'idrogeno, si dovrà avere

$$A (p' v' + p'' v'') = \left\{ \frac{8}{9} (C'_O - C_O) + \frac{1}{9} (C'_H - C_H) \right\} (a + t),$$

ossia, posti i valori numerici già ben noti dei calorici specifici che si considerano, e che sono

$$C_O = 0,1551, \quad C'_O = 0,2175,$$

$$C_H = 2,4110, \quad C'_H = 3,4090,$$

e fatti i calcoli numerici, si avrà

$$A (p' v' + p'' v'') = 0,1663 (a + t).$$

Qualora in questa equazione le pressioni s'intendano rapportate al metro quadrato preso come unità superficiale, la somma $p' v' + p'' v''$ rappresenta il *lavoro esterno* che i due gaz provenienti dalla decomposizione di un kilog. d'acqua eseguiscano nel passare dallo stato nascente alla temperatura attuale t sotto le pressioni suddette considerate costanti, e però il prodotto $A (p' v' + p'' v'')$ esprime la quantità di calorico consumato in questo lavoro.

Se i gaz si sviluppano sotto pressioni variabili, per ogni peso infinitamente piccolo dm d'acqua decomposta avremo i volumi elementari

$$\begin{aligned} dV' &= v' dm \text{ d'ossigeno} \\ dV'' &= v'' dm \text{ d'idrogeno,} \end{aligned}$$

e quindi per una massa finita generica m espressa in kilogrammi d'acqua decomposta, un consumo di calore che sarà espressa da

$$A \left(\int p' dV' + \int p'' dV'' \right) = 0,1663 \int (a + t) dm ,$$

dove, per ciò che abbiamo già riflettuto superiormente dovremo prendere per t la temperatura attuale del liquido ambiente che diventa altresì la temperatura d'espansione dei due gaz nascenti.

Se la massa d'acqua contenuta nella vaschetta di decomposizione è abbastanza grande e la pila non è molto forte si può mantenere t sensibilmente costante nel corso dell'operazione come ho potuto assicurarmi coll'esperienza, e quindi si ha in tal caso

$$A \left(\int p' dV' + \int p'' dV'' \right) = 0,1663 (a + t) m .$$

Ora riflettendo che il lavoro esterno d'espansione, in cui i due gaz consumano la quantità di calorico espressa dall'una o dall'altra delle due ultime equazioni, ha luogo nei gaz medesimi indipendente dall'atto della loro dissociazione, si comprende come la pressione che i due gaz dissociati debbono individualmente sostenere per occupare il volume attuale non possa avere alcuna influenza sull'elettrolisi.

Osservo però che per alcune ricerche può tornar utile il determinare direttamente coll'esperienza il lavoro esterno $\int p' dV' + \int p'' dV''$ senza il bisogno di calcolarlo a mezzo delle suddette equazioni (1). Ciò sarà necessario di fare

(1) La determinazione diretta di cui qui si tratta fu da me eseguita fino dal 1865 in uno studio strettamente collegato col tema della presente memoria ed allora da me pubblicato sotto il titolo di « *Lavoro meccanico mediante l'elettrolisi dell'acqua.* » Padova 1865, Tip. Randi. — In questa mia pubblicazione si trova la descrizione e il disegno dell'apparecchio da me fatto appositamente costruire e adoperato per tale ricerca.

Vi si trovano inoltre abbozzate molte delle idee da me sviluppate nella presente lettura, o vi è determinato l'*equivalente meccanico* del ca-

per esempio nel caso in cui nell'elettrolisi si svolgessero dei gaz non perfetti ai quali l'equazione $Apv = (c' - c') T$ non è applicabile.

Riferirò per ultimo, ed in breve, gli esperimenti che feci su qualche altro liquido per vedere se la pressione esercitasse una qualche influenza sulla loro elettrolisi. — I liquidi sui quali ho potuto fino ad ora sperimentare furono le due soluzioni concentrate: l'una d'acido cloridrico e l'altra di cloruro d'ammonio.

Elettrolisi dell'acido cloridrico.

