**SULLA RESISTENZA ELETTRICA DELLE SOLUZIONI SALINE
IN MOVIMENTO.**

Ricerche del Dott. ITALO BOSI ¹⁾.

La resistenza elettrica delle soluzioni saline è in intima relazione coi fenomeni di elettrolisi, che avvengono pel passaggio della corrente elettrica in seno alle soluzioni stesse.

Uno dei più importanti fra questi fenomeni, è senza dubbio quello della diversità di concentrazione, che si verifica quasi sempre in vicinanza dei due elettrodi. Essa ha dato luogo a due ipotesi differenti sul modo di trasporto degli ioni in seno al liquido elettrolitico.

La prima, di natura fisica, formulata da Hittorff ²⁾, dopo che ebbe determinato con precisione *i numeri di trasporto*, rappresentanti la perdita di concentrazione intorno agli elettrodi, ammette; che i due ioni costitutivi di un elettrolito si spostino nel liquido con velocità proporzionali ai numeri di trasporto. In tal modo gli ioni, durante uno stesso tempo, arriverebbero agli elettrodi in numero differente, e darebbero così luogo alla diversa concentrazione del liquido.

La seconda invece, di natura chimica, proposta e sostenuta in modo speciale da Arrhenius ³⁾, ammette: che la molecola elettrolitica vera differisca dalla molecola che ordinariamente vien considerata dai chimici; che cioè, in una soluzione salina abbastanza concentrata, vi siano, oltre a molecole semplici, anche delle molecole doppie, triple ecc., le quali si scompongano per l'elettrolisi in due parti come le altre.

Se gli ioni costitutivi di un' elettrolito sono a e b , e si prende ad es. una molecola doppia $a_2 b_2$, essa si scomporrà secondo a e $a b_2$ oppure secondo b e $b a_2$: allora ad un elet-

¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Università di Pisa, diretto dal Prof. A. Battelli.

²⁾ Ann. der. Phys. und Chemie, vol. 48, 1856.

³⁾ Lettera diretta a Lodge. Journal de Physique 2, serie t. 5, p. 433.

trodo comparirà un ione solo, mentre a quello opposto comparirà l'altro ione più la molecola semplice *a b*.

Di qui l'ineguale concentrazione ai due elettrodi, che si può dunque spiegare senza ricorrere ad una diversa velocità dei due ioni.

Quando si ammetta, come è opinione generale, che l'acqua nel fenomeno dell'elettrolisi non prenda nessuna parte al trasporto dell'elettricità, ma siano soltanto le molecole del sale disciolto quelle che compiono questa funzione; la resistenza elettrica delle soluzioni saline in movimento ci può dare un criterio per stabilire il grado di verità di queste due ipotesi.

Infatti, se è vera l'ipotesi di Hittorff, il movimento del liquido non deve portare alcun cambiamento nella grandezza della sua resistenza.

Invero facendo muovere il liquido in un dato senso, si aiuteranno gli ioni che vanno nello stesso senso e si contrasteranno gli altri: la velocità delle due specie di ioni cambierà, ma il numero totale di ioni, che in un dato tempo arriveranno agli elettrodi sarà sempre lo stesso, come se il liquido fosse fermo. Non si avrà che un cambiamento nei numeri rappresentanti la perdita di concentrazione agli elettrodi.

Se invece è vera l'ipotesi di Arrhenius, in generale si potrà avere una variazione di resistenza.

Infatti in questo caso gli ioni, avendo massa e volume differenti, presenteranno probabilmente al liquido una diversa resistenza, e in uno stesso tempo allora arriveranno agli elettrodi in numero diverso da quello, secondo cui vi arrivavano quando il liquido era fermo.

Per i liquidi invece, i quali, dopo il passaggio della corrente elettrica, presentano la stessa concentrazione a tutti due gli elettrodi, ossia per i liquidi che presentano un' *elettrolisi normale*, non si dovrebbe avere nessuna variazione di resistenza.

Tutte queste considerazioni, sono sottoposte alla condizione però, che gli ioni trasportino nel liquido la stessa quantità di elettricità; sulla quale ipotesi sfortunatamente non abbiamo alcun indizio positivo.

Tuttavia lo studio della resistenza delle soluzioni saline in movimento è interessante, onde avvicinarsi per quanto è pos-

sibile alla soluzione dell'importante problema della conducibilità elettrolitica.

