**SUL COMPORTAMENTO DELLA POLARIZZAZIONE NEGLI ELETTROLITI A PARTIRE
DALLA PRESSIONE ORDINARIA FINO A PRESSIONI DI CIRCA MILLE ATMOSFERE.**

Ricerche sperimentali del Dott. R. FEDERICO ¹⁾.

Parte prima.

1. Molti sperimentatori già da tempo hanno studiato il fenomeno della polarizzazione elettrolitica, occupandosi specialmente di misurare il massimo della f. e. m. di polarizzazione, e variando la natura degli elettrodi, l'elettrolito, la sua concentrazione, l'intensità della corrente e altri elementi che concorrono nel fenomeno.

Per lo scopo del mio lavoro è bene riassumere brevemente i principali risultati che sono stati fin' ora ottenuti sull'argomento.

I primi esperimenti quantitativi li troviamo fatti dal Lenz ²⁾ e dal Poggendorff ³⁾, i quali pervennero a dimostrare la dipendenza della polarizzazione dall'intensità della corrente polarizzante, e precisamente trovarono che la polarizzazione cresce coll'aumentare dell'intensità della corrente polarizzante. Il Lenz stesso poi trovò che la polarizzazione dipende dalla superficie degli elettrodi, crescendo fino ad un massimo col diminuire di questa.

La dipendenza della polarizzazione dall'intensità della corrente, è espressa — secondo Poggendorff — dalla formula :

$$p = (A - B e - \alpha I) D$$

dove p è la f. e. m. di polarizzazione, D la f. e. m. di un elemento Daniell (rame, solfato di rame, soluzione di sale da cucina, zinco amalgamato), I è l'intensità della corrente, A una costante uguale in media a 2,56, B varia fra 0,24 e 0,49 ed α fra 2,01 e 31,85. In tal modo la polarizzazione cresce da un

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

²⁾ Pogg. Ann. 59, 200, 407, 1843.

³⁾ Pogg. Ann. 61, 614, 1844.

determinato valore $(A - B)D$ fino ad un massimo, seguendo la legge di una curva logaritmica.

Altri sperimentatori si sono limitati a determinare la f. e. m. massima di polarizzazione di elettrodi di platino in acido solforico diluito, con un determinato valore dell'intensità della corrente polarizzante.

Raccogliendo in un quadro i loro risultati, si ha per tale massimo di polarizzazione con lastre di platino in acido solforico diluito:

Secondo	f. e. m. di polarizzazione
Weatsthone ¹⁾	2,33
Buff	2,56
Svanberg	2,31
Poggendorff	2,33
Gauguin	1,97
Raoult	2,09

dove si è presa per unità di f. e. m. quella di un elemento Daniell.

Vi hanno sperimentatori tuttavia che ottennero dei valori più grandi. Così Buff ²⁾ per il massimo di polarizzazione di due fili di platino molto sottili dà:

$$p = 3,31 D$$

dove D è la f. e. m. di un elemento Daniell.

La polarizzazione varia con la natura degli elettrodi e con quella dell'elettrolito, come risulta dalle esperienze di Svanberg, Poggendorff, Wild, Raoult, Buff, Tait ed altri ³⁾.

1) Weatsthone, Phil. Trans. 2, 315, 1843 — Pogg. Ann. 62, 521, 1844; Buff, Pogg. Ann. 73, 590, 1848; Svanberg, Pogg. Ann. 73, 301, 1848; Poggendorff, Pogg. Ann. 70, 179, 1847; Gauguin, Compt. Rend. 65, 462, 1867; Raoult, Ann. de Chem. et de Phys. (4), 2, 865, 1864.

2) Pogg. Ann. 130, p. 342, 1863.

3) Svanberg, Pogg. Ann. 73, 304, 1844; Poggendorff, Pogg. Ann. 61, 619, 1844; Wild, Zürcher Vierteljahrsschrift 2, p. 213, 1857; Raoult, Ann. de Chim. et Phys. (4), 2, p. 265-368, 1864; Buff, Pogg. Ann. 130, 342, 1867; Tait, Phil. Magaz. (4), 38, 243, 1869.

Di più la polarizzazione è diversa per varie concentrazioni dell'elettrolito. Lenz ¹⁾, V. R. Koch e Wüllner ²⁾ hanno dimostrato che la polarizzazione cresce con la concentrazione.

2. Influenza sulla polarizzazione hanno anche la pressione e la temperatura. Facendo diminuire la pressione in un voltmetro polarizzato, ha una leggerissima diminuzione il valore del massimo della f. e. m. di polarizzazione ³⁾. A pressioni superiori all'ordinaria sono state fatte ben poche esperienze.

Abbiamo uno studio di Cailletet e Collardeau ⁴⁾, e questo propriamente non riguarda il valore assoluto della polarizzazione, ma solo l'andamento della scarica di un voltmetro polarizzato alle varie pressioni. Essi si servirono, come elettrodi, di pezzetti di spugna di platino chiusi in piccoli sacchetti di seta; l'elettrolito era acido solforico diluito a $\frac{1}{10}$. Sperimentarono sino alla pressione di 600 atm.

La durata della corrente di scarica alla pressione ordinaria era di circa 15"; la f. e. m. iniziale di 1,8 volta. Aumentando la pressione, l'andamento della scarica si modificava poco a poco, comprendendo tre periodi:

1° Un periodo di caduta rapida, seguito da un leggero aumento, dell'intensità di corrente.

2° Un periodo di intensità costante. Il valore di tale intensità aumentava un po' colla pressione. Durante tale periodo la f. e. m. del voltmetro era vicina a 1 volta.

3° Infine un nuovo periodo di caduta meno rapida del primo.

Il rendimento dell'apparecchio, cioè il rapporto della quantità d'elettricità restituita nella scarica a quella fornita durante la carica, era del 95 al 98 per cento.

B. Piesch ⁵⁾, studiando l'andamento della resistenza elettrica delle soluzioni acquose a varie pressioni trovò anche i valori della f. e. m. di polarizzazione. Le pressioni, esercitate

1) Pogg. Ann. 59, p. 203, 407, 1843.

2) Wied. Ann. 45, 476, 1892.

3) Crova, Ann. de Chim. et de Phys. (3), 68, 435, 1863.

4) Comp. Rend. 119, p. 830, 1894.

5) Sitzung d. Kais. Ak. d. Wiss. in Wien. B. 103, 2, p. 784, 1894.

da un torchio, venivano misurate con il manometro metallico annesso. La temperatura era quella dell'ambiente. Le osservazioni erano eseguite prima facendo aumentare la pressione, e poi in senso inverso. Riporto qui alcuni dei suoi risultati; la f. e. m. di polarizzazione è indicata con p .

Soluzione di acido solforico.

1.

Pressioni	p osservata	p media	$\frac{dp}{\pi}$
0	2,11	2,12	0,00012 0,00000
250	2,16	2,15	
500	2,13	2,15	
500	2,17	—	
250	2,14	—	
0	2,13	—	

$\frac{dp}{\pi}$ è il rapporto fra la variazione della polarizzazione e la pressione corrispondente.

2.

π	p osservata	p media	$\frac{dp}{\pi}$
0	1,86	1,80	0,00012 0,00000
250	1,83	1,83	
500	1,83	1,83	
500	1,83	—	
250	1,84	—	
0	1,74	—	

Soluzione di solfato di rame.

π	p osservata	p media	$\frac{dp}{\pi}$
0	1,53	1,56	0,00024 0,00012
250	1,62	1,62	
500	1,66	1,65	
500	1,65	—	
250	1,62	—	
0	1,60	—	

Soluzione di acido nitrico.

π	p osservata	p media	$\frac{d p}{\pi}$
0	2,01	1,97	0,00056
250	2,17	2,11	
500	2,01	2,06	0,00020
500	2,11	—	
250	2,05	—	—
0	1,93	—	

Soluzione di acido cloridrico.

π	p osservata	p media
0	1,46	—
250	1,45	—
500	1,40	—
500	1,38	—
0	1,48	—

Ma questi, e gli altri risultati presentano grandi dubbi per riguardo alla loro esattezza.

Già alcuni fisici, fra cui Kogoytski e Tamman ¹⁾, hanno riscontrati erronei i valori che il Piesch dà per la resistenza elettrica, e tali v'è da dubitare siano pure quelli della polarizzazione. E per convincersi di ciò basta uno sguardo ai numeri che ho riportato. Ad una stessa pressione si hanno per p due valori diversi, a secondo che l'osservazione è stata fatta a pressione crescente o a pressione decrescente. La polarizzazione poi ora aumenta ora diminuisce con la pressione; presenta un andamento irregolare, con dei salti rilevanti e non leggere discrepanze. Il fatto probabilmente trova spiegazione in questo che il Piesch non avrà tenuto ben conto del riscaldamento dell'elettrolito per compressione, riscaldamento che maschera del tutto la variazione della polarizzazione con la pressione.

1) K. Kogoytski u. G. Tamman, Zeitsch. für Phys. Chem. 20, 1, 1896.

3. Infatti — secondo Poggendorff ¹⁾ — cresce la polarizzazione col diminuire della temperatura. Robinson ²⁾ trovò per lastre di platino in acido solforico diluito, alle varie temperature :

t	16°	57°5	94°
p	2,055	1,947	1,817;

dove per unità di f. e. m. è stata presa, al solito, quella di un elemento Daniell.

Anche De La Rive ³⁾, Beetz ⁴⁾, Schimdt ⁵⁾ e Crova ⁶⁾ hanno confermato tale cambiamento.

Secondo Beetz la f. e. m. di polarizzazione decresce proporzionalmente all'innalzamento di temperatura. Del resto basta una semplice esperienza di Poggendorff ⁷⁾ per mostrare come con l'aumento di temperatura diminuisca la f. e. m. massima di polarizzazione; egli fece passare attraverso un voltmetro, ad elettrodi di platino in acido solforico diluito, la corrente di un elemento Grove. A temperatura ordinaria aveva una debole scomposizione. Scaldando invece il voltmetro a 100° ottenne una forte scomposizione.

Si comprende quindi che la diminuzione della f. e. m. di polarizzazione, per effetto del riscaldamento dovuto alla compressione, possa annullare o anche superare il piccolo aumento dovuto al crescere della pressione.

4. Da questo breve cenno risulta, che, dipendendo il valore della polarizzazione da tutte le cause accennate, il problema generale che dovrebbe risolversi, sarebbe :

« Determinare la f. e. m. di polarizzazione prodotta dal passaggio di una determinata corrente, per un dato tempo, ad una data pressione, ad una determinata temperatura, per un noto elettrolito e con elettrodi dei quali si conosca la natura e la superficie ».

1) Pogg. Ann. 61, 620, 1844.

2) Transact. Frish. Acad. 21, 297, 1848.

3) Ann. de Chim. et de Phys. 39, 297, 1836.