Attesa l'energica azione dissolvente di questo acido sui metalli dei quali si compone il cilindro di bronzo di cui mi sono servito negli esperimenti sull'acqua, dovetti abbandonare questo apparecchio e rinchiudere invece la soluzione acida in tubi di vetro ad U a robuste pareti saldati alla lampada come nell'esperienza che feci sull'acqua fino dal 1865. E questo fu anzi un bene avendo io potuto così fare qualche osservazione che mi sarebbe stata impedita se avessi usato del cilindro opaco di bronzo. Infatti adoperando 8 elementi di Bunsen a zinco amalgamato io vidi che mentre al polo negativo si mostrava costante ed uniforme lo svolgimento dell'idrogeno, quello del cloro allo stato aeriforme al polo positivo non durò che pochi minuti, dopo i quali, si noti bene, il cloro stesso continuò bensì a *dissociarsi* dall'idrogeno dell'acido, *ma non più allo stato di gaz, sibbene allo stato liquido*, come facevano fede le goccioline giallastre staccantisi dal-

lorico con un procedimento che si fonda sulla misura sperimentale del lavoro di cui si tratta, prodotto mediante l'elettrolisi dell'acqua sotto pressioni variabili. Vi si stabilisce una relazione non priva forse di utilità per qualche ricerca, fra gli elementi termodinamici e gli elementi galvanici della pila, e vi si fa vedere il non tornaconto di applicare alla meccanica pratica la forza espansiva dei gaz provenienti dall'elettrolisi dell'acqua, in qualità di forza motrice. Osservo però che si potrebbe forse trarre qualche vantaggio dall'enorme pressione dei gaz condensati mediante l'elettrolisi quando si trattasse di esercitare un grande sforzo per un piccolo spazio senza il bisogno di tener conto del tempo.

l'elettrodo di platino e cadenti pel loro peso specifico, sul fondo del tubo U, dove nel tempo d'un'ora venne così a formarsi una grossa goccia del medesimo liquido. Aperto il circolo alla fine di questo intervallo di tempo, la pressione finale, da me calcolata dietro la quantità d'idrogeno sviluppato in questo medesimo tempo, dedotta opportunamente dall'indicazione della bussola delle tangenti, fu da 70 ad 80 atmosfere. Ma, fatto curioso, solo dopo aperto il circolo il tubo scoppiò; e lo scoppio avvenne con fragore notevole, con riduzione del tubo in un numero grande di frammenti proiettati con violenza e con ispandimento di forte odore di cloro all'intorno. Con tutto ciò, malgrado che il cloro dissociato siasi, come già si disse liquefatto, l'ago magnetico della bussola segnò, per tutto il tempo dell'operazione, un angolo di deviazione assolutamente costante che fu di 16° ; meno nei primi istanti in cui, forse per non essersi ancora prodotta la polarizzazione degli elettrodi, l'angolo suddetto fu di 17° .

Elettrolisi della soluzione di cloruro di ammonio.

Introdotta e chiusa la soluzione di cloruro di ammonio in un tubo di vetro ad U affatto analogo a quello precedentemente descritto pell'acido cloridrico e posto in tutto e per tutto nelle medesime circostanze di questo, vidi ugualmente formarsi, sebbene più lentamente, attorno all'elettrodo positivo delle gocce di un liquido oleoso più pesante della soluzione acquosa, e di tinta giallastra un po' meno carica di quella del cloro liquido osservato nell'esperimento coll'acido cloridrico, per cui giudico che questa volta il liquido che si andava formando attorno agli elettrodi potesse essere, invece che cloro liquefatto, cloruro d'azoto risultante dall'azione del cloro stesso sviluppato mediante l'elettrolisi sull'azoto del gaz ammoniac decomposto esso pure dalla corrente in azoto al polo positivo ed in idrogeno al polo negativo. Il tubo scoppiò ancor qui soltanto dopo aperto il circuito della corrente che si era lasciata agire per un'ora sulla soluzione.

Anche in questo esperimento però la bussola delle tan-

genti segnò costantemente l'angolo reometrico di 17° ad eccezione dei primi istanti in cui il detto angolo fu di $17^\circ.30$.

I due esperimenti qui riferiti sull'acido cloridrico e sul cloruro di ammonio mi sembrano assai concludenti, poichè sebbene la pressione non siasi spinta tanto alto come nell'elettrolisi dell'acqua, pure il risultato è più completo e decisivo, facendo esso vedere che l'elettrolisi non è impedita nè modificata nemmeno allora che qualcuno dei gaz dissociati è compresso al punto di liquefarsi.

