

RICERCHE SULLA DISSIMETRIA MOLECOLARE DEI PRODOTTI ORGANICI NATURALI; LEZIONI PROFESSATE ALLA SOCIETÀ CHIMICA DI PARIGI DAL SIG. M. L. PASTEUR (1).

Traduzione.

Lezione prima.

1

Alla fine dell'anno 1808, Malus annunciò che la luce riflessa da tutti i corpi opachi o diafani, acquistava nuove e straordinarie proprietà, le quali la distinguevano essenzialmente dalla luce che ci trasmettono direttamente i corpi luminosi.

Malus chiamò *polarizzazione* la modificazione che la luce subisce nel momento della sua riflessione. In seguito si distinse col nome di *piano di polarizzazione* del raggio, il piano medesimo di riflessione, cioè il piano passante pel raggio incidente e la normale alla superficie riflettente.

Malus non limitò a queste le sue scoperte sulla luce polarizzata; si conosceva da lungo tempo che un raggio di luce diretta, si divide costantemente in due fasci bianchi e della medesima intensità passando attraverso di un romboide di carbonato di calce. Cosicchè la fiamma di un lume riguardata attraverso di un siffatto romboide apparisce sempre doppia e le due immagini hanno il medesimo splendore.

Huygens e Newton avevano già osservato che la luce, la quale ha attraversato un cristallo di spato d'islanda, non si diportava più come la luce diretta. Infatti se riguardiamo attraverso di un nuovo romboide l'una o l'altra delle due immagini anzidette del lume della candela: 1°. Non vi sarà sempre biforcazione del raggio; 2°. Quando vi ha biforcazione, le

(1) L'importanza di questo lavoro dell'illustre Autore, ci ha determinati ad inserirne qui per distesa la traduzione.

due immagini non hanno la stessa intensità. La luce che ha traversato un cristallo birefrangente è dunque diversa dalla luce naturale o diretta. Ciò posto, Malus provò che la modificazione impressa alla luce dalla doppia refrazione era identica a quella che produce la riflessione alla superficie dei corpi opachi o diafani; in altri termini che i due raggi ordinario e straordinario forniti da un cristallo birefrangente, sono raggi polarizzati.

Malus ha stabilito con tanta lucidità sin dall'origine queste feconde scoperte, e nella esposizione accurata dei fatti si è servito di un linguaggio così preciso, che leggendo le sue Memorie, si giudicherebbero redatte jeri. Se non che la sorte non gli permise di proseguire nella sua opera; una morte prematura l'ha rapito alla scienza nel 1812 all'età di 37 anni. Per buona ventura due celebri fisici, giovani allora e pieni di attività, i signori Biot e Arago, ne raccolsero il retaggio, e non tardarono essi pure ad illustrarsi con scoperte famose nella nuova via che Malus aveva dischiusa alla scienza.

Nel 1811, Arago riconobbe che allorchando un raggio polarizzato traversa normalmente una lamina di cristallo di rocca tagliata perpendicolarmente al suo asse, se si analizza il raggio emergente per mezzo di un romboide di spato d'islanda, esso dà *costantemente due immagini* in qualunque posizione del romboide, e le due immagini sono colorate di tinte complementarie. Allorchè la grossezza dello spato è tale da non rendere possibile una intiera separazione dei due fasci, l'immagine è bianca dove essi si sovrappongono in parte.

Questa esperienza accennava una doppia anomalia alle leggi ordinarie nei cristalli birefrangenti. Ogni altro cristallo ad un asse tagliato normalmente a questo asse avrebbe fornito due immagini bianche invece delle colorate, e nelle due posizioni rettangolari del romboide analizzatore, le immagini si sarebbero ridotte ad una sola.

La conclusione di Arago fu, che i risultati della esperienza precedente sono precisamente quelli che seguirebbero supponendo che i raggi diversamente colorati del fascio bianco incidente, fossero all'uscire dalla lamina di quarzo, polarizzati in piani differenti.

Arago non si occupò più di questi sorprendenti fenomeni, di cui il sig. Biot presentò fino dal 1813 tutte le leggi fisiche isolandoli sagacemente da tutti gli altri, tra i quali Arago ha sembrato confonderli.

Il sig. Biot formò il raggio polarizzato successivamente con ciascuno dei raggi semplici dello spettro e trovò: che il piano di polarizzazione primitivo era deviato di un angolo proporzionale alla grossezza della lamina; che quest'angolo era differente per ciascun colore semplice e che andava crescendo con la refrangibilità secondo una legge determinata. Egli fece inoltre l'osservazione curiosissima che fra le lamine ottenute dai diversi aghi di quarzo, alcune vi erano che deviavano i piani di polarizzazione a destra, altre a sinistra seguendo le medesime leggi.