4) Pogg. Ann. 79, 109, 1850.

5) Pogg. Ann. 107, 561, 1859.

6) Ann. de Chim. et de Phys. (3), 68, 433, 1863.

7) Pogg. Ann. 70, 198, 1847.

Per risolvere il problema enunciato occorre studiare separatamente l'andamento della polarizzazione quando vari solamente l'intensità della corrente polarizzante, o la temperatura, o solamente la pressione, o l'elettrolito, o la natura degli elettrodi. Sono tuttora scarsi i dati che si hanno per rispondere all'intera domanda. Importanti sono per altro i risultati del Bartoli ¹⁾. Questi si occupò del problema:

« Determinare la f. e. m. di polarizzazione generata dal passaggio di una determinata corrente, per un dato tempo, con elettrodi dei quali si conosca la natura e la superficie, e per un noto elettrolito ».

La risoluzione di tale problema egli la fa dipendere dagli altri due:

a) Determinare la f. e. m. di polarizzazione, generata dal passaggio di una corrente (la cui intensità $I = f(t)$ funzione del tempo, sia nota) per un dato elettrolito, con dati elettrodi, dopo un tempo così breve decorso dall'attacco della corrente polarizzante, che in tal tempo si possa trascurare la diminuzione della polarizzazione.

b) Determinare la legge con la quale diminuisce col tempo una nota f. e. m. di polarizzazione generata su dati elettrodi, per un dato elettrolito, da una data corrente che ha circolato in determinate condizioni.

Questo secondo problema è stato trattato assai bene dal Bernstein ²⁾. Già prima di lui si sapeva che la f. e. m. di polarizzazione decresce molto rapidamente dopo che siasi tolta la congiunzione degli elettrodi colla pila polarizzante. Beetz ³⁾ descrisse una curva prendendo come ascisse i tempi decorsi dopo aver aperto il circuito della pila primaria, e come ordinate le deviazioni osservate al galvanometro. La curva scende rapidamente verso l'asse delle ascisse. Dalle sue esperienze risulta come il diminuire della polarizzazione dell'elettrodo positivo (coperto di ossigeno) avvenga molto più rapidamente di quella dell'elettrodo negativo (coperto di idrogeno). Se-

1) R. Accad. dei Lincei s. 3, vol. 8, 6 Giugno 1880.

2) Pogg. Ann. 155, 177, 1875.

3) Pogg. Ann. 79, 106, 1850.

condo Parnell ¹⁾ diminuisce la polarizzazione, dopo 20 e 40 minuti: con lastre di rame in idrato potassico rispettivamente del 5 e 85 ‰; con lastre di rame in carbonato sodico rispettivamente del 12 e 17 ‰; con lastre di platino in acido solforico diluito rispettivamente del 30 e 43 ‰.

Ma misure più esatte sono certo quelle del Bernstein. Egli, per mezzo del suo *reotomo*, ha osservato il corso della polarizzazione a partire dal momento in cui si stacca la batteria polarizzante. Secondo le sue esperienze, la polarizzazione decresce rapidamente e continuamente dal momento dell'apertura della corrente della pila. Così, per es., se la f. e. m. di polarizzazione immediatamente dopo l'apertura è rappresentata dal numero 513, dopo 0,001898 secondi è 507, dopo 0,17082 sec. è 462.

Prendendo per ascisse i tempi decorsi dall'apertura della corrente polarizzante, e per ordinate i valori corrispondenti della f. e. m. di polarizzazione, si ottengono delle curve diverse per differenti forze elettromotrici polarizzanti, le quali mostrano come il decremento della polarizzazione p col tempo t è proporzionale, nei primi istanti, alla sua grandezza stessa. Cioè:

$$-\frac{dp}{dt} = \alpha p$$

ossia:

$$\log_{\text{nat}} \frac{p}{P} = \alpha t,$$

dove con P è indicato il valore della f. e. m. di polarizzazione per $t = 0$ (cioè all'istante stesso dell'apertura della corrente polarizzante), ed α è una costante.

Dunque secondo Bernstein, almeno per i primi istanti, la velocità con cui decresce la f. e. m. di polarizzazione segue la legge di una curva logaritmica.

5. Il Bartoli ²⁾ si rivolse specialmente al problema *a)* sopra enunciato. Egli per collegare la pila col voltmetro e questo

1) Phil. Magaz. (4), 39, 52, 1870.

2) Loc. cit.

con l'apparecchio di misura della f. e. m. di polarizzazione (un galvanometro), si servi di un interruttore Felici modificato leggermente da lui. Per mezzo di questo poteva far passare la corrente in un voltmetro per un tempo brevissimo ed esattamente determinato e variabile secondo le condizioni dell'esperienza.

Tale tempo in generale era di $\frac{1}{1000}$ di secondo, e altrettanto tempo decorreva dallo stacco della corrente polarizzatrice all'attacco del voltmetro col galvanometro. I risultati cui pervenne il Bartoli, sono i seguenti:

I. La f. e. m. di polarizzazione generata su dati elettrodi, con un dato elettrolito, è la stessa quando è la stessa la quantità d'elettricità che ha percorso il circuito polarizzante, purchè la durata della corrente polarizzante sia così breve che in questo tempo possa trascurarsi la diminuzione della polarizzazione.

II. La f. e. m. di polarizzazione cresce col crescere della quantità d'elettricità polarizzante. Ciò è espresso dalla formula:

$$(1) \quad P = A (1 - 10^{-\alpha q})$$

dove P è la f. e. m. di polarizzazione, q la quantità d'elettricità, A e α costanti.

III. Nella (1) α dipende dalla superficie s degli elettrodi, per uno stesso elettrolito e per elettrodi della stessa natura (inattaccabili). Per produrre una determinata f. e. m. di polarizzazione, occorre una quantità d'elettricità proporzionale alla superficie degli elettrodi.

IV. I valori delle costanti A e α (α è il prodotto di α per la superficie s , prodotto che si mantiene costante) sono indipendenti dalla forma degli elettrodi.

V. Per uno stesso elettrolito le costanti A ed α sono indipendenti dalla natura degli elettrodi. Esse conservano lo stesso valore anche per lastre di platino sottilissime, quali si possono ottenere colla platinatura di lastre da specchio.

VI. Per l'acqua e per soluzioni di acido solforico di debole concentrazione, è:

$$P = 2,00 \left(1 - 10^{-8,33 \frac{q}{s}} \right)$$

dove P è espressa in Daniell, s in mm. q., e q in milionesimi della quantità d' elettricità che decomponendo l' acqua rende libero un cm. cubo di gas tonante misurato nelle condizioni normali.

Quando l' acido solforico è concentrato, è:

$$P = 2,50 \left(1 - 10^{-6,64 \frac{q}{s}} \right).$$

Le formole e i risultati sono applicabili con molta approssimazione, tanto nel caso che il liquido alla pressione ordinaria contenga dell' aria in soluzione quanto nel caso che sia disareato. Per i liquidi studiati il prodotto $A \alpha$ è sensibilmente costante. Cioè, per essi la capacità elettrica riferita all' unità di superficie degli elettrodi, per le piccolissime f. e. m., è indipendente dalla natura dell' elettrolito.

VII. Allorchè un elettrolito è decomposto nei suoi elementi dal passaggio di una corrente elettrica, la f. e. m. dell' elettrodo positivo è uguale alla f. e. m. di quello negativo se entrambi hanno la stessa superficie.

VIII. Per elettrodi di superficie differenti la formula generale è

$$P = \frac{B}{2} \left(1 - 10^{-\beta \frac{q}{s}} \right) + \frac{B'}{2} \left(1 - 10^{-\beta' \frac{q}{s'}} \right)$$

dove B B' β β' sono costanti, s s' le superficie dei due elettrodi.

Questa formula risolve completamente il problema proposti dall' autore.

Il lavoro del Bartoli, quantunque assai pregevole e di grande importanza, soprattutto per il grado d' esattezza dei risultati, pure è da considerarsi incompleto. E ciò perchè in fondo il Bartoli misurava in diverse condizioni la f. e. m. di polarizzazione di elettrodi diversi in differenti elettroliti, *quando la corrente polarizzante passava solo per un tempo brevissimo*. In tale tempo il valore che raggiungeva la f. e. m. di polarizzazione era molto piccolo, e distante dal massimo. Non siamo quindi autorizzati a ritenere che le leggi enunciate dal Bartoli valgano anche per i valori della f. e. m. di polarizzazione vicini al massimo.

Siamo ad ogni modo lontani dall' avere nelle esperienze del Bartoli l' andamento della polarizzazione dal momento in cui

essa comincia finchè non abbia raggiunto il suo valore massimo. Infine il Bartoli per nulla toccò l'argomento della variazione della polarizzazione colla pressione, lasciando quindi ancora un campo molto vasto di ricerca, e lasciando molto lontana la risoluzione del problema generale e fondamentale della polarizzazione, cui abbiamo avanti accennato.

6. Dopo le esperienze del Bartoli, le ricerche fatte non portano che scarso contributo alla soluzione generale del problema. Tralasciando i lavori che non si connettono direttamente col mio tema, vanno citati i seguenti studi.

Richard ¹⁾ ha determinata la f. e. m. di polarizzazione di lastre di platino immerse in acido solforico diluito, servendosi di metodi differenti, e adoperando differenti intensità di corrente. Per lastre di piccola superficie ha trovato che la f. e. m. di polarizzazione è 2,5 Daniell, e si mantiene quasi costante per diverse intensità di corrente.

Fromme ²⁾ ha studiato l'influenza della grandezza degli elettrodi e della concentrazione dell'elettrolito sul valore massimo della f. e. m. di polarizzazione di elettrodi di platino in acido solforico. I risultati delle esperienze, riportate in curve, mostrano come questo massimo diminuisca coll'aumentare della superficie degli elettrodi, e questa diminuzione, dapprima rapida, divenga poi più lenta per elettrodi di grande superficie. Le variazioni al cambiare della concentrazione dell'elettrolito sono più irregolari, e le curve presentano diversi punti di massimo e minimo.

Poincaré ³⁾ ha osservato le variazioni della f. e. m. di polarizzazione con la temperatura. Per sperimentare entro limiti vasti di temperatura, ha scelto, come elettrolito, un sale fuso. La f. e. m. di polarizzazione degli elettrodi diminuisce con la temperatura, ed è nulla alla temperatura di decomposizione dell'elettrolito.

Houllevigne ⁴⁾ ha studiato la variazione della f. e. m. di polarizzazione di elettrodi di platino immersi in soluzioni di

1) Wied. Ann. 39, pp. 67 e 201, 1890.

2) Wied. Ann. 39, p. 187, 1890.

3) C. R. 110, p. 950, 1890.

4) Journ. de Phys. (3) I, p. 35, 1892.

solfato di rame, sotto l'azione di f. e. m. polarizzanti variabili da zero ai valori vicini a quello per cui comincia l'elettrolisi. A una determinata temperatura la f. e. m. cresce fino ad un massimo.

