

RELAZIONE FRA LA CONDUCIBILITÀ ELETTRICA E LA COMPOSIZIONE DEI
CARBONI DI VARIE SPECIE; NOTA DI ADOLFO BARTOLI.

I. Nelle lunghe ricerche che in collaborazione al prof. G. Papasogli ho da vari anni instituite sulla elettrolisi con elettrodi di carbone ⁽¹⁾ di varie specie, ho dovuto occasionalmente misurare la conducibilità di moltissime specie di carboni ed insieme sugli stessi campioni ho dovuto determinare la composizione con accurate analisi per dopo trasformarli con l'azione del cloro ad altissima temperatura in puro carbonio. Altre analisi ed altre ricerche di conducibilità ho voluto aggiungere per completare il materiale per questo lavoro, aiutato in ciò moltissimo dallo zelo illuminato del mio bravo aiuto ed amico prof. E. Stracciati al quale rendo le più sentite grazie. E così pure ringrazio l'egregio giovane Adolfo Mochi allievo di questa scuola, che ha voluto incaricarsi di alcune misure che richiedevano una grande pazienza ed un tempo assai lungo.

I risultati ottenuti hanno un certo interesse e li espongo qui il più concisamente che mi sia possibile.

II. Ho sperimentato cercandone la conducibilità e facendo sul campione l'analisi organica, sulle seguenti specie di prodotti carbonosi e di carboni:

Acido ulmico ed umico, ulmina ed umina ⁽²⁾; sostanze ulmiche derivanti dal legno; lignite di varie provenienze; carbone ottenuto per l'azione del cloro sopra gli idrocarburi dei petrolii d'America; carbone ottenuto come capomorto della distillazione della colofonia; carbone ottenuto carbonizzando il legno a 270°-300°; nero animale purificato con gli acidi; nero di fumo, cosiddetto di Venezia, ottenuto per la combustione incompleta delle trementine; braccia di forno, carbone di legno preparato a non molto elevata temperatura; carbone di vite, di quercia, ec. ottenuto alla temperatura di fusione del rame; nero di fiamma ottenuto dalla combustione del gaz luce di Firenze, come deposito coerente su tubi

(1) Vedi *N. Cimento*, o *Gazzetta Chimica di Palermo*, anni 1880-81-82-83-84.

(2) Da me preparate nel modo che indica il Mulder. Vedi Berzelius, *Relazione intorno ai progressi della Chimica*, vol. III, e *Dizionario di Chimica*.

di ferro riscaldati a 500°-600° circa; carbone di legna riscaldato per molto tempo, in vasi chiusi, alla temperatura di fusione del ferro; carbone di storta grezzo della officina del gaz di varie località; carbone di storta idem purificato per l'azione degli acidi prima e poi per l'azione del cloro ad alta temperatura; grafiti di varia provenienza.

La non conducibilità di alcuni di questi campioni veniva provata (dopo averli per molte ore seccati a 100° e poscia per un tempo più breve a 200°) con una forte pila di 400 elementi zinco-carbone nell'acido cromico, e con un galvanometro a lungo filo e a sistema astatico.

Per quelli conduttori si usava lo stesso galvanometro od un altro galvanometro a filo corto ed una pila composta da una Daniell fino a dieci Bunsen, secondo la conducibilità del campione su cui si sperimentava.

I carboni, prima di misurarne la conducibilità, erano prima, come ho detto, seccati a 100° per 24 ore almeno, poi per varie ore a 200° e si lasciavano freddare entro un disseccatore in presenza di acido solforico.

Le combustioni sono state fatte nei soliti tubi di combustione (canne da fucile, a tortiglione, calibro 16, lunghe 1 metro e 20 cent.; fabbricate a Brescia) che io impiego sempre nelle analisi organiche, come più comode del vetro e più economiche; il comburente era l'ossigeno puro, perfettamente secco (*). In queste analisi si è avuto di mira principalmente l'esatta misura della quantità d'idrogeno contenuta nel campione analizzato: la sostanza carbonosa finamente polverizzata era contenuta in una navicella di platino: prima di introdurla nel tubo a combustione era stata seccata prima per 48 ore a 100° e poscia per 8 ore a 200° e così calda introdotta nel tubo. A questo lungo disseccamento si deve se nella tavola che segue la quantità d'idrogeno si troverà in generale più scarsa, di quello che è indicato nei trattati (*).

(1) Dieci litri di ossigeno così disseccato, passando pel tubo da fissare l'acqua non producevano nemmeno un milligrammo di variazione di peso.