Io ho intrapreso quindi una serie di ricerche sulle variazioni della resistenza elettrolitica, per soluzioni di sali che, per effetto della corrente elettrica, si concentrano maggiormente al polo positivo, come pure per soluzioni che si concentrano maggiormente al polo negativo, e per quelle che non presentano alcuna variazione di concentrazione.

**

Un lavoro di questo genere, quantunque da un altro punto di vista è già stato fatto da Edlund ¹⁾.

Egli adoperava un tubo cilindrico AA' , a cui sono congiunti altri tre tubi laterali b , c , d , di cui i due estremi distano ugualmente da quello di mezzo (fig. 1). In questi tubi passano tre dischi d'oro, i quali vanno a pescare nel liquido, che si fa scorrere nel tubo AA' . Il disco di mezzo è unito direttamente

Fig. 1.

al polo di una pila P , mentre gli altri due fanno capo ai morsetti di un galvanometro differenziale G , che è poi unito con l'altro polo dell'elettromotore.

Mandando contemporaneamente la corrente liquida ed elettrica sullo stesso senso, per es. da destra a sinistra, esse sono concordanti nel tratto cd , ed invece discordanti nel tratto cb .

Se la resistenza elettrica pel movimento del liquido cambia, e cambia anche per la sua direzione, i due tratti cd e cb

1) Ann. der Phy. und Chim. Vol. 156, pag. 251 e seg.

non saranno attraversati da correnti della stessa intensità come quando il liquido è fermo, e il galvanometro dovrà dare una deviazione di cui si potrà determinare la direzione.

Questo metodo adoperato da Edlund era alquanto imperfetto, perchè non poteva eliminare la polarizzazione dei dischi d'oro, avente grandissima influenza sopra i risultati.

Oltre a questo però, Edlund adoperò anche un metodo di controllo, fondato sopra l'uso delle correnti alternate. I risultati per tal modo ottenuti, lo portarono a concludere, che *« la resistenza galvanica diminuisce quando conduttore e corrente si muovono nella stessa direzione, ed è invece ingrandita se le direzioni sono contrarie »*.

Vedremo in seguito, come e in qual misura questa conclusione rimanga verificata.

Descrizione dell'apparecchio e del metodo di misura.

Nell'estendere queste ricerche, ho pure avuto in mira di adoperare un metodo di misura, che si sottraesse ai dubbi che suscita il metodo seguito da Edlund.

Perciò ho scelto un metodo elettrometrico: esso è fondato sull'impiego combinato dagli elettrodi impolarizzabili e dell'elettrometro capillare.

La disposizione, che io gli ho dato, lo rendono molto comodo per la ricerca presente. L'ho portato inoltre ad un alto grado di precisione, sia per la sensibilità grandissima degli strumenti che ho adoperato, sia perchè gli elettrodi che stabiliscono le comunicazioni con i morsetti elettrometrici, non essendo attraversati da corrente, si possono tenere molto più facilmente esenti da polarizzazione.

Apparecchio. — L'apparecchio costruito per le presenti ricerche consta di un tubo A B di forma cilindrica, lungo poco più di un metro e della sezione di 1 cm.², (fig. 2), il quale porta saldati perpendicolarmente al suo asse tre tubi *c*, *e*, *d*; di cui quello di mezzo *c* riceve il termometro *t*, e gli estremi *c* e *d* ricevono gli elettrodi impolarizzabili Z Z'.

Questi elettrodi comunicano con un commutatore a mercurio M, dal quale partono due fili, di cui uno va all'elettro-

metro capillare E, e l'altro ad un estremo m della cassetta di resistenza R: dall'altro estremo g parte pure un filo che va all'elettrometro.

Fig. 2.

Il tubo A B è poi unito per mezzo di tappi forati ai due palloni p, p' ; questi sono chiusi ai due colli laterali da tappi, i quali portano i due elettrodi impolarizzabili $n n'$, destinati a porre il liquido in circuito colla pila P, la cassetta di resistenza F, ed un galvanometro di Desprez D'Ansoval G, posto in derivazione sul suo shunt. Questo circuito si può aprire o chiudere mediante il commutatore C.

