SULLA PRODUZIONE DELL' OZONO PER VIA ELETTROLITICA.

Nota dell' Ing. GINO TARGETTI.

Eseguendo alcune esperienze sulla produzione dell' ozono per via elettrolitica ho trovato dei risultati che si differenziano abbastanza da quelli conosciuti: mi è parso quindi non del tutto inutile il renderli noti.

Una prima serie di esperienze ebbe per scopo di determinare in modo rapido, le probabili migliori condizioni nelle quali le decomposizioni di soluzioni acide, mediante la corrente elettrica, dava la massima quantità di ozono.

Queste determinazioni preliminari le eseguii mediante sole misure di confronto ritenendo che i tempi necessari alla decolorazione di eguali quantità di soluzioni di acido solforico colorato con indaco, poste in diversi voltametri, che differivano solo in quell' elemento di cui volevo studiare l' influenza, fossero inversamente proporzionali alle quantità d' ozono svolte.

Cominciai collo studiare l' influenza esercitata dalla natura dell' anodo.

Il Schoenbein ¹⁾ aveva soltanto notato che si aveva produzione d' ozono quando l' anodo era costituito da metalli rari: rimaneva quindi da verificare come si comportavano i metalli e le leghe più comuni usati come anodi. Disponendo in serie diversi voltametri che differivano solo per la natura dell' anodo verificai che la decolorazione della soluzione di acido solforico ed indaco si aveva solo in quelli ad anodi di piombo e di platino e che nel voltmetro ad anodo di piombo avveniva in un tempo circa metà che non in quello ad anodo di platino.

Tale risultato lo attribuii al fatto che lo strato d' ossido che subito si formava sull' anodo di piombo oltre ad essere meno del platino intaccato dall' ozono, impediva l' attacco di successivi strati di piombo.

1) Sulla produzione dell' ozono per via chimica.

Di quest' ultima ipotesi ebbi la conferma dal fatto, che la sostituzione di un anodo costituito da biossido di piombo, a quello di piombo non portava una diminuzione nel tempo necessario ad ottenere la decolorazione del liquido.

Passai quindi a studiare l' influenza della densità di corrente all' anodo.

Il Jamin ¹⁾ aveva notato che aumentava la quantità di ossigeno col diminuire della grandezza dell' anodo; l' Houzeau ²⁾ che la quantità di ozono aumentava colla densità di corrente: mediante 5 voltametri posti in serie nei quali l' anodo variava da una lastra di piombo di 5×4 cm. a 2 cm. di un filo di piombo di 0,5 mm. di diametro verificai che le quantità d' ozono svolte erano proporzionali alla densità di corrente all' anodo.

Siccome pertanto l' aumento di densità di corrente portava un aumento nella resistenza e quindi un aumento nella differenza di potenziale ai capi del voltmetro, e siccome cercavo le condizioni migliori riferite all' energia spesa, bisognava determinare come stavano fra loro, essendo tutte le altre condizioni costanti, i rapporti fra le quantità d' ozono ottenute, variando la densità di corrente all' anodo, e le differenze di potenziale, che a queste densità corrispondevano.

Coi 5 voltametri dell' esperienza precedente eseguii 4 esperienze notando i tempi T necessari alla decolorazione del liquido dei vari voltametri e le differenze di potenziale P ai morsetti dei medesimi. I risultati sono riuniti nella seguente tabella.

<i>1^a Esperienza.</i>	<i>2^a Esperienza.</i>
P 110, 92, 90, 87, 84	118, 98, 90, 87, 81
T 45, 60, 70, 90, 95	40, 60, 65, 72, 78
<i>3^a Esperienza.</i>	<i>4^a Esperienza.</i>
P 110, 100, 95, 85, 80	122, 100, 86, 82, 75
T 105, 150, 155, 190, 195	65, 85, 92, 95, 110

N.B. I valori di T sono in secondi, quelli di P sono le indicazioni dirette di un millivoltmetro in serie col quale avevo posto una resistenza conveniente.

1) Comptes rendus, vol. 38, pag. 391.

2) Comptes rendus, vol. 43, pag. 34.