(2) Si noti che con la lunga esposizione in stufa a 200°, oltre l'acqua igrometrica, può perdersi per combustione anche un poco d'idrogeno. Infatti a 250° molti dei carboni leggeri, s'incenerivano completamente: ed a 200° perdevano incessantemente di peso.

QUALITÀ DEL CARBONE	Conducibilità elettrica della sostanza ben disseccata — Le sostanze sono scritte in ordine di conducib. elettrica crescente	Idrogeno su 100 parti di sostanza dissecc. a 200°
I Acido ulmico, ulmina, acido umico, umina ottenuti per la ebullizione di una soluzione di zucchero con un po' di acido solforico, fuori e in contatto dell'aria come indica Mulder (Berzelius, <i>Fests polittechnis</i> , Chimica organica) Vol. III pag. 190 e seg.	Non conduce affatto. Infatti interposta fra due piccole lamine metalliche in comunicazione coi poli della pila di 400 elementi il galvanometro non ha deviato affatto. Se però aveva preso un poco d'umido col tenerla esposta all'aria per qualche ora, il galvanometro deviava assai. Questa osservazione vale per tutti gli altri carboni poco conduttori (2).	4,2
II Sostanza ulmica del legno lungamente sotterrato.	Non conduce. Le stesse esperienze precedenti.	4,8 a 5,2
III Ligniti di varie località.	Non conducono. Solamente con qualche campione ben secco ho avuto deboli cenni di conducibilità che debbono attribuirsi a tracce di minerali conduttori (piriti) che si trovano disseminate intorno a certi punti (3).	2,8 a 3,7
IV Carbone ottenuto carbonizzando il legno a 280°-300°.	Non conduce.	3,0 a 3,7
V Carbone ottenuto come capomorto dell'azione del cloro sopra gli idrocarburi del petrolio di America.	Non conduce.	2,8 a 2,9
VI Carbone ottenuto come capomorto della distillazione della colofonia.	Non conduce.	1,6 ad 1,9
VII Nero di ossa del commercio purificato per lunga ebullizione con l'acido cloridrico diluito.	Non conduce. Ma però se viene arroventato all'aria per una mezz'ora, acquista una certa conducib., permanentemente.	1,3 ad 1,8
VIII Nero fumo di Venezia, ottenuto per la combustione delle trementine: purificato per l'azione dell'alcole bollente, della soda e dell'acido cloridrico.	Conduce, ma poco.	1,0 ad 1,3
IX Carbone di legna leggero, ottenuto per incompleta carbonizzazione, in vasi chiusi a circa 450°-500°.	In alcuni punti si hanno segni di conducibilità, ma debolissima.	1,3 ad 1,5
X Braccia di forno da pane.	Alcuni pezzi conducono a malapena: altri non conducono affatto.	1,2 ad 1,4
XI Carbone di legno di vite, di quercia, di bossolo, di zucchero ec. e braccia di forno mantenuta per 11 ore entro crogiuolo chiuso, alla temperatura di fusione del rame.	Conduce bene. Con due sole Bunsen si osserva una piccola scintilla d'incandescenza quando vi si fanno scorrere (vicini fra loro) i reofori.	1 ad 1,05
XII Nero di fiamma ottenuto da 20 bruciatori Bunsen, che bruciavano con fiamma un po' luminosa, sopra una canna di ferro mantenuta a rosso scuro. È nero vellutato ed ha una debole coerenza, serbando la forma della canna sopra cui si è deposto.	Conduce tanto più quanto più è compresso, in un tubo o fra due lamine (3).	0,44

(1) Essi conducono tanto meglio quanto maggiore è l'umidità che contengono.

(2) Le *piriti* di ferro, i solfuri di nickel, cobalto, bismuto, argento, rame, le galene, la pirolunite ec. godono di una conducibilità metallica, Wartmann, *Bibl. Un. de Genève* 1853, e Du Moncel, *Ann. de Ch. et de Phys.* s. V. T. X.

(3) Un disco di nero di fiamma, compresso, fa parte di uno strumento che Edison ha chiamato *microtasometro*.