Ma la scoperta più importante dello stesso Fisico in questo genere di fenomeni, è senza dubbio, quella della deviazione impressa ai piani di polarizzazione da molti prodotti organici naturali, l'essenza di trementina, le soluzioni di zucchero, di canfora, d'acido tartarico. Il primo annunzio di questo fatto si trova nel *Bullettino di Dicembre 1815 della Società Filomatrica*.

Per la piena intelligenza di questa Lezione noi dobbiamo particolarmente considerare la esistenza della proprietà rotatoria nell'acido tartarico e la mancanza di questa proprietà nell'acido paratartarico o racemico, isomero all'acido tartarico.

Esistono dunque prodotti organici liquidi o disciolti nell'acqua, i quali sono dotati della proprietà rotatoria, e rammentano sotto questo rapporto il quarzo cristallizzato e solido. Se non che è necessario di notare che quest'analogia col quarzo non era che apparente. Eravi nei due casi deviazione del piano di polarizzazione, ma i caratteri del fenomeno erano assai diversi.

Mi spiego: il quarzo devia, ma è d'uopo che esso sia cristallizzato; disciolto ed anche solido ma non cristallizzato non ha più azione. Di più, la cristallizzazione sola non basta; è necessario tagliarlo in lamine perpendicolari all'asse. Infatti se si provi ad inclinare un poco la lamina sulla direzione del raggio, l'azione diminuisce sino a rendersi nulla.

Lo zucchero devia (e ciò che dico dello zucchero si verifica su tutti gli altri prodotti organici) ma è duopo che lo zucchero sia disciolto, ovvero che sia solido e amorfo come sarebbe lo zucchero d'orzo. Lo zucchero allo stato cristallino, non dà a divedere veruna azione.

Il tubo che contiene la soluzione di zucchero, può essere inclinato e la deviazione non cangia mantenendo costante la grossezza ed anche agitando vivamente il liquido per mezzo di un movimento di orologeria, il fenomeno si mantiene lo stesso.

Ond'è che il sig. Biot concluse sin da principio con pieno rigore, che l'azione esercitata dai corpi organici era un'azione molecolare, propria delle ultime loro particelle e dipendente dalla loro individuale costituzione. Nel quarzo, il fenomeno risulta dal modo di aggregazione delle sue particelle cristalline.

Questi sono i precedenti fisici, permettetemi di esprimermi così, delle ricerche di cui vi debbo ragionare. Ecco i loro precedenti mineralogici.

2.

L'emiedria è certamente una delle particolarità della cristallizzazione che è più facile di afferrare nella sua manifestazione esterna. Considerate, per esempio, una specie minerale cristallizzante nella forma cubica. Questa specie, come ognuno conosce, potrà rivestire diversi generi di forme determinate dalla legge di simmetria; legge sì naturale che può essere ricevuta come un assioma di fisica. Questa legge esprime: essendo dato un genere di forma, si ottengono tutti gli altri compatibili con quello, mediante un artificio che consisterebbe a modificare, o a troncare, come diceva Ramé de Lisle, nello stesso tempo e nello stesso modo, le parti identiche. Si chiamano spigoli identici quelli che risultano dall'intersezione di faccie rispettivamente identiche intersecantesi sotto il medesimo angolo; e angoli solidi identici, quelli che sono formati da angoli diedri rispettivamente eguali e similmente disposti. Per esempio nel cubo non vi è che una sola specie di angoli solidi e una sola specie di spigoli. Che uno degli angoli solidi sia troncato da una faccia egualmente inclinata sulle tre faccie dell'angolo solido;

tosto gli altri sette angoli dovranno esserlo nel medesimo tempo da una faccia della medesima natura. Questo è appunto ciò che si riscontra nell'allume, nella galena ed in generale in tutte le specie cubiche.

Consideriamo ora un prisma retto a base romba. Gli otto spigoli delle basi sono identici. Se uno è troncato, i sette altri lo dovranno essere e nel medesimo modo. I quattro spigoli verticali sono di altra specie. Generalmente parlando essi non saranno troncati nel medesimo tempo in che lo sono quelli delle basi, e se anche lo fossero, lo sarebbero in modo diverso.

Questi soli esempi bastano per far bene concepire la legge di simmetria e la sua applicazione.

Ora non vi può essere difficoltà a farsi un'idea precisa della emiedria. L'esperienza ha mostrato già da lungo tempo, ed Haüy ne conosceva esempi celebri, che in un cristallo, la metà soltanto delle parti identiche è qualche volta modificata nel medesimo tempo e modo. Si dice che allora sussiste un'emiedria.

Così un cubo dovrebbe essere troncato, come abbiamo detto in tutti i suoi otto angoli solidi; ma in certi casi esso non lo è che in quattro. La boracite ci offre pure un esempio simile.