Siccome ritenevo i valori di T inversamente proporzionali alle quantità di ozono svolte, per determinare quale dei rapporti fra la quantità d'ozono svolta e la P corrispondente fosse il maggiore bisognava determinarsi quale dei prodotti PT fosse il minore. Feci questa determinazione servendomi di un metodo grafico riducendo cioè questi prodotti ad una certa base b ed osservando, per ogni esperienza, l'andamento degli estremi delle ordinate corrispondenti ai vari valori di P : i quattro diagrammi (Vedi Tav. I) mostrano come alla tensione massima corrisponda un'ordinata più piccola cioè il prodotto $P \cdot T$ minimo. Rimaneva così verificato che le quantità di ozono per un'unità di energia spesa, crescevano colla densità di corrente all'anodo.

Circa la concentrazione più conveniente per la soluzione acida l'esperienza dell'Houzeau ¹⁾ portavano a ritenere che la quantità d'ozono aumentasse colla concentrazione, mentre l'Hoffmann ²⁾ indicava per soluzione più conveniente quella di 5 parti d'acqua ed 1 di acido. Sei esperienze eseguite con 8 voltometri in serie e contenenti soluzioni da 5 a 40° Bè mi indicarono come soluzione più conveniente quella a 22° Bè.

Circa l'influenza della temperatura, tanto il Schoenbein ³⁾ che l'Houzeau ⁴⁾ ed il Sorret ⁵⁾ avevano notato che la quantità d'ozono aumentava col diminuire la temperatura: con 4 voltometri posti in serie e mantenuti rispettivamente a $+60^\circ$; $+35^\circ$; $+20$ e -7 , verificai che nel 1° la soluzione non veniva decolorata, per gli altri i tempi necessari alla decolorazione stavano come 3,5 a 2,5 ad 1,6. Per questa esperienza non era pertanto da ritenersi come esatta l'ipotesi che le quantità d'ozono svolte fossero inversamente proporzionali ai tempi necessari a decolorare il liquido del voltmetro, giacchè il raffreddamento favoriva la conservazione dell'acqua ossigenata che si produceva, secondo l'Houzeau ⁶⁾, pel contatto

1) Comptes rendus, vol. 43, pag. 34.

2) Annalen Poggendorf, vol. 132, pag. 607.

3) Sulla produzione dell'ozono per via chimica.

4) Comptes rendus, vol. 43, pag. 34.

5) Comptes rendus, vol. 38, pag. 443.

6) Comptes rendus, vol. 75.

dell' ozono colla soluzione d' indaco: conveniva quindi, come feci poi, ristudiare l' influenza del raffreddamento eseguendo misure dirette dell' ozono svolto.

Ritenendo che l' aumentare della quantità d' ozono coll' aumentare della densità di corrente all' anodo fosse dovuto al fatto che, diminuendo la grandezza dell' anodo si diminuiva il contatto del gas che si svolgeva col liquido del voltmetro, tentai diminuire ancora questo contatto investendo l' anodo con un getto d' aria. Con due voltmetri disposti in serie verificai che l' iniezione d' aria riduceva il tempo necessario alla decolorazione del liquido di circa la metà.

Anche questo risultato dovetti poi appurare con misure dirette dell' ozono svolto giacchè l' iniezione d' aria favoriva la formazione di acqua ossigenata ¹⁾, come del resto verificai ponendo in serie due voltmetri contenenti una soluzione solforica di permanganato di potassa, ed osservando che solo in quello nel quale iniettavo aria la soluzione veniva decolorata.

Ritenendo così di aver determinate le probabili migliori condizioni per ottenere ozono per via elettrolitica passai ad eseguire delle misure dell' ozono prodotto valendomi dell' apparecchio segnato qui appresso.

1) Vedere: Berthelot. Comptes rendus, vol. 86, pag. 71. — Jamin. Comptes rendus, vol. 88, pag. 891. — Carius. Bulletin de la Société Chimique de Paris, vol. 86, pag. 71.