Si può pure, per mezzo dell'interruttore I, chiudere la pila P' sulle due cassette di resistenza R, R' eguali fra loro.

Per far scorrere il liquido nell'apparecchio, lo faccio discendere da una bottiglia di Mariotte, la quale è unita ad un sistema di tubi, che mi permettono di cambiare a volontà la sua direzione.

Questo sistema è molto facile ad immaginarsi: un tubo di vetro q fatto a T, (fig. 3), unito a quello H che viene dalla

bottiglia, ne porta altri due identici d, d' , le cui estremità superiori sono congiunte ai tubi l, S , i quali passando pei colli inferiori dei palloni, sono destinati a portare il liquido nei tubi A, B . Le estremità inferiori invece, reggono due tubetti affilati per l'efflusso del liquido.

Questi tubi di vetro sono poi tutti uniti fra loro, mediante i tubi di gomma b, b' ed f, f' , i quali, lasciati aperti, o chiusi convenientemente con opportuni morsetti, permettono di mandare il liquido in una direzione o nell'altra.

Fig. 3.

Gli elettrodi adoperati in questo apparecchio sono fatti secondo il sistema di Paalzow ¹⁾, che è quello seguito da quasi tutti gli sperimentatori.

Quelli Z, Z' che fanno capo ai tubi c, d , sono costruiti nel modo seguente: una bottiglia di vetro a due colli, contenente una soluzione satura di solfato di zinco, porta nel collo medio, adattato per mezzo di un tappo di sughero, una specie di sifone, il quale all'estremità va a finire in punta capillare.

Per l'altro collo della bottiglia passa invece una lastra di zinco puro accuratamente amalgamato, sostenuta da un tappo, reso isolante mediante uno strato di paraffina.

Questi elettrodi sorretti da lastre d'ebanite ben pulite ed asciutte, sono posti sopra il sostegno dell'apparecchio, e vanno a pescare colle loro punte capillari nel liquido del tubo A, B .

Gli altri due elettrodi n, n' posti nei colli dei palloni sono invece senza sifone. Essi constano di un tubo di vetro V , (fig. 4) chiuso con pergamena vegetale ad una estremità, e ripieno anch'esso di soluzione satura di solfato di zinco: in questa solu-

1) Pogg. Ann. vol. 136, pag. 489, 1869.

zione sta immersa una lastra di zinco ben amalgata, la quale viene sostenuta da un tappo di gomma che chiude l'altra estremità.

Modo di eseguire la misura. — Per potere con questo apparecchio misurare le resistenze del liquido, facciamo la manovra seguente:

Chiudiamo dapprima, mediante il commutatore *C* il circuito della pila *P*: allora si verrà a stabilire fra i punti *H* e *K*, una differenza di potenziale, che ci sarà segnata dall'elettrometro con uno spostamento del menisco nella punta capillare.

Chiudiamo poi anche il circuito della pila *P'*, mediante l'interruttore *I*, avendo cura di tener chiuse tutte le chiavi della cassetta *R* ed aperte quelle della *R'*; allora la resistenza compresa fra i punti *g* ed *m* della cassetta *R* è nulla, e la differenza di potenziale che si stabilisce fra questi punti è pure nulla.

Trasportiamo ora una chiave dalla cassetta *R* al corrispondente posto della cassetta *R'*; l'intensità della corrente che passa nel circuito rimane la stessa, perchè la resistenza non cambia, ma intanto fra i punti *g* ed *m* si otterrà una differenza di potenziale proporzionale alla resistenza introdotta.

Disponendo allora le comunicazioni in modo, che questa differenza di potenziale agisca sull'elettrometro in senso inverso a quello dei punti *H* e *K*, trasportiamo dalla cassetta *R* alla *R'* tante chiavi, finchè il menisco elettrometrico sia ritornato allo zero, e leggiamo su una delle cassette i numeri rappresentanti la resistenza introdotta.

Siccome per riconoscere se vi ha variazione di resistenza per effetto del movimento del liquido, non c'è bisogno di conoscere le resistenze in valore assoluto, ma soltanto dei numeri a loro proporzionali, colla manovra precedente avremo raggiunto lo scopo; perchè i numeri letti nella cassetta saranno appunto proporzionali alle varie resistenze che può presentare il liquido.

Fig. 4.