Ora, concludendo, possiamo riassumere il fin qui esposto come segue :

1.^o La pressione non ha veruna influenza, almeno per quanto potei osservare ne' miei esperimenti, sull'elettrolisi dell'acqua ancor quando questa trovasi compressa fino a 1897 atmosfere a 7° C., ovvero a 1851^{atm} a 0° C.; e lo stesso dicasi dell'elettrolisi delle soluzioni di acido cloridrico e di cloruro di ammonio.

2.^o Il fatto di questa nessuna influenza troverebbe una spiegazione abbastanza facile e spontanea nei principii della teoria dinamica del calorico combinati coi risultamenti delle esperienze di S.-Cl. Deville sulla dissociazione qualora si parta dalla formola che stabilisce la relazione fra il calore generato dalla corrente nel circuito voltaico e le azioni che la corrente è obbligata ad esercitare nella parte esterna del circuito stesso.

3.^o Le ragioni però sulle quali si fonda una tale spiegazione non sono sufficienti per poter asserire a priori che in qualunque altro corpo diverso dall'acqua, dall'acido cloridrico e dal cloruro di ammonio, ed in questi stessi corpi, sotto qualunque altra pressione e temperatura, l'influenza della pressione sia necessariamente nulla, poichè basterebbe p. e. che un accrescimento finito della pressione p producesse durante l'atto della dissociazione una variazione non nulla e finita $v' - v$ nel volume del vapore, e tale, questa variazione, da far variare d'una quantità finita anche il prodotto $p(v' - v)$; infatti in tale ipotesi l'equazione già esposta, $\Delta = \Phi + p(v' - v)$ fa vedere che, rimanendo pur costante Φ , varierebbe Δ e perciò anche la quantità totale di

calorico consumata nella elettrolisi di un kilogrammo della sostanza in questione (1).

4.^o È quindi necessario procedere innanzi con nuove

(1) Il sig. A. Duprè nella sua *Théorie mécanique de la chaleur* (Paris Gautbier — Villars, 1869) partendo dalle belle idee del sig. Deville, ritiene che la decomposizione del vapore, detta benissimo *seconda vaporizzazione*, si effettui veramente in seno al vapore stesso a principiare da una certa temperatura a cui corrisponderebbe un *maximum d'intimità nella chimica combinazione* de' suoi componenti, per indi proseguire gradualmente mano mano che cresce la temperatura, fino a che, arrivata questa ad un certo grado, la decomposizione divenga completa, ed abbia quindi luogo ciò che Deville denomina *cangiamento di stato chimico*. Vuolmi di non poter qui per ora diffondermi intorno alle interessantissime idee del sig. Duprè, la cui opera citata di sopra io non conobbi se non posteriormente alla lettura della presente memoria fatta dinanzi all'Accademia. Non ometto però di far osservare fino da questo momento come le considerazioni del sig. Duprè siano conciliabili colle mie idee e colle mie esperienze intorno alla dissociazione elettrolitica operata sotto enormi pressioni, nel mentre dichiaro che mi sembrano opportune ad illustrare la teoria dell'elettrolisi in generale riguardata come un effetto in tutto od in parte del calorico promosso dalla corrente voltiana. Fu detto infatti, nel testo della memoria, come, per ispiegare la nessuna influenza da me osservata della pressione nella elettrolisi, si sia indotti a ritenere che, almeno pei corpi e nello circostanze, su cui ed in cui io ho sperimentato, *la decomposizione del vapore soprascaldato (surchauffé) fino alla temperatura di dissociazione, si produca mediante una nuova distribuzione degli atomi componenti le molecole del vapore, tale da non dar luogo, per quanto dipende dalla distribuzione stessa, ad alcuna variazione finita e sensibile nel volume del vapore medesimo, alla detta temperatura*. Or bene, nulla si oppone a pensare che la novella distribuzione di cui si tratta si vada, anziché tutta in una volta, effettuando gradualmente, come il sig. Duprè appoggiato ai fatti, trova molto plausibilmente di dover ritenere. Dopo tutto ciò, ammesso che la graduale decomposizione del vapore consista nel collocarsi degli atomi in forza della crescente temperatura, coi loro centri di massa a distanze scambievoli sempre maggiori entro la sfera d'azione dell'attrazione chimica, si comprende come, usciti una volta da questa sfera, il che avviene alla temperatura della completa e vera decomposizione, gli atomi stessi che prima componevano le molecole del vapore, debbano diventare liberi di prendere il loro stato specifico fisico e chimico. Dove è ancora interessante il riflettere come l'altissima temperatura dei componenti del vapore all'istante della loro completa separazione chimica possa forse spiegare l'energica azione chimica dei corpi allo *stato nascente*. — Insomma, mi pare che le idee del sig. Duprè e le mie tendano a completarsi a vicenda.