	QUALITÀ DEL CARBONE	Condutibilità elettrica della sostanza ben disseccata	Idrogeno su 100 parti di sostanza dissecc. a 200°
		Le sostanze sono scritte in ordine di conducib. elettrica crescente	
XIII	Carbone di legno di diverse qualità, carbone di zucchero; braccia ec. mantenute per 12 ore alla temperatura di fusione del ferro entro canna di porcellana chiusa.	Conduce bene. Alcuni pezzi più compatti avevano una conducibilità valutabile a circa 0,0004 (determinazione incerta a causa della forma poco regolare).	0,31 a 0,36
XIV	Carbone di storta gruzzo, denso 1,76 (Dall'Officina del Gaz di l'rato).	Condutibilità specifica da 0,007 a 0,009 (?).	0,210
XV	Carbone di storta tagliato in quadrelli; da carboni che da 20 anni avevano servito quasi continuamente per le pile Bunsen, nel Gabinetto di Fisica dell'Istituto Tecnico di Firenze.	Condutibilità specifica da 0,0095 a 0,012.	0,175
XVI	Lo stesso precedente, per molte settimane tenuto negli acidi fluoridrico, cloridrico, nitrico, potassa e poi lavato con acqua.	Idem.	0,143
XVII	Lo stesso ridotto in quadrelli di 3 millimetri di lato, purificati per l'azione del cloro secco ad altissima temperatura per 12 ore (Gennaio 1881).	La temperatura diminuiva la resistenza specifica di questo carbone secondo la formula $R_t = R_0 (1 - 0,0008444)$ verificata fra 20° e 450°. Un altro campione condusse alla formula $R_t = R_0 (1 - 0,0008247)$ fra 20° e 800°. Il carbone si scaldava in un tubo di porcellana, pieno di biossido di carbonio, o di azoto (?). Per l'azione del cloro ad altissima temperatura si formano delle piccolissime cavità entro il carbone, per la quale riesce difficile il giudicare se vi sia stato o no un aumento di conducibilità, in seguito all'azione del cloro.	0,0832
XVIII	Idem. purificato al cloro per la durata di 24 ore.		0,0490
XIX	Idem. purificato al cloro per la durata di 60 ore.		0,0220
XX	Idem. purificato al cloro per la durata di 88 ore.		0,0170
XXI	Grafite di Piemonte; densa 2,289; poco lucente; assai tenace; scaldata a bianco per varie ore in erogiole chiuso (mi fu procurata dal chiarissimo sig. E. Pegna).	Conteneva il 20,71 per 100 di ceneri, composto di allumina, calce, ossido di ferro e piccole quantità di rame. Conduce meno bene del carbone di storta a causa della grande quantità di sostanze estranee.	0,0648
XXII	Grafite di Boemia; scaldata idem. (procuratami dalla casa Lenoir e Forster di Vienna in grossissimi blocchi).	Conteneva il 12 circa % di ceneri. Conduceva assai bene.	---
XXIII	Grafite di Ceylan; scaldata idem. Magnifico campione, procuratami dal sig. T. Schuchardt di Goerlitz.	Conteneva il 5,89 % di ceneri. Conduce circa sei ad otto volte meglio del carbone di storta: La conducibilità cresce con la temperatura (?).	traccio

(1) La conducibilità dei carboni, e la loro variazione con la temperatura, venivano studiate col metodo del Ponte di Wheatstone, introducendoli nel circuito per mezzo di fili di rame saldati con ricchezza di saldature a delle guaine di rame depositate per galvanoplastica alle estremità del carbone da studiarli.

(2) Il Beetz (*Pogg. Ann.* CLVIII, 653) trovò per conducibilità riferita al mercurio i numeri 0,00017 pel carbone da pila di resistenza eccessiva; 0,0110 per il carbone di storta di Monaco; 0,0138 poi carboni di una pila costruita dal Ruhmkorff; 0,0288 pel carbone da lampada elettrica. Il Siemens trovò 0,0136 pel carbone di storta di Berlino e il Muraoka 0,01813 per un altro carbone di storta.

(3) Il Muraoka (*Ann. der Physik und Chemie*, Bd XIII. s. 307, 1881) trovò 0,082 per conducibilità specifica della grafite di Siberia; 0,001 per quella delle matite di Faber.

III. Dalla tavola precedente risulta chiaramente che qualunque sia la sostanza organica da cui si parte per ottenere il carbonio con successive trasformazioni per via degli ossidanti o disidrogenanti (ossigeno, cloro, ec.) o per l'azione del calore, la conducibilità dapprima nulla (se la sostanza organica punto di partenza, era solida) si mantiene pure nulla nelle prime trasformazioni, finchè per l'azione prolungata di una temperatura vicina al rosso scuro appariscono tracce di conducibilità, nello stesso tempo che la quantità d'idrogeno percentuale è ridotta all'1,20 circa. Seguitando ancora l'azione del calore a più alta temperatura la carbonizzazione si fa più completa, e mentre la quantità d'idrogeno percentuale si fa sempre più piccola, la conducibilità diventa sempre maggiore, e l'aumento continuerebbe, non vi è dubbio, ancora per le elevatissime temperature che si ottengono con l'arco voltaico, trasformandosi in tali condizioni il carbonio ordinario o amorfo, in grafite, come ha stabilito il Berthelot nelle sue belle ricerche sul carbone (1).