Infatti, quando l'elettrometro sta fermo sullo zero, vuol dire che la differenza di potenziale esistente fra i punti H e K è uguale a quella che si stabilisce fra i punti g ed m .

Chiamiamo e questa differenza di potenziale quando il liquido è fermo. Essa ci verrà data, per la legge di Ohm, da:

$$e = i r = i_1 r_1$$

se con i, i_1, r, r_1 , indichiamo l'intensità della corrente nei due circuiti, la resistenza del tratto H, K e quella inserita nella cassetta R.

Facciamo ora invece muovere il liquido in un dato senso, avendo cura di mantenere sempre costanti le intensità i ed i_1 : se la resistenza cambia, la differenza di potenziale fra i punti H, K cambierà anch'essa, e il menisco elettrometrico si allontanerà dallo zero. Per farlo ritornare al punto di prima bisognerà introdurre nella cassetta R un'altra resistenza r_2 .

Allora si avrà analogamente per la differenza di potenziale fra i punti H, K.

$$e' = i r' = i_1 r_2.$$

Dividendo membro a membro queste due equazioni si ha:

$$\frac{e}{e'} = \frac{r}{r'} = \frac{r_1}{r_2}$$

Analogamente facendo andare il liquido nell'altro senso si può ottenere:

$$\frac{e}{e''} = \frac{r}{r''} = \frac{r_1}{r_3}.$$

Basterà dunque leggere i numeri di compensazione sulla cassetta R, e fare convenientemente i rapporti fra di loro, per poter stabilire se la resistenza del liquido pel movimento cambia, e come cambia relativamente al senso del suo movimento.

Cause d'errore e loro eliminazione.

Onde essere sicuri, che i numeri così trovati possano dirci realmente se il fenomeno della variazione di resistenza avviene,

bisogna eliminare tutte le cause di errore, che possono avere influenza sopra i risultati.

Polarizzazione. — La principale di queste cause, trascurata, come ho detto, nel lavoro di Edlund, è la polarizzazione degli elettrodi. — Per eliminarla il più possibile ho messa ogni cura nella costruzione degli elettrodi medesimi.

Per quelli a sifone Z e Z' ho fatto in modo, che fra la soluzione di solfato di zinco, che era di una grandissima purezza, e i tappi di sughero posti nei colli della bottiglia, restasse uno strato d'aria, perchè la soluzione non avesse ad appropriarsi le impurità che eventualmente poteva contenere il sughero: inoltre ho avuto cura che il sifone, che va a pescare nel liquido del tubo A B, terminasse in punta quanto più possibile capillare, affinchè la soluzione di solfato di zinco contenuta nel sifone, si mescolasse al liquido del tubo soltanto in quantità trascurabili.

Quanto agli elettrodi $n n'$, posti nei colli dei palloni p, p' ho avvolto in doppio la membrana vegetale che li ricopre, affinchè la soluzione di zinco si mescolasse meno col liquido in istudio.

Mediante queste precauzioni, durante le esperienze non ho quasi mai avuto alcun cenno di polarizzazione: quando questa si presentava, levavo tutti gli elettrodi e dopo averli puliti, li amalgamavo accuratamente.

Differenza di potenziale dovuta al movimento del liquido. — Una seconda causa di errore può consistere nella differenza di potenziale, che si può stabilire fra i due elettrodi, pel movimento del liquido.

Per poterne tener conto con precisione l'ho misurata direttamente: perciò, subito dopo compensata la differenza di potenziale esistente fra i punti H e K per effetto della corrente elettrica, quando il liquido si muoveva in un dato senso; interrompevo la corrente, e, seguitando a fare andare il liquido, compensavo la nuova differenza di potenziale a cui si portavano i due elettrodi H e K. Ho potuto constatare per tal modo che l'influenza del movimento del liquido era piccolissima, perchè i numeri così trovati erano quasi sempre eguali a quelli rappresentanti la differenza di potenziale fra i punti H e K a circuito aperto, quando il liquido era fermo.

Temperatura. — Terza causa d'errore abbastanza importante, era la variazione di resistenza che poteva subire il liquido, per effetto della temperatura. Siccome, per poter calcolare questa variazione non esiste una legge sicura; onde evitare questo errore, immersi il bulbo di un termometro sensibilissimo t , diviso in decimi di grado, nel liquido da studiare. La lettura delle temperature veniva fatta per mezzo di un cannocchiale, che mi permetteva di calcolare facilmente fino i centesimi di grado.