Infine Erben ¹⁾ ha studiato come varia la f. e. m. di polarizzazione di elettrodi di platino immersi in acido solforico, acido cloridrico, acido nitrico, a diverse concentrazioni, e per temperature variabili da -80° a $+100^{\circ}$. Ha determinato con le esperienze i coefficienti di temperatura relativi alla variazione della f. e. m. di polarizzazione. Questi coefficienti sono variabili coi diversi elettroliti, con differenti concentrazioni di essi, e colla grandezza degli elettrodi.

7. La precedente rivista mostra senz'altro la necessità di nuove ricerche. Col presente lavoro mi propongo di studiare:

1°) *come varia la f. e. m. di polarizzazione, col variare della pressione, quando si tengano costanti la temperatura, l'elettrolito, la natura e la superficie degli elettrodi, e l'intensità della corrente polarizzante;*

2°) *a ciascuna pressione a cui esperimento mi propongo di studiare l'andamento della polarizzazione da zero al massimo, ottenendo una curva rappresentativa del fenomeno.*

Metodo tenuto nelle ricerche.

Descrizione degli apparecchi.

8. Nelle presenti ricerche la f. e. m. di polarizzazione è sviluppata in un voltmetro convenientemente disposto per poterlo assoggettare a forti pressioni. Esso viene messo alternativamente in comunicazione con una pila polarizzante e con un elettrometro capillare, mediante un opportuno interruttore; ciò accade molte volte al secondo, in guisa che le indicazioni dell'elettrometro avvengano in modo continuo, e la durata dell'interruzione della corrente della pila polarizzante — durante il collegamento del voltmetro coll'elettrometro — sia tanto piccola, da potersi trascurare in quel tempo presumibilmente la diminuzione della polarizzazione.

1) Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien Kl. 15, p. 480, 1896.

Gli apparecchi necessari a tale scopo sono:

- a) Un interruttore che serva a collegare la pila polarizzante col voltmetro e questo coll'apparecchio di misura.
- b) La pila che fornisce la corrente polarizzante.
- c) Il voltmetro, racchiuso in un recipiente in cui possa esercitarsi compressione.
- d) La pompa premente e i manometri per la misura delle pressioni.
- e) L'apparecchio per la misura della f. e. m. di polarizzazione.

9. *Descrizione dell'interruttore.* — Abbiamo già accennato che dall'esperienza del Bernstein risulta che la f. e. m. di polarizzazione decresce molto rapidamente dal momento in cui si apre il circuito della pila polarizzante. Se quindi vogliamo misurare con esattezza tale f. e. m., bisogna che il tempo che decorre fra l'apertura della corrente polarizzante e la chiusura del circuito che unisce gli elettrodi all'apparecchio di misura, sia tanto piccolo da poter trascurare l'abbassamento che intanto subisce la f. e. m. di polarizzazione. A ciò non hanno pensato gli sperimentatori anteriori al Bernstein, i quali in generale si sono serviti di interruttori o commutatori capaci di dare poche interruzioni al secondo, e di durata abbastanza grande.

Così coll'altalena di Siemens ¹⁾ la durata dell'interruzione è di $\frac{1}{60}$ di secondo, con quella di Poggendorff ²⁾ da $\frac{1}{200}$ a $\frac{1}{300}$ di secondo, e con quella di Müller ³⁾ all'incirca $\frac{1}{60}$ di secondo. In tali condizioni le esperienze sono inesatte ed hanno solo valore qualitativo.

Risultati esatti sono invece quelli del Bartoli, già riportati, in cui la durata dell'interruzione è anche inferiore al $\frac{1}{1000}$ di secondo.

Seguendo tale ordine di idee, ecco come ho formato l'interruttore.

1) Wiedemann. Die Lehre von der Electricität, B. 2, s. 653, 1894.

2) Pogg. Ann. 61, 586, 1844.

3) Fortschritte d. Phys. p. 356, 1894.

Sulla periferia di un disco di ebanite sono fissati parallelamente due anelli sottili di ottone, della larghezza di un centimetro, alla distanza di 8 mm. l'uno dall'altro. Su ciascuno di tali anelli, sono state praticate sei interruzioni a distanze uguali fra loro. L'apparenza delle strisce annulari, in corrispondenza di queste interruzioni, è quale si vede nella fig. 1.

Fig. 1.

Nell'interruzione, fra le estremità $A A'$, e $A_1 A_1'$ degli anelli, sono stati incastrati due pezzettini di ottone B, B_1 , isolati dal resto degli anelli. Fra le estremità A e le lastrine B sono stati fissati dei pezzetti di ebanite, e il tutto è stato poi tornito in modo da ottenere lungo tutta la periferia di ogni anello una superficie ben unita.

Infine due molle di pakfong poggiano rispettivamente sui due anelli; per modo che quando il disco d'ebanite, che è montato su di un asse, vien messo in rotazione, le molle strisciano sulle periferie degli anelli medesimi.

La fig. 2 è una fotografia dell'apparecchio completo.

Sull'asse del disco vi è un collettore formato da altri quattro anelli d'ottone ben isolati fra di loro e dall'asse, essendo montati su ebanite. Essi, per mezzo di fili, sono messi

in comunicazione: uno con le sei lastre B di uno dei grandi anelli A, un secondo con le lastre B₁ dell'altro grande

Fig. 2.

anello A₁, il terzo con i sei archi in cui è divisa la striscia anulare A, il quarto con quelli della striscia anulare A₁.

Quattro molle di pakfong, isolate, poggiano ciascuna su ogni anello.

Un'idea chiara del modo di funzionare di questo interruttore e del modo con cui si fanno le collegazioni con gli altri apparecchi, si può avere esaminando il disegno rappresentativo della fig. 3.

In esso A A' rappresentano i nastri d'ottone spettanti agli anelli del disco, M M₁ le molle striscianti su di essi; I, II, III, IV, le molle del collettore, i cui quattro anelli sono rappresentati dai cerchi c₁ c₂ c₃ c₄; B, B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆ e B'₁, B'₂, B'₃, B'₄, B'₅, B'₆ sono le lastre nelle interruzioni. Le linee punteggiate indicano comunicazioni elettriche fatte per mezzo di fili metallici.

Colle molle M M₁ sono collegati i due elettrodi del voltmetro V; le molle II, III sono in comunicazione coll'apparecchio di misura della f. e. m. di polarizzazione, rappresentato in E, e le molle I, IV sono congiunte con i poli della pila polarizzante P.

Il funzionamento dell'apparecchio è presto spiegato. Facendo ruotare il disco di ebanite, le molle M M₁ strisciano sui

nastri $A A'$ mettendo così in comunicazione i due elettrodi del voltmetro colla pila. Quando le molle $M M_1$ passano sulle la-

Fig. 3.

strine B e B' allora viene interrotto il circuito della pila, e gli elettrodi del voltmetro sono inseriti, per mezzo delle molle $M M_1$ e delle altre $II III$, nel circuito dell'apparecchio di misura. Ciò avviene sei volte per ogni giro del disco, e continuamente finchè questo ruota.

La durata dell'interruzione della corrente polarizzante, dipende dalla distanza fra gli estremi $A A'$ (fig. 1) delle strisce di ottone, dal diametro del disco, e dalla velocità angolare di esso. Essendo fisse le due prime quantità, la variazione di tale durata può solo effettuarsi variando il numero dei giri del disco per secondo.

10. Ho calcolato la velocità più opportuna per le mie esperienze, servendomi dei risultati del Bernstein sulla velocità con cui diminuisce la f. e. m. di polarizzazione dal momento dell'apertura della corrente polarizzante.

Abbiamo infatti accennato che tale diminuzione è espressa dalla formula

$$(1) \quad \log_{\text{nat}} \frac{P}{p} = \alpha t$$

valevole solo per i primi momenti dopo l'apertura del circuito; la (1) basta quindi per calcolare il tempo durante cui può rimanere aperto il circuito della pila, senza che la f. e. m. diminuisca di una quantità non trascurabile per il grado di approssimazione che si vuole raggiungere. Infatti dalla (1) si ha

$$(2) \quad t = \frac{1}{\alpha} \log \frac{P}{p}.$$

Basterà che la f. e. m. di polarizzazione non diminuisca più di ϵ_{x50} del proprio valore.

Basterà, cioè, porre nella (2):

$$p = \frac{249}{250} P,$$

sarà allora

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{\alpha} \log \frac{250}{249} \\ &= \frac{1}{\alpha} (\log 250 - \log 249) \end{aligned}$$

dove i logaritmi si intendono calcolati nella base naturale.

Si avrà in conseguenza

$$t = \frac{1}{\alpha} \times 0,004008$$

α è una costante che varia con la natura dell'elettrolito, con la sua concentrazione, e con tutti gli altri elementi a cui è legata la polarizzazione; ma dipende soprattutto dal valore della resistenza su cui si chiude il voltmetro quando si apre il circuito della pila polarizzante. Infatti dai risultati del Bernstein rilevo che: « La velocità con cui diminuisce la polarizzazione è inversamente proporzionale alla resistenza del circuito di scarica del voltmetro ».

Quando l'elettrolito è acido solforico diluito, α varia, secondo i dati di Bernstein, da 12,5 a 255,75, e la variazione dipende dalla resistenza del circuito di scarica. Nelle mie espe-

rienze, come dirò più tardi, il voltmetro è chiuso su di un elettrometro capillare, la cui resistenza si può considerare praticamente infinita. In tali condizioni posso scegliere per α il più piccolo dei valori riportati avanti. Facendo quindi:

$$\alpha = 12,5$$

ho per t :

$$t = 0,00032 \text{ sec.}$$

Vediamo quale velocità bisogna dare all' interruttore, perchè la durata dell' interruzione della corrente polarizzatrice non superi questo limite.

Se r è il raggio del disco girante, ed a lo spazio che è fra le due estremità A A' (fig. 1) delle strisce di ottone in corrispondenza delle interruzioni, o in altre parole, la lunghezza che determina la durata delle interruzioni, se n è il numero dei giri del disco per secondo, si ha per la durata dell' interruzione espressa in secondi:

$$\frac{a}{2 \pi r n} .$$

Basterà dunque porre:

$$\frac{a}{2 \pi r n} = 0,00032 .$$

Da questa si deduce per il numero dei giri che bisognerà dare al disco:

$$n = \frac{a}{2 \pi r \times 0,00032}$$

giri al secondo.

Nel mio caso è

$$a = 10 \text{ mm.}$$

$$r = 150 \text{ mm;}$$

sarà quindi:

$$n = 33,17$$

giri al secondo la velocità minima da dare all' interruttore.