esperienze su molti corpi da una parte e con nuove disquisizioni teoriche dall'altra (1). Dove gioverà sempre, io credo, l'analizzare separatamente l'influenza che potrà avere la

(1) Oltre alle esperienze dirette è indubitato che saranno mai sempre per fornire dati preziosi pella presente questione i risultamenti di tante e sì continue ricerche della chimica e della fisica moderna sulle calorie di dissociazione e di combinazione dei corpi. Qual messe abbondante non offrono di già su questo campo gli stupendi lavori del più volte lodato H. S.-Cl. Deville, non chè di altri illustri sperimentatori quali sono Debray, Tyndall, Berthelot, Troost, Wurtz, Kopp, Regnault e tanti altri!

Fra le sperienze ritengo eziandio che qualche dato importante possa scaturire da nuove ed opportune osservazioni intorno al fenomeno luminoso che si vede nell'esperienza di Quet già citata nella presente memoria (Vedi nota 3 pag. 250). P. e. non sarà inutile richiamare fin d'ora l'attenzione dei fisici sopra un altro fatto che nel ripetere la detta esperienza osservai insieme al Cav. Borlinetto, cioè che *la luce di breve durata attorno al filo di platino costituente l'elettrodo positivo immerso nell'acqua acidulata, e d'intorno al quale si svolge l'ossigeno, ha due caratteri principali della luce elettrica che si manifesta in un tubo di Geissler contenente appunto dell'ossigeno rarefatto, cioè tinta biancastra poco intensa e difficoltà maggiore ad essere prodotta che non sia negli altri gas rarefatti; mentre la luce assai più stabile che circonda il filo di platino negativo e d'intorno al quale si sviluppa l'idrogeno, presenta la bella tinta infuocata propria appunto dell'idrogeno rarefatto entro un tubo di Geissler. Laonde parrebbe che lo spazio il quale, per entro la guaina luminosa circondante l'uno e l'altro elettrodo, separa il filo di platino dal liquido che gli è d'intorno sia veramente il luogo ove si compie l'atto della separazione degli elementi costitutivi dell'acqua. Or non si potrebbe egli esaminare se la pressione abbia una qualche influenza su questi fenomeni che si osservano nell'esperienza di Quet?*

Per la parte teorica io credo che potrà dare un ottimo avviamento, fra le altre, oltre alle di già accennate considerazioni di Dupré, la bella e profonda memoria del sig. Clausius • *sull'applicazione del teorema dell'equivalenza delle trasformazioni al lavoro interno* (Abhandlungen ecc. P. I. pag. 242-279) come pure la interessante memoria XIII. dello stesso Autore *sulla conducibilità elettrica negli elettroliti* (Abhandlungen ecc. P. II. pag. 202-226) di cui sono certo, non sarà discaro ch'io riporti qui le idee fondamentali. — Osserva il dotto matematico e fisico alemanno che la nota ipotesi di Grotthus sull'elettrolisi è insostenibile ove si ammetta che le parti costituenti una molecola composta siano fra loro unite in un modo stabile con una determinata giacitura regolare e che la corrente altro non faccia che far passare le molecole del liquido elettrolitico da uno stato d'equilibrio ad un altro perfettamente uguale, giacchè in questo caso non si saprebbe concepire come la corrente prima disgiunga gli ato-

pressione sui tre atti distinti che si compiono successivamente nello svolgimento dei gas mediante l'elettrolisi dei liquidi, cioè l'evaporazione, la dissociazione propriamente detta e l'espansione dei corpi dissociati.