Scartai fra le esperienze fatte tutte quelle serie ¹⁾, durante le quali la temperatura mi era variata più di $\frac{1}{20}$ di grado. — In generale, durante esperienze fra loro comparabili, la temperatura variava di pochissimo.

Isolamento. — Una delle cause, che più di ogni altra poteva in questo lavoro alterare i risultati, era la mancanza di isolamento negli apparecchi adoperati. Onde riparare a questo inconveniente, ho messi accuratamente tutti gli apparecchi sopra pezzi di ebanite, per evitare ogni comunicazione col suolo. Ho poi fatto in modo, che i tubi di vetro i quali portavano il liquido nei palloni, si appoggiassero a sostegni in punti isolati per mezzo di strisce di caucciù.

È assolutamente necessario questo buon isolamento, perchè l'elettrometro capillare è sensibilissimo ad ogni minima dispersione.

Elettrolisi ed evaporazione. — Una causa d'errore, che, *a priori*, si poteva senz'altro trascurare, è la variazione di resistenza che si poteva produrre per effetto dell'elettrolisi e dell'evaporazione della soluzione salina.

Io però volli persuadermene mediante esperienze preliminari. Perciò feci scorrere il liquido parecchie volte nell'apparecchio, e sempre ne determinai con precisione la densità, ma non trovai mai per tal modo nessuna variazione che fosse sensibile al metodo del picnometro, da me adoperato.

Quindi ritenni trascurabile questa causa d'errore.

Velocità del liquido. — Anche la diversa velocità che poteva avere il liquido muovendosi in un senso o nell'altro, poteva alterare i risultati.

1) Intendo qui per *serie*, l'unione di tre esperienze consecutive.

Perchè questo non avvenisse, ho fatto scendere il liquido, come ho già detto, sotto pressione costante mediante la bottiglia di Mariotte. Per tal ragione feci pure in modo che i tubi di efflusso fossero di egual sezione: affilavo perciò alla lampada un tubo di vetro e lo tagliavo secondo una sezione perpendicolare al suo asse.

Misurata la quantità di liquido che questi tubi lasciavano sgorgare in un dato tempo, che mi veniva segnato da un cronometro, essa fu trovata perfettamente costante ed eguale tanto per un tubo quanto per l'altro.

Altezza del liquido nei palloni. — Per fare in modo, che non mi potesse cambiare l'altezza del liquido nei palloni p, p' , affinchè il conduttore liquido si trovasse in ogni caso nelle identiche condizioni, ho avuto cura di fare arrivare i tubi l, S fin quasi alle estremità superiori dei palloni, e di tenerli sempre totalmente immersi nel liquido stesso. Così ottenni il vantaggio di avere uno spazio non troppo grande, in cui potessero accumularsi quelle quantità d'aria, che potevano eventualmente venire trasportate dal liquido, in modo, che se per poco cresceva il suo livello in uno dei palloni, aumentasse di tanto la forza elastica dell'aria rinchiusa, da far equilibrio alla pressione del liquido proveniente dalla bottiglia.

Pile. — Un'ultima causa d'errore poteva essere prodotta dalle pile P e P' se in qualche modo si fosse alterata la loro f. e. m.

A questo inconveniente ho riparato costruendo tanto per la pila P che per la P' , delle coppie campioni Daniell, fatte secondo il sistema di Raoult.

Come si sa, esse constano di due vasi, contenenti l'uno una soluzione satura e pura di solfato di rame, con immersa una lastra di rame, e contenente l'altro una soluzione pura di solfato di zinco della densità di 1,04 a 15° C., con immersa una lastra di zinco. Questi due vasi sono poi uniti fra loro mediante un sifone, ripieno anch'esso della soluzione di solfato di zinco.

Le pile venivano riempite di tratto in tratto coi liquidi freschi.

Risultati delle esperienze.

Le esperienze vennero eseguite sopra cinque soluzioni fatte con acqua distillata: due, l'una di solfato di zinco all'1 %, e l'altra di solfato di rame al 5 %, che presentano, secondo i risultati di Hittorff, per effetto dell'elettrolisi una maggior concentrazione al polo positivo, una terza di solfato di potassio all'8 %, che non presenta alcuna differenza di concentrazione, e due, l'una di nitrato di potassio al 10 %, e l'altra di clorato di potassio al 4 %, che presentano una maggior concentrazione al polo negativo.