La quantità per cento di idrogeno che si trova nel carbone nel quale comincia ad osservarsi la conducibilità è stata quasi sempre la stessa ed ha oscillato ben poco con carboni omogenei ottenuti da sostanze diversissime come cellulosa, zucchero, idrocarburi ricchissimi in idrogeno come le paraffine; eteri composti, acidi grassi ec. ec. Inoltre esso si trova sempre in tutte le specie di carboni, anche in quelle perfettamente esenti da azoto e da ossigeno; e per l'azione delle temperature le più elevate esso rimane sempre, mentre questi altri due elementi sono già quasi completamente scomparsi (2). Ecco perchè nelle analisi dei carboni ho preso piuttosto di mira l'idrogeno.

IV. Si noti però che si possono fare ad arte e potrebbero benissimo trovarsi formate, delle mescolanze conduttrici fatte con carbonio buon conduttore intimamente impastate con una sostanza che potrebbe anche esser ricchissima d'idrogeno, per modo

(1) Berthelot, *Recherches sur les états du carbone Ann. de Ch. et de Phys* 4. s. T. XIX. pag. 392 e pag. 419.

(2) Molto volte il carbone di storta contiene tracce di azoto; che si possono riconoscere riscaldandolo col potassio ec. ec.

Qualunque sia la causa di questo fatto non deve maravigliare dacchè appunto col carbone scaldato a bianco insieme con potassa, si può ottenere in quantità cianuro di potassio col farvi passare una corrente di azoto.

che si avrebbe così un corpo buon conduttore a causa del carbonio, quantunque potesse contenere anche il 14 % di idrogeno!

Tale appunto è la mescolanza conduttrice che può farsi impastando una parte di buona grafite ridotta in polvere impalpabile con 20 di paraffina, la quale contiene come si sa dal 14,4 al 15,4 per cento di idrogeno ⁽¹⁾: avendo cura di tenere sempre agitata la miscela fusa quando è per solidificare, si ottiene una massa scura lucente tanto conduttrice che può servire da elettrodo per depositarci elettroliticamente i metalli: e la conducibilità non è solo alla superficie ma sì nell'interno come si può provare facendovi due fori e dentro penetrandovi con due aghi in comunicazione con una pila e con un galvanometro. Ecco dunque un corpo che non contiene che carbonio e idrogeno, il quale conduce benissimo quantunque contenga il 14,3 % di idrogeno ⁽²⁾.

Con una mescolanza intima di una parte della stessa grafite e di trenta parti di paraffina, non si aveva più conducibilità.

Questi risultati li ho ottenuti con grafite ridotta ad un grado di sottigliezza estrema e poi impastata in pani, che si trovano in commercio col nome *W. G. Nixey's Black Lead* ⁽³⁾. Ho provato anche con grafite Ceylan, della più bella qualità, procuratami dallo Schuchardt di Goerlitz: questa dopo pestata finamente veniva passata per setaccio finissimo, e di nuovo polverizzata con mortaio meccanico. Con questa polvere impastata con paraffina non ho potuto ottenere la conducibilità che quando la proporzione era almeno di 1 di grafite a 12,5 di paraffina.

Con altre grafiti e col carbone di storta finamente polverizzato ho ottenuto risultati anche meno favorevoli: cioè occorreva un po' più di carbonio, su cento di paraffina per ottenere la conducibilità.

Tutto dipende dunque dal grado di divisione delle particelle di carbonio che si mescolano al coibente: non dubito punto che spingendo questa divisione al più alto grado che si possa raggiungere, si impartirebbe la conducibilità ad un coibente, impa-

(1) Secondo le analisi di Anderson e di Brodie. *Compara Watts, Dict. of chemistry* Vol. IV. pag. 343.

(2) Dato che la paraffina impiegata avesse contenuto solo il 15 % di idrogeno.

(3) Si trovano in Firenze presso la Farmacia della Legazione Britannica (Via Tornabuoni).

standovi intimamente una quantità per cento di carbonio, molto ma molto più piccola del 5 da me trovato nella prima esperienza (*).

V. Si presenta ora da sè una questione che ha un certo interesse perchè si collega con quella della costituzione dei carboni. La conducibilità dei carboni che contengono poco idrogeno è dovuta a carbonio puro che si troverebbe disseminato nella massa carbonosa; oppure è la massa carbonosa stessa che conduce da sè senza bisogno del carbonio che può contenere?