5.° Sarà da vedersi altresì se sotto qualunque pressione l'intensità della corrente rappresenti sempre la quantità di liquido decomposto; ed inoltre se la pressione eserciti alcuna influenza sulla conducibilità elettrica del medesimo. Tale ricerca diventa tanto più importante inquantochè nella esperienza di Quet già citata più volte nelle note annesse alla presente memoria, si osserva che quando gli elettrodi sono rivestiti della

mi d'una molecola composta vincendo la forza d'affinità e poi questa vinca di nuovo quella della corrente per ricomporre la molecola nella stessa maniera di prima. Argomenta quindi il sig. Clausius che l'elettrolisi non è possibile se non interviene una forza di una determinata intensità pella quale rimanga elisa l'attrazione reciproca fra gli atomi componenti una molecola, donde si vede che la decomposizione non incomincerà se prima la tensione elettrica polare non abbia raggiunto un certo grado d'intensità, il che è pienamente conforme all'esperienza. Secondo Clausius adunque le molecole di liquidi non hanno, come nei solidi, una determinata giacitura d'equilibrio intorno a cui oscillino ma sono dotate di movimenti irregolari vivissimi per cui passano ad assumere nuove e differenti giaciture. Pertanto la forza della corrente elettrica produrrebbe due effetti: il primo di assalire le molecole del liquido già vibranti e di alterarne il moto vibratorio calorifico in modo da far uscire gli atomi, che lo compongono, dalla sfera d'attrazione dell'affinità; il secondo effetto, di dirigere (si direbbe quasi polarizzare) nel senso dell'azione impulsiva della corrente stessa, i movimenti delle particelle messe in libertà precisamente come nella teoria di Grotthius, determinando il passaggio dell'elettricità, ossia la corrente voltiana, attraverso dell'elettrolito.

Or si vede il largo campo che si offre alla teoria matematica dell'elettrolisi per chi voglia sviluppare le idee del sig. Clausius tenendo conto anche dell'influenza della esterna pressione.

Sarà pure da farsi carico del modo fondato sulla chimica con cui il sig. Wurtz (*Leçons élémentaires de Chimie moderne* — Paris 1867-68 pagina 69) spiega l'elettrolisi dell'acqua in una nota dove dice « che è l'acido solforico idrato che viene decomposto in questa circostanza. Infatti, egli dice, H^2SO^4 si sdoppia in H^2 che diventa libero al polo negativo ed in SO^4 che si svolge al polo positivo dove si sdoppia in $\text{SO}^2 + \text{O}$. O si sviluppa ed SO^2 si idrata di nuovo per formare dell'acido solforico $\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{H}^2\text{SO}^4$. In ultima analisi l'azione elettrolitica si limita all'acqua di idratazione dell'acido solforico che è il solo decomposto ».

guaina luminosa l'azione elettrolitica diminuisce mentre la corrente rimane tuttavia assai intensa.

Ecco così, se non detta l'ultima parola sulla questione dell'influenza della pressione sull'elettrolisi, indicati almeno i punti intorno ai quali debbono, secondo me, aggirarsi le ulteriori ricerche teoriche e sperimentali per arrivare alla soluzione definitiva della questione stessa. Quanto ai miei esperimenti, essi hanno servito, se non altro, a mettere meglio in evidenza questi medesimi punti.

SUNTI DI LAVORI DI CHIMICA

PER CURA

DEL PROF. FAUSTO SESTINI.

Analisi immediata di diverse varietà di carbone; di MARCELLINO BERTHELOT (*Bullet. de la Société Chimique* Juillet, 1869). — Molti chimici a lato delle grafiti pongono parecchie varietà di carbonio amorfo, come la piombaggine naturale: così Berzelius le identificava coi carburi metallici; e Despretz chiamava grafiti il carbone delle storte e quello dello zucchero. La definizione presente della parola grafite, al certo manca di rigore, e può dare origine a molti equivoci: di fatti la stessa proprietà di macchiare la carta non appartiene a certi carboni metallici, nè a certi carboni che si possono comprendere tra le grafiti, mentre essa esiste nel nero fumo ed in altri carboni amorfi. L'A. pertanto si è prefisso di definire in una maniera più esatta le grafiti e gli altri carboni, basandosi sulla scoperta del sig. Brodie, il quale ossidando la grafite naturale o piombaggine ottenne un composto a cui dette il nome di *acido grafico*, che l'A. pensa convenga meglio dire