L'ordine delle misure era il seguente: facendo passare nel liquido la corrente elettrica sempre da destra a sinistra, compensavo prima la differenza di potenziale esistente fra i punti H e K, quando il liquido era fermo, poi quando andava nello stesso senso della corrente elettrica e infine quando scorreva in senso inverso. Indi invertivo la direzione della corrente elettrica e rifacevo le tre stesse determinazioni; cioè compensavo la differenza di potenziale degli elettrodi H e K quando il liquido era fermo, quando era concordante colla direzione della corrente elettrica e quando infine era discordante.

Ogni volta però, subito dopo fatta la misura, toglievo la corrente elettrica mediante il commutatore C che si vede nella fig. 2, e compensavo la differenza di potenziale esistente fra i punti H e K a circuito aperto: in tal modo, quando il liquido era fermo, potevo calcolare l'influenza che aveva sui risultati la differenza di potenziale esistente fra i punti H e K, e quando invece scorreva, potevo calcolare, oltre a questa anche l'influenza, che aveva il movimento del liquido. Ad ogni misura della resistenza, leggevo pure, mediante il cannocchiale, la temperatura a cui si trovava il liquido.

Ottenevo per tal modo delle tavole come questa, dove t indica la temperatura in gradi centigradi, $\dot{c}$, c vuol dire circuito chiuso, e a circuito aperto.

Soluzione di solfato di zinco all' 1% in peso.

CORRENTE ELETTRICA DA DESTRA A SINISTRA								
Liquido fermo			Correnti concordanti			Correnti discordanti		
<i>t</i>	Numeri di compens.		<i>t</i>	Numeri di compens.		<i>t</i>	Numeri di compens.	
	<i>c. c.</i>	<i>c. a.</i>		<i>c. c.</i>	<i>c. a.</i>		<i>c. c.</i>	<i>c. a.</i>
14,27	207,4	2	14,25	207,5	3	14,27	234	2
14,35	204,7	0	14,35	201,7	1	14,40	243,4	0
14,50	206	0	14,50	201,2	0	14,50	238,5	0
14,53	206	2	14,53	205,7	0	14,55	238	2
14,70	203,2	0	14,72	208,4	0	14,73	237	1

CORRENTE ELETTRICA DA SINISTRA A DESTRA								
Liquido fermo			Correnti concordanti			Correnti discordanti		
<i>t</i>	Numeri di compens.		<i>t</i>	Numeri di compens.		<i>t</i>	Numeri di compens.	
	<i>c. c.</i>	<i>c. a.</i>		<i>c. c.</i>	<i>c. a.</i>		<i>c. c.</i>	<i>c. a.</i>
14,27	205	0	14,30	204	2	14,30	242,5	3
14,40	209	3	14,40	204,4	3	14,40	247,1	3
14,50	203,8	0	14,52	201	0	14,52	239	0
14,56	205	0	14,57	200,5	0	14,58	238	1
14,73	209,9	0	14,74	202,4	0	14,75	236,2	0

I numeri, che danno la resistenza necessaria per compensare la differenza di potenziale a circuito aperto, si devono, come si capisce, aggiungere o sottrarre a quelli trovati prima, a seconda del segno del potenziale a cui si portavano i due elettrodi.

Tranne rarissimi casi, la differenza di potenziale così misurata, era piccolissima.

Avendo veduto, come del resto era naturale, che i numeri trovati pel caso che le correnti elettrica e liquida concordassero, sia in un senso che nell' altro, erano press' a poco eguali, e così pure erano quasi eguali quelli trovati pel caso, che le due correnti discordassero, sia in un senso che nell' altro;

ho preso le medie di questi numeri, come pure ho fatto la media per quelli trovati, quando il liquido era fermo.

Ottenni così delle tavole come questa, che è ricavata dalla precedente.