Il movimento viene comunicato al disco per mezzo di un piccolo motore elettrico della forza di circa $\frac{1}{4}$ di cavallo-va-

pore, visibile nella fig. 2. Per mantenere costante la sua velocità, basta mantenere sempre allo stesso valore l'intensità della corrente; tuttavia per controllo mi sono servito anche di un metodo acustico per verificare e misurare tale velocità.

Per questo ho praticati sulla puleggia del motorino otto fori a ugual distanza fra di loro. Durante la rotazione della puleggia questi fori passano di faccia a un cannellino da cui esce un getto d'aria a pressione. Si produce un suono la cui altezza corrisponde a un numero di vibrazioni uguale a $8n$, essendo n il numero dei giri della puleggia, e quindi del motorino, per ogni secondo.

La puleggia del motorino e quella dell'interruttore hanno lo stesso diametro, quindi la velocità del motorino è anche quella dell'interruttore.

Per le esperienze mi son procurato un diapason il cui numero di vibrazioni era di 280 al secondo e davo al motorino una velocità tale che il suono prodotto alla puleggia nel modo accennato, fosse all'unisono con quello del diapason. Era allora

$$n = \frac{280}{8} = 35$$

il numero dei giri del motorino e dell'interruttore; quale volevo ottenere.

Non credo inutile riferire che l'interruttore ha funzionato benissimo durante tutta la serie delle esperienze. L'isolamento delle varie parti si è mantenuto perfetto, e i contatti delle molle coi rispettivi anelli o striscie assai buoni. Del resto le resistenze di contatto erano trascurabili rispetto alla resistenza del circuito dell'elettrometro, e assai piccole rispetto alle resistenze ausiliarie poste nel circuito della pila polarizzante.

11. *Pompa e manometri.* — La compressione la ho prodotta per mezzo di una pompa Caillietet, la quale è capace di esercitare pressioni sino a 1000 atmosfere.

Come liquido della pompa ho scelto l'olio d'oliva, perchè con esso riescono più facili le tenute delle guarnizioni dei recipienti. Alla pompa medesima è annesso un manometro metallico, graduato da 0 a 1000 atm.; ogni divisione della gra-

duazione vale 10 atm. Si comprende però che servendomi di un tale manometro per la valutazione delle pressioni non sarei stato sicuro di essere esente da gravi errori, che non avrei saputo come correggere. Ho creduto perciò necessario costruire una serie di manometri, a gas compresso, ciascuno dei quali servisse a dare indicazioni entro limiti determinati di pressione. Questi manometri sono in numero di tre.

Il primo è formato da una canna di vetro, alta 125 cm. all'incirca, e con un foro di 2 mm. di diametro. Essa è masticata a un tappo di ferro T (fig. 4) per mezzo di glumarino applicato a caldo.

Un rigonfiamento R nella canna, fa sì che essa, elevando la pressione, non possa essere lanciata via. Il tappo T s'avvita ad un pezzo robusto B di ferro, con chiusura a tenuta di liquido, per via di una guarnizione di cuoio C, stretta fra il tappo T e il recipiente B. Nel fondo di questo vi è del mercurio, in cui pesca l'estremità inferiore della canna di vetro.

Le pressioni vengono comunicate per mezzo del raccordo D.

La canna è divisa in millimetri, e la capacità di ogni divisione è stata precedentemente determinata con ogni cura.

Prima della sua collocazione, la canna stessa è stata lavata diligentemente con acido nitrico, acqua distillata, ed alcool: indi asciugata con correnti d'aria secca. Dopo di che si è fatto passare per qualche tempo attraverso il tubo una corrente di idrogeno puro ed asciutto, e infine è stata chiusa la canna all'estremità superiore e messa a posto avvitando il tappo al suo recipiente.

Le pressioni le ho sempre calcolate in base alla legge di Mariotte, tenuto conto delle correzioni di Regnault ed Amagat.

Questo manometro mi ha servito solo per pressioni che

Fig. 4.

non superassero le 10 atmosfere. Entro tali limiti la sua sensibilità è sufficiente. Infatti, vicino alle 10 atm. — cioè quando la sensibilità è la più piccola — un millimetro nello spostamento della colonna di mercurio, corrisponde a una differenza di pressione di circa 0,07 atm., e quindi potendosi leggere benissimo i terzi di millimetro si può valutare la pressione con l'approssimazione di $\frac{1}{30}$ di atm., cioè di $\frac{1}{300}$ del valore della pressione.

Per pressioni fra 10 e 100 atm. mi sono servito di un secondo manometro, uguale in tutto al precedente; eccetto che la canna di vetro è a pareti più robuste col foro di 1 mm. di diametro, e all'estremità inferiore porta un palloncino di vetro P (fig. 5).

Il volume di questo palloncino è circa 10 volte maggiore di quello della parte rimanente della canna, in modo che quando per la pressione il mercurio abbia riempito il palloncino e sia salito sino allo zero della graduazione dell'asta, la pressione nell'interno sia all'incirca 10 atm. Nelle peggiori condizioni, e cioè vicino alle 100 atm., la sensibilità dell'apparecchio è ancora di $\frac{1}{300}$ circa del valore della pressione che si misura. Anche questo manometro è stato riempito con idrogeno.

Finalmente il terzo manometro dovendo servirmi per altissime pressioni, non ho potuto costruirlo come i due precedenti. Si sa infatti che una canna di vetro, per quanto piccolo sia il suo foro e robuste le sue pareti, non resiste a pressioni maggiori di 500 atm. circa, quando esse siano esercitate internamente. Ciò sembra doversi attribuire a piccole rotture che ad alte pressioni si producono nelle pareti interne della canna e che si estendono poi in tutte le direzioni verso l'esterno. I molti tentativi fatti pure da me per superare quest'ostacolo, con vetro fornitomi da varie case e con canne aventi il foro di circa $\frac{1}{3}$ di millimetro, ed un diametro esterno di circa 11 mm., mi hanno dato esito sempre sfavorevole; esse si sono ridotte in frantumi appena oltrepassate le 600 atm.

Ho dovuto quindi cambiare disposizione per questo manometro. Ho fatto costruire un tubo di rame indurito, lungo un metro e mezzo, del diametro esterno di 15 mm., e con un

foro di 5 mm. di diametro. Questo tubo è stato chiuso in cima con un tappo a vite saldato, e dentro vi è stata messa la canna di vetro del manometro. Questa ha le pareti di spessore ordinario, di un mm. circa, e un foro di 1,5 mm. di diametro. La fig. 6 mostra la disposizione di tutto l'apparecchio: R è il tubo di rame, internamente vi è la canna di vetro. Quest'ultima è in tal modo assoggettata alla stessa pressione tanto internamente che esternamente.

Fig. 5.

Fig. 6.

Essa è graduata in millimetri. Ha inferiormente saldato un palloncino di vetro P, di capacità tale, che quando il mercurio lo abbia riempito o sia giunto allo zero della graduazione, la pressione sia di 100 atm. circa.

Occorreva trovare un modo di fare la lettura dell'altezza della colonna del mercurio dentro alla canna. Ho avuto buoni risultati dal seguente metodo assai semplice e sbrigativo.

Sul tubo di rame — esternamente — può scorrere (fig. 7) un anello A d'ottone, a cui è fissata un'asta T. Lungo questa si muove un pezzo B, il quale è rappresentato in sezione longitudinale e in grandezza naturale nella fig. 8. Fra le due branche B B di esso è sospeso orizzontalmente per mezzo di un filo, un esile ago magnetizzato M. Una delle estremità di questo arriva a circa $\frac{1}{2}$ millimetro di distanza dal tubo di rame R; l'altra estremità — quando l'ago è perfettamente orizzontale — sta davanti a un segno F, fisso.

Fig. 7.

Fig. 8.

Dentro poi alla canna di vetro che costituisce il manometro, è posto un piccolo dischetto di ferro dolce D, spesso appena $\frac{1}{2}$ millimetro, il quale galleggia sul menisco del mercurio.

È chiaro che facendo scorrere tale *indicatore magnetico* lungo il tubo R, quando esso è *nelle vicinanze* del dischetto D, l'ago si dirige nella direzione di questo.

Dando piccoli spostamenti all'anello A, per mezzo di una vite micrometrica, si riesce a portare l'una delle punte dell'ago di faccia al segno F; in queste condizioni l'altra punta è all'altezza del dischetto D, e quindi all'altezza del menisco di mercurio; altezza che si può leggere direttamente su d'una graduazione in millimetri incisa nel tubo di rame.

Questo indicatore funziona assai bene. La lettura si effettua con sufficiente esattezza. La sensibilità maggiore si ha

quando l'ago è nella direzione del meridiano magnetico: in queste condizioni si riesce facilmente a fare la lettura con l'approssimazione di $\frac{1}{4}$ millimetro.

È necessario però che la canna di vetro sia collocata internamente al tubo di rame in una posizione ben determinata, in modo che una volta letta l'altezza della colonna del mercurio sulla graduazione esterna, fosse facile riferire questa altezza a quella che realmente il mercurio raggiunge dentro la canna di vetro. Perciò la canna stessa porta inferiormente — qualche centimetro al di sopra del palloncino P — una leggera strozzatura S (fig. 9), la quale impedisce al di-

Fig. 9.

schetto di ferro D di scendere più in basso. È stata fissata la canna di vetro dentro quella di rame in guisa che quando il dischetto D è in S, la punta dell'ago magnetico dell'indicatore si trovi davanti alla divisione *zero* del tubo di rame. Siccome il principio della graduazione della canna di vetro, si trova pure in S, così le divisioni sulle due canne coincidono per tutta l'estensione della graduazione.

La sensibilità di questo manometro, per via della minore esattezza nella lettura, non arriva a quella dei precedenti. Essa è tuttavia di $\frac{1}{400}$ del valore della pressione, e permette quindi di misurare pressioni vicino a 1000 atmosfere, coll' approssimazione di 5 atm.

Nei due ultimi manometri sarebbe necessario conoscere il volume dei palloncini per il calcolo delle pressioni. È preferibile invece determinare questo volume sperimentalmente, deducendolo nel modo seguente. Si collega da principio il *primo* dei manometri con un piccolo manometro ad aria libera, e con la pompa. Esercitando una leggerissima compressione, si legge sul manometro ad aria libera la pressione che si ottiene quando nell' altro manometro il livello del mercurio è arrivato allo zero della graduazione. Poichè si conosce il volume del rimanente della canna, se ne deduce quindi il volume della porzione che è compreso dallo zero della graduazione in giù, applicando la legge di Boyle.

Conoscendo questo volume, il manometro è completamente tarato.

Indi si riunisce colla pompa questo manometro e il secondo, che serve fino a 100 atm., e analogamente si legge sul primo manometro la pressione cui bisogna arrivare, perchè nel secondo il mercurio giunga allo zero della graduazione. Se ne deduce anche qui — come per il primo manometro — il volume del palloncino e del tratto di canna che è compreso fra questo e la divisione zero. Analogamente si opera per calcolare il volume del palloncino del terzo manometro.