C cilindro di vetro di 4 cm. diametro e 17 cm. d'altezza;

T tappo di sughero coperto da gommalacca;

t_1 , t_2 tubo di vetro contenente l'anodo ed il catodo e pei quali si iniettava aria;

t_3 termometro;

t_4 tubo per raccogliere i gas svolti;

b_1 — b_2 bottiglie di Wolf contenenti 100 cm³ di una soluzione di 1000 gr. acqua 15 gr. di KJ e 10 gr. di H₂SO₄.

Eseguii sei esperienze nelle condizioni seguenti: voltmetro immerso in una miscela refrigerante e contenente 180 cm³ di soluzione solforica a 22 Bè, anodo costituito da 1 cm. di un filo di Pb di $\frac{1}{2}$ mm. di diametro (a questa grandezza di anodo corrispondeva la densità max compatibile colla fusibilità del filo) iniezione d'aria raffreddata per t_1 e t_2 .

Durando ogni esperienza 10 minuti con una corrente di 2 ampères sotto una tensione di 7,4 volts essendo — 2° la temperatura alla fine dell'esperienza le quantità d'ozono raccolte furono mmgr. 8,8; 8,9; 9,1; 8,9; 8,9; 9,3. Siccome 2 ampères per $\frac{1}{6}$ d'ora svolgono 100 mmgr. di ossigeno questi numeri rappresentavano il per cento di ozono sull'ossigeno prodotto.

Ad sperimentare che il piombo si prestava realmente meglio del platino alla produzione dell'ozono sostituii il filo di piombo con uno di platino ed ebbi percentuali d'ozono di poco inferiori a 4.

Rimaneva da verificare l'influenza effettiva del raffreddamento e dell'iniezione d'aria. Soppressa perciò la miscela refrigerante, ed immerso il voltmetro in un vaso contenente 10 litri d'acqua, eseguii due determinazioni. Iniettando aria da ambedue i tubi la temperatura non si elevò al disopra di 17° e le percentuali d'ozono furono di 8,9 e 9,1.

Siccome questo risultato contraddiceva colle esperienze del Sorret ¹⁾ ed in generale con una osservazione fatta da molti sperimentatori, eseguii 12 esperienze mantenendo alternativamente il voltmetro a — 2° ed a + 17° ma ebbi sempre le medesime percentuali.

1) Comptes rendus, vol. 38, pag. 443.

Sopprimendo l' iniezione d' aria la temperatura a livello degli elettrodi si elevò fino a 22° e le percentuali d' ozono variavano fra 5 e 5,4. Verificata così l' effettiva importanza dell' iniezione d' aria eseguii 20 esperienze col voltmetro posto in un vaso contenente acqua in circolazione ed iniettando aria da ambedue i tubi, ed ottenni percentuali varianti da 9,4 ad 8,6. Due esperienze della durata di mezz' ora dettero le percentuali di 8,5 ed 8,7.

Queste percentuali d' ozono, sull' ossigeno prodotto, mentre sono di circa 4 volte superiori a quelle ottenute dal Sorret ¹⁾, che a quanto afferma l' Otto ²⁾ in una sua recente memoria, ed a quanto risulta a me, erano le più elevate ottenute, non permettono tuttavia di pensare a produrre ozono per via elettrolitica.

Basta considerare che la tensione ai morsetti di un voltmetro posto nelle condizioni sopra esposte non si abbassa al disotto di volts 6,5 ed in generale si mantiene a 7 volts, e siccome un cav-ora sotto tale tensione equivale a 105 ampères-ora, con 1 cav-ora si produrrebbero gr. 2,73 d' ozono, mentre già coi primi apparecchi del Siemens ³⁾ si ottenevano 20 gr. per cav-ora, l' Andreoli ⁴⁾ garantisce per i suoi ozonatori ⁵⁾ 100 gr. per cav-ora e l' Otto è giunto, usando frequenze elevate, fino a 154,9 gr. per cav-ora.

Dal Laboratorio di Elettrochimica del R. Museo Industriale Italiano
Torino, Maggio 1899.

-
- 1) Annales de Chimie et Physique, 1898, 7. ser., vol. 13.
 - 2) Elektrotechnische Zeitschrift, anno 1891.
 - 3) Eclairage Electrique, 1897. N. 37.
 - 4) Electrical Review, anno 1898.
 - 5) Annales de Chimie et Physique, 1898, 7 ser., vol. 13.