NUMERI DI COMPENSAZIONE		
Liquido fermo	Correnti concordanti	Correnti discordanti
205,2	203,7	235,7
205,3	200,9	243,7
204,9	201,1	238,7
204,5	201,1	236,5
203	202	236,6
medie 204,58	201,84	238,24

Ciò fatto, per vedere se la resistenza del liquido, pel solo fatto del movimento cambiava, feci i rapporti $\frac{r}{r'}$, fra la resistenza del liquido, quando esso era fermo, e quando concordava colla direzione della corrente elettrica; e quello $\frac{r}{r''}$ quando era fermo e quando discordava colla direzione della corrente elettrica.

La velocità data al liquido in queste ricerche fu sempre di m. 6,66 al minuto per tutte le soluzioni.

Ottenni in tal modo, per le varie soluzioni, le tavole seguenti, in cui ad ogni linea corrisponde una serie, simile a quella a cui spetta la tabella precedente.

Soluzione di solfato di zinco all' 1 %, in peso.

NUMERI DI COMPENSAZIONE			$\frac{r}{r'}$	$\frac{r}{r''}$
Liquido fermo	Correnti Concord.	Correnti Discord.		
204,58	201,84	238,24	1,0135	0,8586
206,32	200,00	236,66	1,0311	0,8717
206,24	201,60	239,42	1,0230	0,8613
205,30	200,72	238,90	1,0228	0,8851
208,65	201,56	223,35	1,0351	0,9341
med. 206,21	201,14	235,31	1,02510	0,87616

Da questa tavola risulta, che il rapporto $\frac{\rho^*}{\rho'}$ è maggiore dell'unità, e che il rapporto $\frac{\rho^*}{\rho''}$ è invece minore, e si scosta dall'unità più del rapporto $\frac{\rho^*}{\rho'}$. Si può quindi dire, che la soluzione di solfato di zinco diminuisce di resistenza, quando si muove nello stesso senso della corrente elettrica, ed aumenta invece quando si muove in senso contrario; e che inoltre, l'aumento subito in questo ultimo caso, avviene in maggiori proporzioni che la diminuzione.

Soluzione di solfato di rame al 5 % in peso.

NUMERI DI COMPENSAZIONE			$\frac{\rho^*}{\rho'}$	$\frac{\rho^*}{\rho''}$
Liquido fermo	Correnti concord.	Correnti discord.		
754,17	748,25	769,38	1,0079	0,9802
754,85	749,12	767,24	1,0076	0,9851
753,44	749,23	768,63	1,0056	0,9802
755,76	747,68	770,59	1,0108	0,9807
752,20	748,52	771,80	1,0049	0,9751
med. 754,08	748,56	769,42	1,00736	0,98026

Questa tavola porta agli stessi risultati di quella antecedente, soltanto ci dice, che le variazioni di resistenza del solfato di rame sono minori di quelle del solfato di zinco.

Soluzione di solfato di potassio all'8 % in peso.

NUMERI DI COMPENSAZIONE			$\frac{\rho^*}{\rho'}$	$\frac{\rho^*}{\rho''}$
Liquido fermo	Correnti concord.	Correnti discord.		
261,27	261,58	261,80	0,9988	0,9979
263,34	263,15	263,74	1,0007	0,9984
264,10	263,95	263,98	1,0005	1,0004
262,18	262,76	262,45	0,9977	0,9989
263,75	263,80	263,47	0,9998	1,0010
med. 262,93	263,04	263,08	0,99950	0,99932

Siccome i rapporti $\frac{r}{r'}$ ed $\frac{r}{r''}$ differiscono pochissimo fra di loro e dall'unità, questa tavola porta a concludere, che, con tutta probabilità, la soluzione di solfato di potassio non subisce una variazione sensibile di resistenza, sia che si muova nel senso della corrente elettrica, sia che si muova in senso contrario.

Soluzione di nitrato di potassio al 10 % in peso.

NUMERI DI COMPENSAZIONE			$\frac{r}{r'}$	$\frac{r}{r''}$
Liquido fermo	Correnti concord.	Correnti discord.		
179,20	182,75	177,54	0,9805	1,0093
181,15	185,35	180,95	0,9773	1,0011
178,47	182,10	176,20	0,9800	1,0128
179,93	182,56	176,98	0,9855	1,0166
178,66	181,92	177,19	0,9820	1,0082
med. 179,48	182,63	177,77	0,98106	1,00960

Dai risultati di questa tavola si vede, che il rapporto $\frac{r}{r'}$ è minore dell'unità, e che il rapporto $\frac{r}{r''}$ è maggiore e si scosta dall'unità meno del rapporto $\frac{r}{r'}$. La soluzione quindi di nitrato di potassio aumenta di resistenza, quando si muove nello stesso senso della corrente elettrica, e diminuisce quando si muove in senso contrario, ma l'aumento subito nel primo caso si mostra maggiore della diminuzione, che avviene nel secondo.