Questo confronto è necessario farlo ogni volta che la temperatura dell' ambiente sia variata di qualche grado. In generale, siccome non facevo più di tre esperienze in un giorno, così tale verifica la effettuavo subito finita la esperienza; tra-lasciavo solo di farla quando due esperienze consecutive si effettuavano nelle medesime condizioni di temperatura. Con ciò evitavo di fare le correzioni lunghe e noiose per la temperatura.

12. *Voltmetro*. — Lo strumento è contenuto in un vaso robusto di acciaio fuso (fig. 10) lungo 40 cm., che porta all'in-

terno un foro di 3 cm. di diametro; all'estremità superiore allargata, è praticato un passo di vite, in cui si avvita un pezzo G di ottone forato.

Fig. 10.

Fig. 11.

Attraverso a quest' ultimo passa un cilindro D D di ottone anch'esso, terminato inferiormente da un' espansione cilindrica. Esso fa da tappo al recipiente; e infatti avvitando il pezzo G, il cilindro D D è costretto a premere contro il recipiente R coll' intermezzo di un disco di ebanite c c; viene così assicurata una chiusura ermetica.

Il voltmetro propriamente detto collocato nell' interno di R R, è rappresentato in T; più dettagliatamente è visibile nella fig. 11.

Esso è attaccato al tappo D D. Per questo il pezzo D è attraversato da un foro cilindrico di circa 8 mm. di diametro, il quale è svasato all'estremità inferiore. In questo foro entra

esattamente un bastoncino E di ebanite, che è fissato al pezzo D a caldo per mezzo di glumarino.

Attraverso a questo bastoncino passano quattro fili, $f_1 f_n f_m f_v$, isolati fra loro, e masticiati all'ebanite anch'essi con glumarino. I due fili $f_m f_v$ sono l'uno di argentana l'altro di acciaio e costituiscono una coppia termoelettrica; di questa parleremo più avanti. Gli altri due fili $f_1 f_n$ sono di rame abbastanza grosso (circa 1,5 mm. di diametro). Essi servono a condurre la corrente agli elettrodi.

Ciò avviene nel modo seguente.

Le estremità dei fili $f_1 f_n$ penetrano in due piccoli fori O O', praticati in un cilindretto di ebanite B. Questo è sospeso ai fili $f_1 f_n$ per mezzo di due viti a pressione P P', di acciaio. Il cilindretto B è attraversato nel mezzo da una canna di vetro V, aperta in cima, chiusa in basso, fissata con mastice all'ebanite. Alla canna sono fissati con mastice due dischetti di ebanite I, I₁, a cui si appoggiano i due elettrodi $t t_1$ tenuti fermi per mezzo di piccole viti anch'esse di ebanite. Due fili di platino $c v_1$, avvolti inferiormente a spirale, dalle stesse viti di ebanite che fissano gli elettrodi al dischetto I sono premuti contro gli elettrodi medesimi con i quali formano un buon contatto; essi passano attraverso il cilindretto B e vanno a pescare rispettivamente in due goccioline di mercurio contenute nei fori O, O', e in cui sono immerse anche le estremità inferiori dei fili $f_1 f_n$; in tal modo i fili stessi sono posti in comunicazione elettrica con gli elettrodi.

L'elettrolito è contenuto nella provetta T di vetro, masticata ad un anello A di ebanite che si avvita inferiormente al cilindretto B.

Tutto il voltmetro è così unito al pezzo D, e quando viene messo nel recipiente di acciaio R, occupa, come abbiamo accennato, la posizione rappresentata in T nella fig. 10. Lo spazio compreso fra la provetta T di vetro e le pareti del recipiente R, è riempito con olio di oliva. Quest'olio non nuoce alle esperienze. Quand'anche una parte di esso entrasse nella provetta T di vetro per effetto della compressibilità dell'elettrolito, esso rimarrebbe alla superficie, per la sua minore den-

sità, e non arriverebbe quindi a toccare le estremità superiori degli elettrodi.

Gli elettrodi sono formati da due striscie di platino lunghe 230 mm. larghe 8 mm. Essi non sono platinati, e ciò perchè i risultati ottenuti con elettrodi platinati non sono confrontabili fra di loro. Ciò dipende dal fatto che la platinatura di lastre di platino, di rilevante superficie, non riesce quasi mai uniforme; mentre una variazione qualsiasi nelle condizioni del bagno o nella intensità della corrente porta alterazioni nella polarizzabilità delle lastre ottenute.

Del resto molti sperimentatori, fra cui il Bartoli, si sono serviti di elettrodi di platino non platinato, usandosi la platinatura quasi esclusivamente quando gli elettrodi sono piccoli e filiformi, perchè ne viene aumentata la polarizzazione.

Dopo ogni esperienza gli elettrodi vengono messi per qualche tempo in corto circuito; indi sono tolti, asciugati con carta bibula, e lavati diligentemente prima con una soluzione concentrata di idrato sodico per disgrassarle, indi con acido solforico concentrato, con acqua distillata e con alcool. Di poi vengono bene asciugati e arroventati sopra la fiamma di un becco Bunsen. Coll'arroventamento, oltre a esser puliti da ogni traccia di grasso che possa esser rimasta dai precedenti lavaggi, gli elettrodi vengono completamente depolarizzati. Dopo ciò essi sono messi a posto nel voltmetro e servono per un'altra esperienza.

Anche l'elettrolito viene cambiato in ogni esperienza; esso vien preso sempre dalla stessa bottiglia, avendone preparato preventivamente in quantità sufficiente per tutte le esperienze.

Quando il voltmetro è stato rimesso in tali condizioni, gli elettrodi non danno segno della più piccola polarizzazione residua, cosa questa di cui mi sono assicurato tutte le volte, giacchè la depolarizzazione completa di un voltmetro spesso è assai lunga, e può durare perfino delle giornate intere qualora non si proceda all'arroventamento degli elettrodi.

13. *Pinzetta termoelettrica.* — A causa della compressione l'elettrolito si riscalda; la f. e. m. di polarizzazione varia

quindi per effetto di un tale aumento di temperatura. Questo inconveniente ho potuto evitarlo, immergendo tutto il vaso di ferro in cui è contenuto il voltmetro, dentro un grande recipiente di zinco ripieno d'acqua ad una temperatura determinata. Appena esercitata la compressione, prima di fare l'esperienza è necessario quindi aspettare un tempo sufficiente perchè il voltmetro si sia raffreddato.

Per conoscere la temperatura dell'elettrolito, ho adoperato una pinzetta termoelettrica, cui ho già accennato avanti. Essa è formata da due fili f_{III} f_{IV} (fig. 11) di acciaio l'uno, di argentana l'altro; questi, dentro al voltmetro, entrano nel cannello di vetro V, ripieno d'olio, ed immerso nell'elettrolito. I due fili si riuniscono circa a metà di altezza del voltmetro, ove quindi viene costituita una delle saldature della coppia. L'altra saldatura è all'esterno: i fili che la formano, ben isolati fra loro, sono posti entro una cannuccia di vetro immersa nell'acqua del recipiente di zinco esterno; vicino ad essa è posto, anch'esso nell'acqua, il bulbo di un buon termometro a mercurio.

La pinzetta è poi collegata, per mezzo di grossi fili di rame, con un galvanometro Despretz-D'Arsonvall munito di circuito di piccolissima resistenza. Esso evidentemente si mantiene a zero, quando la temperatura dell'elettrolito è uguale a quella dell'acqua contenuta nel vaso esterno.

Non appena fatta la compressione il rocchetto mobile del galvanometro devia di parecchie divisioni, e non ritorna che molto lentamente allo zero.

Ciò spesso non avviene che dopo qualche ora. Per abbreviare questo tempo, — specialmente allorchè per la non perfetta tenuta dei recipienti si è costretti ad affrettare l'esperienza, per evitare che la pressione scenda al di sotto del valore desiderato — è utile praticare dapprima una pressione superiore di qualche decina di atmosfere a quella a cui si vuole sperimentare; indi dopo avere aspettato qualche minuto perchè il voltmetro si raffreddi, e la sua temperatura sia solo di poco superiore a quella che si vuole raggiungere, si apre leggermente il rubinetto della pompa, e si abbassa la pressione fino al valore desiderato; si produce un raffreddamento, che

permette di riportare al valore voluto la temperatura del voltmetro.

La sensibilità della pinzetta termoelettrica, se non grandissima, è tuttavia sufficiente per le mie esperienze. Una differenza di temperatura di un grado fra le due saldature, produce nell'ago del galvanometro una deviazione di circa 7 divisioni della scala.

Potendosi apprezzare le mezze divisioni, la sensibilità della pinzetta arriva quindi a $\frac{1}{14}$ di grado. Essa è dunque sufficientissima, e superiore a quella del termometro a mercurio, la cui sensibilità, essendo diviso in $\frac{1}{5}$, non oltrepassa il $\frac{1}{10}$ di grado.

Le variazioni di temperatura che avvengono entro il $\frac{1}{10}$ di grado possono trascurarsi; infatti per differenze di temperatura di tale ordine di grandezza, la variazione della f. e. m. di polarizzazione è talmente piccola da non apportare cambiamenti sul valore della terza cifra decimale del numero che la misura in volta.

La temperatura dell'acqua contenuta nel vaso esterno è portata al valore che si desidera con l'aggiunta di una certa quantità d'acqua calda. Essa è mantenuta costante, e uniforme in ogni punto, per mezzo di agitatori. La temperatura a cui sono state fatte tutte le esperienze è quella di $+25^{\circ}$.

14. *Pila polarizzante.* — La corrente polarizzante è fornita da sei elementi Daniell riuniti in serie. Nel circuito di essi è interposta una cassetta di resistenza che permette di regolare l'intensità della corrente della pila; per cui, prima di cominciare ogni esperienza, l'intensità è riportata sempre allo stesso valore. Mi assicuro di ciò con l'aiuto di un galvanometro, che è quello medesimo che serve per la pinzetta termoelettrica; un apposito commutatore permette di inserirlo a volontà o nel circuito della pinzetta, o in quello della pila.

Il voltmetro dappprincipio è scartato dal circuito della pila, e viene posta in sua vece una resistenza di 4 ohms circa, chè tanto all'ingrosso è la resistenza del voltmetro stesso. E allora vario la resistenza introdotta colla cassetta,

fino a ottenere una determinata deviazione, che leggo su una scala posta a un metro di distanza dallo specchio del galvanometro. Così l'intensità della corrente è sempre la stessa in tutte le esperienze. Non ho creduto necessario misurare il valore di tale intensità. Essa, dedotta per la legge di Ohm, dalla f. e. m. della pila, e dalla resistenza totale del circuito, poteva essere all'incirca 0,13 amp.