In verità se si considera che nessuna sostanza organica solida, conduce, e che vi sono molti composti organici ben definiti i quali contengono poco più dell' uno per cento di idrogeno, mentre il carbone coll' 1 per cento d' idrogeno conduce, si è condotti ad ammettere come più probabile la prima proposizione, cioè che la conducibilità sia dovuta a carbonio puro disseminato nella massa carbonosa.

Si aggiunga che la seconda ipotesi non potrebbe render ragione dei fatti se non ammettendo che la massa carbonosa fosse costituita per la massima parte da carbonio puro e quindi conduttore, entro cui fosse disseminata una sostanza carbonosa ricca però d' idrogeno: ma ciò oltre ad essere in contradizione col buon senso, perchè non si saprebbe ammettere una trasformazione immediata di una sostanza organica, in un' altra che è quasi intieramente costituita da carbonio puro, è in contradizione coi fatti,

(1) Si osservi che uno strato di platino o di oro di circa $\frac{1}{100000}$ di millimetro deposto sopra una lastra di vetro ne rende ben conduttrice la superficie. S' immagini ora una massa isolante attraversata da tre sistemi ortogonali di strati paralleli equidistanti e separati dall' intervallo di 1 decimo di millimetro. Supponiamo questi strati costituiti da platino od oro ed aventi lo spessore sopra indicato, il quale basta a impartire la conducibilità alla superficie della lastra di vetro. La massa sarà dunque divisa da questi tre sistemi di strati in tanti cubettini di $\frac{1}{10}$ di millimetro di lato, rivestiti sulle sei faccie di uno strato conduttore in buona comunicazione elettrica con tutti gli strati conduttori che rivestono gli altri cubettini. È evidente che penetrando in questa massa, a una certa profondità (per più sicurezza) con due stili od aghi non troppo fini, la massa si comporterà come buona conduttrice: si potrebbe con lo stesso risultato supporre un millimetro la distanza degli strati. Ecco dunque una massa isolante divenuta conduttrice coll'aggiunta del centomillesimo del suo volume, di un corpo buon conduttore, saviamente distribuito nell' interno della sua massa.

in quantochè tutte le sostanze segnate nella tavola precedente fino al n.° 12 inclusive, cioè fino al carbone di legno che ha subito una temperatura piuttosto elevata, ma inferiore a quella del rame che fonde, ed al nero di fiamma sono intieramente ossidate dalle soluzioni di ipoclorito e da queste trasformate in biossido di carbonio, acido ossalico, e varii altri acidi, insieme con piccola quantità di mellico: mentre nelle stesse condizioni il *carbonio amorfo* non è affatto attaccato ⁽¹⁾.

Si può dunque ritenere come conseguenza probabile di questi studii, « *che i varii carboni debbano la loro conducibilità a « particelle finissime di puro carbonio intimamente mescolate « nella loro massa* ».

La formazione di queste particelle si potrebbe spiegare per l'azione del calore unita a quelle degli ossidanti, diversa nei diversi punti della massa carbonosa ⁽²⁾. Le particelle che avranno subito maggior temperatura e maggiore azione chimica, quelle più facilmente saranno ridotte a carbonio conduttore.

Queste proposizioni non discordano dalle idee che il Berthelot ha espresso già da molto tempo sulla formazione dei carboni, e ne sono come un complemento ⁽³⁾.

Firenze 20 Maggio 1884.



(1) Vedi la memoria Bartoli e Papasogli, *Nuova contribuzione alla istoria del carbonio*. — *Atti della Società Toscana di Scienza Naturali*, Vol. VI, Fasc. 1° Pisa 1883, e la memoria *Sull'azione dell'ipoclorito sulle varie specie dei carboni* pubblicata nel giornale *L'Orosi*, Firenze, 1884.

(2) Infatti il solo calore non è sufficiente a togliere l'idrogeno dal carbone di storta, dove esso è in proporzione più piccola del 3 o 4 per mille; occorre insieme l'azione chimica, quella del cloro per esempio.

Parimente bruciando nell'ossigeno del carbone polverizzato che contenga anche pochissimo idrogeno come il 3 o 4 per mille; la maggior parte dell'acqua si raccoglie nel primo periodo della combustione in seguito passa quasi esclusivamente biossido di carbonio.

(3) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, T. II. pag. 137; Parigi 1879. Quivi Egli definisce il carbonio come lo stato limita verso cui tendono i carboni, per l'azione di una temperatura che cresce fino a divenire la più elevata che si sappia produrre.