Soluzione di clorato di potassio al 4 % in peso.

NUMERI DI COMPENSAZIONE			$\frac{r}{r'}$	$\frac{r}{r''}$
Liquido fermo	Correnti concord.	Correnti discord.		
542,50	553,28	537,24	0,9805	1,0097
540,97	552,10	534,85	0,9796	1,0114
538,84	550,95	532,27	0,9780	1,0123
540,36	552,42	533,70	0,9781	1,0124
541,18	553,20	535,65	0,9782	1,0103
med. 540,77	552,39	534,74	0,97888	1,01122

Questa tavola infine porta alle stesse conclusioni di quella precedente; colla differenza però, che la soluzione di clorato di potassio subisce, per effetto del movimento del liquido, variazioni maggiori che il nitrato di potassio.

Conclusioni.

Riassumendo i risultati delle tavole precedenti, si può affermare, che, pel solo fatto del movimento, in generale i liquidi cambiano, benchè in piccolo grado, realmente di resistenza.

E più precisamente:

Nelle soluzioni saline, in cui per effetto dell'elettrolisi si produce una maggiore concentrazione al polo positivo, la resistenza aumenta quando il liquido si muove in senso contrario alla corrente elettrica, e diminuisce invece, quando il liquido si muove nello stesso senso della corrente, ma l'aumento subito è maggiore della diminuzione.

Nelle soluzioni saline invece, in cui per effetto dell'elettrolisi, si produce una maggior concentrazione al polo negativo, la resistenza diminuisce, quando il liquido si muove in senso contrario alla corrente elettrica, ed aumenta invece quando il liquido si muove nello stesso senso. Anche in questo caso però l'aumento subito è maggiore della diminuzione.

Nelle soluzioni infine, in cui per effetto dell'elettrolisi, non si produce alcuna differenza di concentrazione ai due elettrodi, la resistenza non subisce alcuna sensibile variazione.

Come si vede, questi risultati non concordano completamente con nessuna delle due ipotesi, di cui ho fatto parola in principio.

Infatti dall'ipotesi di Hittorff si deduce, che le soluzioni saline per effetto del movimento, non devono cambiare di resistenza; e invece questo cambiamento in generale avviene realmente.

Dall'ipotesi di Arrhenius poi si può dedurre, che le soluzioni saline, le quali per effetto dell'elettrolisi, presentano una concentrazione differente ai due elettrodi, abbiano a subire per effetto di un movimento del liquido delle variazioni

di resistenza ; ma allora le variazioni dovrebbero essere della stessa grandezza, sia che il liquido si muova in un senso, sia che si muova in senso contrario: mentre dalle mie esperienze risulterebbe, che l' aumento di resistenza subite da esse in un senso è sempre maggiore della diminuzione prodottasi nell' altro.

Ad ogni modo si può dire, che i risultati delle presenti esperienze sono molto più favorevoli all' ipotesi di Arrhenius che all' ipotesi di Hittorff, perchè, mentre quest' ultima non potrebbe dar ragione neppure del fatto fondamentale osservato, quella di Arrhenius invece si presta a spiegare, non solo la variazione della resistenza, ma anche il fatto, che la variazione stessa succeda in sensi diversi pei due gruppi di soluzioni, che presentano l' elettrolisi anormale.

Le suesposte conclusioni infine, se servono in parte a dar ragione dei risultati ottenuti da Edlund, ci dimostrano anche come le sue ricerche, che possono veramente riguardarsi soltanto come *qualitative*, siano incomplete e indeterminate.

Ciò del resto era in parte prevedibile, avendo egli fatte le sue ricerche su acqua distillata, su acqua di città, e su una mescolanza di acqua ed alcool, ossia sopra liquidi di cui difficilmente si poteva sapere quali sali contenessero e in quali quantità.

Dall' Istituto di Fisica. Pisa, Marzo 1897.