Le coppie Daniell le ho rimontate ogni mattina con liquidi nuovi. La f. e. m. della pila sale rapidamente per qualche tempo; non ho cominciate però le esperienze, finchè essa non avesse raggiunto il regime costante, che si mantiene poi per tutta la giornata.

15. *L' elettrometro.* — Ho dovuto fare molte prove prima della scelta dell' apparecchio e del metodo, per la misura della f. e. m. di polarizzazione.

Mi occorreva innanzi tutto, uno strumento che mi permettesse di seguire con continuità e prontezza la variazione della f. e. m. di polarizzazione, da zero al massimo; occorreva, cioè, uno strumento perfettamente astatico, e tale che, variando con continuità la f. e. m. da misurare, esso seguisse tali variazioni, in modo che ad ogni istante si fosse sicuri che la f. e. m. segnata corrispondesse effettivamente a quella del voltmetro.

Ho quindi a priori scartato l'uso dei galvanometri e degli elettrometri a quadranti che non sono mai perfettamente astatici, ed ho scelto l'elettrometro capillare di Lippmann. Parrebbe però che, essendo l'elettrometro capillare di grande capacità, esso non dovesse essere abbastanza pronto; tale capacità infatti è dell'ordine di un microfarad, e potrebbe derivarne un ritardo nell'equilibrio dei potenziali, dannoso nel mio caso. Ma a ciò ho ovviato, prendendo gli elettrodi polarizzabili di superficie assai grande. Come ho già detto, essi hanno ciascuno un'area totale di 3680 mm. q.; e quest'area è sufficientissima ad eliminare l'inconveniente accennato.

Di ciò mi sono assicurato con una prova preliminare. Polarizzato il voltmetro, se fra i due elettrodi si stabilisce una f. e. m. di circa un volta, la colonnina di mercurio della punta

dell'elettrometro acquista la sua posizione di equilibrio in una frazione di secondo, circa $\frac{1}{3}$ di secondo. Ho creduto di potere ammettere che per una differenza di potenziale di circa $\frac{1}{1000}$ di volta la colonnina impieghi $\frac{1}{1000}$ di secondo per raggiungere la sua posizione d'equilibrio. Epperò, se le variazioni della f. e. m. da misurare non raggiungono tale velocità, si può ammettere con sufficiente esattezza che lo spostamento della colonnina di mercurio segua benissimo tali variazioni. Nelle mie esperienze, la f. e. m. di polarizzazione non ha raggiunto mai il valore di 1 volta in un tempo minore di un secondo; ero quindi nelle condizioni richieste.

L'elettrometro capillare si presta adunque meglio che ogni altro strumento per le esperienze di polarizzazione. L'aver prima d'ora quasi sempre ricorso ai galvanometri, e solo qualche volta agli elettrometri a quadranti, ha portato come conseguenza che finora non si è potuto misurare se non *la f. e. m. di polarizzazione in un dato istante*. Bartoli, p. es., misurava, come abbiamo detto, la f. e. m. di polarizzazione dopo $\frac{1}{1000}$ di secondo da che era cessata la corrente polarizzante. Quasi tutti gli altri hanno misurato il *massimo* di essa f. e. m. E nessuno, forse per l'eccessivo numero di misure che in quel modo si richiedevano, ha seguito tutto l'andamento della polarizzazione.

La f. e. m. massima di polarizzazione di elettrodi di platino in acido solforico diluito, si mantiene vicina a 2 volta. Essa non è quindi suscettibile di essere misurata direttamente coll'elettrometro capillare, il quale serve solo per f. e. m. che non superino il volta. Bisognava quindi togliere tale difficoltà. Avrei potuto chiudere il voltmetro su una determinata resistenza, a due punti della quale avrei congiunti i due poli dell'elettrometro: la differenza di potenziale fra questi due punti sarebbe dipesa dalla resistenza esistente fra di essi, e dalla resistenza totale del circuito. Tale differenza di potenziale quindi avrebbe potuto essere una frazione determinata e conosciuta di quella esistente fra i due elettrodi, ed entro i limiti fra cui l'elettrometro avrebbe potuto servire. Ma questo metodo avrebbe avuto due gravi inconvenienti:

a) avrei dovuto chiudere il voltmetro su una resistenza, la quale per quanto grande non sarebbe stata infinita, ed avrebbe aumentata la velocità con cui diminuisce la f. e. m. del voltmetro quando sia cessata l'azione della corrente polarizzante;

b) durante il tempo in cui — per mezzo dell'interruttore — il voltmetro fosse nel circuito della pila, l'elettrometro sarebbe chiuso su una resistenza relativamente piccola, e quindi la colonnina di mercurio tenderebbe a ritornare alla posizione di zero. Le indicazioni dell'apparecchio non sarebbero più esatte.

16. Ho preferito perciò adottare un metodo di compensazione. Per questo ho formato una batteria con sei coppie Daniell, accoppiate in serie. Esse sono chiuse su un reostato formato da una canna di vetro C , del diametro interno di 4 mm., e lunga 50 cm., riempita di una soluzione diluita di solfato di zinco (fig. 12). Nel liquido pescano due elettrodi E E_1 di zinco puro amalgamato, collegati colla batteria B dei sei elementi Daniell.

Fig. 12.

Fra E ed E_1 si stabilisce quindi una certa differenza di potenziale, dipendente dalla resistenza della colonna liquida E E_1 e dalla resistenza totale del circuito. Dentro alla canna

C scorre una canna più sottile di vetro, C_1 , chiusa inferiormente con un terzo elettrodo E_2 di zinco amalgamato anch'esso. Fra E ed E_1 esiste una certa differenza di potenziale, che può variare da zero ad un massimo. Fra E ed E_2 viene inserito il voltmetro V e l'elettrometro T .

Quando il voltmetro si polarizza genera una f. e. m. la quale — per il modo con cui sono fatte le congiunzioni — è opposta alla differenza di potenziale fra E ed E_1 . Sollevando quindi l'elettrodo E_2 , si può riuscire ad eguagliare tali due forze elettromotrici; l'elettrometro allora sarà a zero. Se si vuole seguire la variazione della f. e. m. del voltmetro, basta quindi alzare progressivamente — man mano che esso si polarizza — la canna C_1 cui è attaccato l'elettrodo E_2 ; in modo da mantenere sempre a zero l'elettrometro.

Dalle successive altezze di E_2 si avrà l'andamento della polarizzazione.

Questa disposizione non disturba la f. e. m. della pila polarizzante, perchè il voltmetro non viene inserito nel circuito compensante se non per tempi brevissimi, (come s'è detto parlando dell'interruttore) e quando sia stata interrotta la comunicazione di esso con la pila polarizzante.

17. Per seguire i cambiamenti della f. e. m. di polarizzazione ho reso le variazioni di altezza di E_2 registrabili sopra un cilindro girevole. Questo è rappresentato in Q nella fig. 13. È mosso da un buon movimento di orologeria O ; e il suo asse di rotazione è parallelo alla canna C del reostato a solfato di zinco. La canna C_1 dello stesso reostato può alzarsi ed abbassarsi per mezzo di un filo f che s'avvolge sulla gola di una carrucola R , e che trovasi a portata di mano dell'osservatore che sta all'elettrometro.

Rigidamente collegato alla canna C_1 è un'asta di vetro AA' che segue quindi i movimenti di C_1 ; essa è guidata dai due anelli PP_1 . Un indice I è fisso a questa asta, e porta in cima una matita che va a poggiare sopra un foglio di carta bianca avvolto sul cilindro Q .

Quando questo è in movimento, le variazioni di altezza della canna C_1 sono trasmesse alla matita dell'indice I , la

quale traccia quindi sulla carta del cilindro una curva che serve ad ogni istante a farci conoscere la posizione dell'elettrodo E_2 .

Per avere sul cilindro medesimo l'indicazione del tempo, ho congiunto all'asta di vetro $A A'$ un secondo indice I_1 , in modo che possa liberamente rotare intorno all'asta medesima. Esso però subisce evidentemente insieme all'indice I , anche gli spostamenti in senso verticale. Alla sua estremità è disposta una seconda matita la cui punta è un millimetro più in sù della punta dell'altra matita dell'indice I ; è ordinariamente discosta dal cilindro girevole Q , ma su questo va a battere allorchè l'indice stesso, munito di un'ancora di ferro dolce, viene attratto da una elettrocalamita M (fig. 13 e 14).

Fig. 13.

Quest' ultima è inserita nel circuito di una pila B , (fig. 14) la cui corrente è interrotta da un pendolo P , oscillante al di sopra di un bicchierino S contenente mercurio. È chiaro che se

il pendolo è in oscillazione mentre il cilindro Q ruota, la matita m segna sulla carta avvolta su di esso, una serie di punti. Il pen-

Fig. 14.

dolo compie una oscillazione al secondo, epperò anche i punti sulla carta corrispondono a intervalli di tempo di un secondo. Le frazioni di secondo le ho calcolate dividendo in parti uguali l'intervallo compreso fra due punti successivi.

18. Conosciuta in un istante qualunque la distanza fra gli elettrodi E e E_2 con la quale viene compensata la f. e. m. di polarizzazione, per il calcolo di questa occorre ancora che siano note:

- 1° La f. e. m. della pila compensante.
- 2° La resistenza totale del circuito.
- 3° La resistenza della colonna liquida compresa fra gli elettrodi E ed E_2 al momento della misura.

Queste tre grandezze sono difficili a determinarsi con esattezza, e d'altra parte possono variare da un giorno all'altro, specialmente per effetto della temperatura. Le esperienze fatte in differenti giorni non sarebbero più confrontabili. Ho per questo preferito di determinare, appena finita ogni esperienza, le posizioni di E_2 corrispondenti a due determinate f. e. m. perfettamente conosciute. Ciò ho ottenuto per mezzo di due pil campioni Latimer-Clark, costruite secondo le norme adot-

tate dal congresso di Chicago, adoperate con le cautele ivi consigliate.

Subito dopo terminata un'esperienza, ho sostituito al voltmetro prima uno e dopo entrambi gli elementi Latimer-Clark (in questo secondo caso uniti in serie), determinando nei due casi l'altezza a cui bisogna portare l'elettrodo E_2 per ottenere l'esatta compensazione. Conosciute in tal modo le due altezze corrispondenti a due valori noti della *f. e. m.*, è facile ricavare con semplici proporzioni i valori della *f. e. m.* compensante per le altre altezze.

19. Per osservare la posizione della colonnina di mercurio nella punta dell'elettrometro, non mi sono servito del microscopio composto annesso all'apparecchio; perchè il suo campo, molto piccolo, non mi avrebbe permesso di osservare spostamenti un po' grandi.

Ho preferito per ciò proiettare l'immagine della colonnina su uno schermo, per mezzo della lente di un microscopio solare, servendomi però della luce di un becco Auer per illuminare la punta. Sono riuscito, con tale disposizione, ad osservare spostamenti nella colonna di mercurio corrispondenti a una differenza massima di potenziale di circa 0,4 volta, ai morsetti dell'elettrometro.

Trattandosi di un metodo di riduzione a zero, sarebbe parso inutile poter disporre di un campo di osservazione così vasto. Ma come dirò più tardi, la *f. e. m.* di polarizzazione, varia così rapidamente nei primi istanti, che è molto difficile compensarla esattamente con la pila compensante. L'immagine dell'estremità della colonnina si sposta per ciò verso il basso, e occorre poterla seguire con l'occhio per arrivare poi a riportarla a zero, non appena la velocità di variazione della *f. e. m.* di polarizzazione sia diventata più piccola. In seguito probabilmente proverò a registrare fotograficamente questa variazione rapida dei primi istanti.

**Disposizione generale degli apparecchi
e modo di eseguire un'esperienza completa.**

20. I vari apparecchi sopra descritti sono riuniti insieme nel modo rappresentato nella fig. 15.

P è la pompa di Gailetet. Essa è congiunta per mezzo di un tubo T a un rubinetto a tre vie, R, che permette la comunicazione da una parte col manometro a gas compresso M, e dall'altra col recipiente N in cui è racchiuso il voltmetro. A è il recipiente più grande ripieno d'acqua: f_1 , f_2 sono i fili della pinzetta termoelettrica, che comunicano col galvanometro G, per l'intermediario del commutatore N.

L'interruttore è rappresentato in I, mosso dal motorino D. B è la pila polarizzante, S la cassetta di resistenza posta nel suo circuito. L'elettrometro è rappresentato in O. È illuminato dalla lampada L, e l'immagine della punta è osservata nella camera oscura E. Il cilindro girevole V, e il reostato a liquido F sono su uno stesso tavolo; vicino ad essi è posta la pila compensante B'; il pendolo Q e la pila H completano la disposizione.

Il rubinetto R, il manometro M, il voltmetro racchiuso in N, e l'elettrometro O, sono posti tutti su una lunga mensola di marmo. La pompa P è in uno sgabello isolato dal resto; lateralmente l'interruttore I con il suo motorino è posto pure su un tavolo separato, perchè col suo movimento non comunichi scosse al voltmetro. Questo è quindi situato in modo da non ricevere urti o trepidazioni che — come è noto — fanno variare la f. e. m. di polarizzazione, scotendo le bollicine di gas che si sviluppano agli elettrodi.

Il galvanometro G è su una piccola mensola di marmo, lontano dall'interruttore e dal pendolo Q, che avrebbero potuto disturbare i movimenti del suo ago. Il cilindro V e il reostato F sono vicini all'elettrometro, in modo che il reostato stesso sia a portata della mano dell'osservatore che sta all'elettrometro.

Il pendolo Q fa parte a sè ed è posto lontano in un angolo, acciocchè non dia noia.

Dirò brevemente l'ordine che ho seguito per fare una esperienza. Ho accennato già che le determinazioni non le cominciavo se non quando ero sicuro che la pila polarizzante avesse raggiunto il regime costante, cioè un paio d'ore dopo che essa fosse stata montata.

Dopo aver preparato il voltmetro e collegato con la pompa e con il manometro il recipiente che lo conteneva, esercitavo gradatamente e lentamente la compressione, fino a superare di qualche diecina di atmosfere la pressione a cui volevo sperimentare.

Aspettavo che il voltmetro si raffreddasse, e nel frattempo mantenevo costante a 25° la temperatura dell'acqua in cui era immerso il recipiente contenente il voltmetro. Seguivo il raffreddamento guardando le deviazioni dell'ago del galvanometro, dovute alla corrente della coppia termoelettrica. Ho già detto che affrettavo questo raffreddamento abbassando di una diecina di atmosfere la pressione interna nel recipiente. Quando avevo raggiunto la temperatura voluta, verificavo se l'intensità della corrente polarizzante aveva il valore desiderato, e indi mettevo in movimento l'interruttore. Credo opportuno dire qui, che qualche volta l'elettrometro segnava — quando l'interruttore era in movimento — una piccola f. e. m., prima che avessi effettuata la collegamento con la pila polarizzante. Ero sicuro che questa f. e. m. non fosse dovuta a una polarizzazione residua, perchè l'elettrometro era perfettamente a zero quando l'interruttore non si muoveva, pur essendo in posizione tale da permettere il collegamento del voltmetro con l'elettrometro. Questa f. e. m. doveva quindi svilupparsi nell'interruttore, e probabilmente ciò avveniva per l'ineguale sfregamento delle due molle sulla periferia dell'interruttore medesimo. Ovviavo infatti, a questo inconveniente, regolando la pressione delle molle in modo che l'elettrometro non accennasse più ad alcuna f. e. m. e restasse sempre a zero sia che l'interruttore fosse fermo o in movimento. Come riprova mettevo a posto del voltmetro una pila costante, e osservavo se l'elettrometro dava uguale indicazione sia quando l'interruttore era fermo, sia quando veniva fatto girare. In generale regolato una volta l'interruttore, esso si manteneva nelle condi-

zioni volute per molto tempo; tuttavia al principio di ogni esperienza mi assicuravo che non fossero avvenuti dei cambiamenti.

Quando ero certo del buon funzionamento dell'interruttore procedevo all'esperienza. Mettevo per ciò in movimento il motorino elettrico, e mi assicuravo con il metodo acustico, che fosse raggiunta la velocità necessaria. Ciò ottenuto, leggevo ed annotavo le indicazioni del manometro e la temperatura dell'ambiente. Indi, messo in movimento il pendolo e il cilindro girante eseguivo l'esperienza.

Appena raggiunto il massimo di polarizzazione — il che avveniva in pochi secondi — interrompevo la corrente polarizzante, e fermati tutti gli apparecchi in movimento, riscontravo un'altra volta le indicazioni del manometro. Ciò era necessario alle pressioni elevate, quando essendo difficilissimo ottenere la tenuta perfetta del recipiente, la pressione fosse diminuita di qualche atmosfera.

Però è bene osservare che nelle peggiori condizioni di tenuta, e per pressioni vicino a 900 atm., durante il brevissimo tempo dell'esperienza la pressione non è diminuita, all'ingrosso, più di due o tre atmosfere, come potevo accorgermi dal manometro metallico della pompa: quantità trascurabile rispetto all'esattezza delle indicazioni del manometro ad idrogeno la sensibilità del quale — come ho detto — era di $\frac{1}{100}$ del valore della pressione.

Subito verificata la pressione, procedevo alla determinazione delle due altezze dell'elettrodo del reostato a liquido corrispondenti ai due valori conosciuti della f. e. m., secondo quello che ho detto al N. 18. Queste due altezze venivano registrate sullo stesso foglio del cilindro girevole, su cui s'era disegnata la curva corrispondente alla variazione della f. e. m. di polarizzazione. Su questo foglio avevo quindi tutti gli elementi per calcolare ad ogni istante il valore di essa f. e. m.

La conoscenza della temperatura dell'ambiente mi serviva per introdurre le correzioni ad essa dovute nel valore della f. e. m. dei campioni Latimer-Clark.

Risultati generali delle esperienze.

21. Data la piccola variazione della f. e. m. di polarizzazione con la pressione, le varie esperienze le ho eseguite a pressioni varianti di 50 in 50 atm. Ad ogni atmosfera ho eseguite diverse determinazioni, non meno di tre quando i risultati erano concordanti, e qualche volta anche di più, se riscontravo in essi qualche leggera differenza. Delle determinazioni ad una stessa pressione, alcune erano fatte nello stesso giorno una di seguito all'altra, le rimanenti venivano effettuate con un intervallo di qualche giorno, per assicurarmi del tutto che le variazioni ottenute nel valore della f. e. m. di polarizzazione fossero dovute unicamente alla pressione e non dipendessero da cause accidentali.

I valori che riporto nelle tabelle seguenti sono ottenuti facendo, per ciascuna pressione, la media delle diverse determinazioni. In queste tabelle sono alquanto incerti — come ho detto avanti — i numeri corrispondenti ai primi istanti della polarizzazione. Tuttavia li ho riportati deducendoli alla meglio dall'andamento della curva segnata sul foglio del cilindro girevole. Da tale andamento appare infatti che le variazioni della f. e. m. di polarizzazione nei primi istanti siano proporzionali ai tempi trascorsi dal momento in cui è cominciato il fenomeno. Ma di ciò dirò meglio più avanti.

Inoltre è utile avvertire che l'ultima cifra decimale nei valori della f. e. m. di polarizzazione non è del tutto esatta, sia perchè la diminuzione della polarizzazione, per la non istantanea chiusura del voltmetro sull'elettrometro, può raggiungere 0,002 volta, sia perchè era facile commettere errori dello stesso ordine nella lettura delle f. e. m. sulla curva dell'esperienza. Tale cifra decimale quindi è approssimata di due o tre unità.

Le tabelle seguenti danno i risultati ottenuti adoperando come elettrolito una soluzione di acido solforico all'8% in peso.

Ho in corso lo studio di soluzioni di acido nitrico e acido cloridrico, delle quali darò relazione in una prossima Memoria.

1) Pressione ordinaria.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,721
0,20	0,954
0,30	1,165
0,40	1,385
0,50	1,490
0,60	1,566
0,70	1,614
0,80	1,661
0,90	1,703
1,00	1,731
1,33	1,784
1,66	1,824
2,00	1,836
3,00	1,859
4,00	1,876
5,00	1,898
6,00	1,904
8,00	1,911

2) 54,5 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,725
0,20	0,957
0,30	1,174
0,40	1,391
0,50	1,492
0,60	1,570
0,70	1,618
0,80	1,662
0,90	1,706
1,00	1,734
1,33	1,788
1,66	1,826
2,00	1,842
3,00	1,864
4,00	1,884
5,00	1,908
6,00	1,916
8,00	1,922

3) 99 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,726
0,20	0,966
0,30	1,181
0,40	1,394
0,50	1,496
0,60	1,571
0,70	1,620
0,80	1,664
0,90	1,708
1,00	1,736
1,25	1,782
1,50	1,814
1,75	1,837
2,00	1,848
2,50	1,868
3,00	1,876
4,00	1,895
5,00	1,919
6,00	1,928
8,00	1,932

4) 152 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,728
0,20	0,974
0,30	0,189
0,40	1,399
0,50	1,497
0,60	1,574
0,70	1,622
0,80	1,665
0,90	1,710
1,00	1,739
1,25	1,784
1,50	1,818
1,75	1,845
2,00	1,854
2,50	1,870
3,00	1,886
4,00	1,907
5,00	1,929
6,00	1,934
8,00	1,944

5) 198 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,731
0,20	0,978
0,30	1,201
0,40	1,407
0,50	1,499
0,60	1,575
0,70	1,623
0,80	1,668
0,90	1,711
1,00	1,742
1,25	1,786
1,50	1,820
1,75	1,847
2,00	1,859
2,50	1,872
3,00	1,890
4,00	1,910
5,00	1,931
6,00	1,940
7,00	1,952
8,50	1,956

6) 250 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,734
0,20	0,980
0,30	1,209
0,40	1,411
0,50	1,500
0,60	1,577
0,70	1,625
0,80	1,670
0,90	1,713
1,00	1,746
1,25	1,788
1,50	1,827
1,75	1,853
2,00	1,860
2,50	1,874
3,00	1,893
4,00	1,916
5,00	1,934
6,00	1,944
7,00	1,957
8,50	1,961

7) 301 atm.		8) 345 atm.		9) 399 atm.	
Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,735	0,15	0,737	0,15	0,738
0,20	0,983	0,20	0,985	0,20	0,986
0,30	1,215	0,30	1,221	0,30	1,225
0,40	1,414	0,40	1,417	0,40	1,418
0,50	1,503	0,50	1,505	0,50	1,506
0,60	1,577	0,60	1,578	0,60	1,579
0,70	1,626	0,70	1,627	0,70	1,627
0,80	1,672	0,80	1,675	0,80	1,677
0,90	1,714	0,90	1,716	0,90	1,718
1,00	1,748	1,00	1,752	1,00	1,756
1,25	1,792	1,25	1,805	1,25	1,810
1,50	1,838	1,50	1,847	1,50	1,851
1,75	1,858	1,75	1,866	1,75	1,870
2,00	1,865	2,00	1,878	2,00	1,883
2,50	1,874	2,50	1,886	2,50	1,891
3,00	1,896	3,00	1,907	3,00	1,914
4,00	1,919	4,00	1,923	4,00	1,931
5,00	1,937	5,00	1,948	5,00	1,953
6,00	1,948	6,00	1,957	6,00	1,962
7,00	1,959	7,00	1,966	7,00	1,971
8,50	1,968	8,50	1,976	8,50	1,982
10) 450 atm.		11) 505 atm.		12) 551 atm.	
Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,739	0,15	0,741	0,15	0,742
0,20	0,989	0,20	0,991	0,20	0,993
0,30	1,228	0,30	1,231	0,30	1,233
0,40	1,419	0,40	1,420	0,40	1,423
0,50	1,508	0,50	1,511	0,50	1,514
0,60	1,580	0,60	1,581	0,60	1,583
0,70	1,629	0,70	1,631	0,70	1,634
0,80	1,679	0,80	1,681	0,80	1,684
0,90	1,719	0,90	1,720	0,90	1,721
1,00	1,758	1,00	1,761	1,00	1,762
1,25	1,816	1,25	1,820	1,25	1,823
1,50	1,856	1,50	1,860	1,50	1,862
1,75	1,874	1,75	1,881	1,75	1,884
2,00	1,887	2,00	1,892	2,00	1,898
2,50	1,896	2,50	1,904	2,50	1,909
3,00	1,918	3,00	1,921	3,00	1,927
4,00	1,938	4,00	1,943	4,00	1,948
5,00	1,957	5,00	1,963	5,00	1,969
6,00	1,965	6,00	1,972	6,00	1,978
7,00	1,976	7,00	1,981	7,00	1,988
9,00	1,986	9,00	1,990	9,00	1,997

13) 603 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,744
0,20	0,994
0,30	1,234
0,40	1,425
0,50	1,515
0,60	1,585
0,70	1,636
0,80	1,686
0,90	1,723
1,00	1,764
1,25	1,824
1,50	1,863
1,75	1,888
2,00	1,909
2,50	1,916
3,00	1,930
4,00	1,950
5,00	1,971
6,00	1,981
7,00	1,990
9,00	2,001

14) 649 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,745
0,20	0,995
0,30	1,235
0,40	1,427
0,50	1,517
0,60	1,587
0,70	1,636
0,80	1,686
0,90	1,723
1,00	1,764
1,25	1,826
1,50	1,864
1,75	1,891
2,00	1,912
2,50	1,922
3,00	1,935
4,00	1,952
5,00	1,974
6,00	1,984
7,00	1,993
9,00	2,004

15) 694 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,747
0,20	0,995
0,30	1,236
0,40	1,428
0,50	1,518
0,60	1,589
0,70	1,637
0,80	1,687
0,90	1,724
1,00	1,765
1,25	1,829
1,50	1,864
1,75	1,897
2,00	1,917
2,50	1,928
3,00	1,937
4,00	1,958
5,00	1,974
6,00	1,985
7,00	1,996
8,00	2,004
9,50	2,007

16) 742 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,748
0,20	0,996
0,30	1,238
0,40	1,432
0,50	1,522
0,60	1,592
0,70	1,643
0,80	1,688
0,90	1,726
1,00	1,765
1,25	1,832
1,50	1,866
1,75	1,906
2,00	1,920
2,50	1,931
3,00	1,945
4,00	1,967
5,00	1,975
6,00	1,988
7,00	1,998
8,00	2,006
9,50	2,010

17) 809 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,749
0,20	0,997
0,30	1,239
0,40	1,435
0,50	1,526
0,60	1,597
0,70	1,645
0,80	1,689
0,90	1,728
1,00	1,767
1,20	1,832
1,40	1,862
1,60	1,888
1,80	1,907
2,00	1,925
2,50	1,936
3,00	1,958
4,00	1,968
5,00	1,977
6,00	1,989
8,00	2,008
9,50	2,014

18) 865 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,750
0,20	0,999
0,30	1,240
0,40	1,438
0,50	1,529
0,60	1,601
0,70	1,648
0,80	1,689
0,90	1,728
1,00	1,769
1,20	1,835
1,40	1,866
1,60	1,893
1,80	1,911
2,00	1,933
2,50	1,941
3,00	1,961
4,00	1,972
5,00	1,984
6,00	1,993
8,00	2,009
9,50	2,017

19) 919 atm.		20) 987 atm.	
Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,753	0,15	0,756
0,20	1,001	0,20	1,004
0,30	1,242	0,30	1,244
0,40	1,442	0,40	1,445
0,50	1,531	0,50	1,534
0,60	1,609	0,60	1,611
0,70	1,653	0,70	1,654
0,80	1,690	0,80	1,694
0,90	1,732	0,90	1,733
1,00	1,771	1,00	1,773
1,20	1,838	1,20	1,839
1,40	1,870	1,40	1,874
1,60	1,898	1,60	1,901
1,80	1,917	1,80	1,921
2,00	1,939	2,00	1,940
2,50	1,949	2,50	1,952
3,00	1,965	3,00	1,970
4,00	1,978	4,00	1,982
5,00	1,988	5,00	1,991
6,00	1,997	6,00	2,000
8,00	2,018	8,00	2,011
10,00	2,021	10,00	2,024

Uno sguardo ai numeri delle tabelle precedenti ci mostra come la f. e. m. di polarizzazione cresce rapidamente appena chiuso il circuito polarizzante. Dopo un secondo essa è molto vicina al suo valore massimo, il quale però viene raggiunto soltanto dopo parecchi secondi. Coi numeri delle tabelle 1), 6), 11), 20) ho descritte le curve rappresentate in alto della tav. 1. Sono state prese come ascisse i tempi contati dal momento della chiusura del circuito polarizzante, come ordinate i valori corrispondenti della f. e. m. di polarizzazione. Ciascuna curva si riferisce ad una determinata pressione.

Dalle curve suddette appare meglio l'andamento del fenomeno. Il rapido aumento della f. e. m. di polarizzazione nei primi istanti è tale che al principio le curve hanno un tratto rettilineo che si accosta molto alla verticale. Sembra perciò che nei primi istanti la f. e. m. di polarizzazione cresca proporzionalmente ai tempi.

Già dopo $\frac{1}{3}$, circa di secondo la variazione comincia ad essere più lenta; dopo due secondi poi essa è lentissima, e un'altra volta le curve diventano quasi rette.

A causa di questa variazione lentissima, è molto difficile dare con esattezza il momento in cui è raggiunto il massimo della polarizzazione. Nel computo del tempo per arrivare a questo massimo alle varie pressioni, non ho potuto fare, a meno di contentarmi di una approssimazione di un secondo circa e qualche volta anche due. Ma ciò non credo apporti danno alcuno all'esattezza dei risultati, poichè le variazioni della f. e. m. di polarizzazione vicino al massimo sono così piccole da potersi trascurare.

Riporto nella tab. 21), i valori massimi della f. e. m. di polarizzazione alle varie pressioni.

21)

Pressione	f. e. m.	Pressione	f. e. m.
1	1,911	505	1,990
54,5	1,922	551	1,997
99	1,932	603	2,001
150	1,944	649	2,004
198	1,956	694	2,007
250	1,961	742	2,010
301	1,968	809	2,014
345	1,976	865	2,017
399	1,982	919	2,021
450	1,986	987	2,024

Coi numeri di questa tabella ho descritta la curva in basso della tavola citata, prendendo come ascisse le pressioni e come ordinate i valori massimi corrispondenti della f. e. m. di polarizzazione.

L'esame di questa curva basta a mostrarci come il valore massimo della polarizzazione cresca con la pressione. L'aumento però non è costante. Esso va via via diminuendo col l'innalzarsi della pressione.

Conclusioni.

Raggruppando i risultati ottenuti col presente lavoro, possiamo concludere :

1° A pressione costante la f. e. m. di polarizzazione aumenta rapidamente nei primi istanti (per circa un secondo), e poi lentamente raggiunge un valore massimo.

2° Oltre a ciò nei primi istanti l'aumento della f. e. m. di polarizzazione può ritenersi proporzionale ai tempi decorsi dalla chiusura del circuito polarizzante. Dopo circa un minuto secondo la curva rappresentativa del fenomeno ha l'aspetto di un ramo di iperbole equilatera.

3° La f. e. m. massima di polarizzazione cresce con la pressione, più rapidamente alle pressioni più basse che alle più elevate.

Istituto fisico della R. Università di Pisa,
Settembre 1898.

SULLA VELOCITÀ DELLE ONDE HERTZIANE NEI MEZZI DIELETTRO-MAGNETICI.

(Verifica sperimentale della relazione $V_1^{-1} \cdot V \cdot \sqrt{\epsilon} \cdot \sqrt{\mu} = 1$),

per i Dottori V. BOCCARA ed A. GANDOLFI ¹⁾).

Introduzione.

La teoria elettro-magnetica della luce oramai avvalorata dalle molte esperienze, che sono state fatte oltre quelle classiche di Hertz, porta a due principali conseguenze: 1° l'uguaglianza della costante dielettrica col quadrato dell'indice di rifrazione elettrico; 2° la verifica della relazione

$$\frac{V}{V_1} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \cdot \mu}} \quad ^2)$$

dove con V_1 e V s'indicano le velocità delle onde elettriche

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

2) Hertz. Untersuchungen über die Ausbreitung der electrischen Kraft, pag. 251.