In queste circostanze, la modificazione ha luogo in modo tale che prolungando le quattro sezioni tanto da far sparire le faccie del cubo, si ottiene un tetraedro regolare.

Se la modificazione fosse applicata ai quattro angoli restanti, essa produrrebbe un altro tetraedro regolare identico e sovrapponibile al primo. Esso non ne differirebbe che per la sua posizione sul cubo.

Riprendiamo il nostro prisma retto troncato agli otto spigoli delle sue basi. Per certe specie la troncatura non si verifica che sopra la metà degli spigoli ed anche qui accade che le troncature effettuandosi sugli spigoli opposti a ciascuna base e in croce alle due estremità, prolungate convenientemente conducono a un tetraedro.

Vi sono anche in questo caso due tetraedri possibili, come abbiamo veduto pel cubo, diversamente collocati per rapporto al prisma, secondo che si conservi il tale o il tal altro gruppo delle quattro troncature; se non che qui i due tetraedri non

sono assolutamente identici. Sono tetraedri simmetrici che non possono sovrapporsi.

Queste nozioni bastano per farci concepire che cosa sia l'emiedria e ciò che dobbiamo intendere per faccie o forme emiedriche.

Ora il quarzo, di cui parlavamo poc'anzi, è una delle rare sostanze minerali tra cui Haüy ha riscontrato delle faccie emiedriche. Tutti conoscono la forma abituale di questo minerale, che è un prisma esagonale regolare sormontato da due piramidi a sei faccie. È evidente che gli angoli tridri situati alla base delle faccie della piramide sono identici e per conseguenza se uno di essi contiene una faccia, essa dovrebbe egualmente riprodursi su tutti gli altri. Questo è appunto ciò che accade per la faccia detta *rombifera* dai mineralogisti.

Ma Haüy ha osservato per il primo in certi campioni, una faccia differentissima da questa ch'egli ha indicata con la lettera x , la quale cade più da una parte che dall'altra senza essere doppia, come l'esigerebbe in questo caso la legge di simmetria. Un'altra particolarità assai curiosa di questi cristalli non era sfuggita ai cristallografi; e questa consiste che dessa faccia x s'inclina ora in un senso ora nell'altro. Haüy che aveva molta tendenza a dare a ciascuna varietà di una specie un epiteto proprio, aveva chiamato *plagiedra* la varietà del quarzo dotata della faccia x . Si distinsero dunque col nome di plagiedri destri i cristalli in cui le faccie x s'inclinano a destra (il cristallo essendo orientato in modo convenuto) e plagiedri sinistri i cristalli in cui la faccia x s'inclina in senso contrario.

Del resto, nulla vi ha di più variabile di questo carattere. Qui esiste, colà manca. Sopra un medesimo cristallo vi hanno degli angoli dotati della faccia x ; altri invece che dovrebbero averla non l'hanno. Qualche volta si trovano delle faccie plagiedre a destra e a sinistra. Nondimeno tutti quelli che si sono dati allo studio dei cristalli, si accordano ad ammettere, essere nel quarzo una vera emiedria nei due sensi opposti.

A questo punto citerò un ravvicinamento assai ingegnoso dovuto al sig. John Herschell, comunicato alla Società reale di Londra nel 1820. Ho detto precedentemente che il sig. Biot

fece la osservazione importante che tra i campioni di quarzo che gli caddero sott'occhio, alcuni deviavano in un senso il piano della luce polarizzata, e gli altri in senso opposto. Ciò posto il sig. John Herschell mise in rapporto l'osservazione cristallografica di Haüy con l'osservazione fisica dovuta al signor Biot. L'esperienza confermò l'idea di una relazione di fatto tra i plagiedri destri e sinistri e il senso destro e sinistro delle deviazioni ottiche.

I campioni di quarzo che hanno in un medesimo senso la faccia x , deviavano pure nel medesimo senso il piano della luce polarizzata.

Tale è la esposizione dei fatti principali, che hanno preceduto le ricerche, di cui mi accingo a tracciarvi una succinta istoria.

3.

Allorquando cominciai a dedicarmi a qualche lavoro particolare, volli approfondire nello studio dei cristalli, giacchè io prevedeva che ne avrei ritratto dell'utile nelle mie ricerche di chimica. Il modo che mi parve più semplice fu quello di prendere per guida un lavoro piuttosto esteso sulle forme cristalline, di ripetere tutte le misure e di paragonare i miei risultati con quelli dell'Autore dell'opera stessa.

Nel 1841 il sig. de La Provostaye, la cui esattezza è conosciutissima, aveva pubblicato un bel lavoro intorno le forme cristalline dell'acido tartarico, dell'acido paratartarico e delle loro combinazioni saline. Io mi impossessai di questa Memoria; feci cristallizzare l'acido tartarico e i suoi sali e studiai le forme dei loro cristalli. Cammin facendo, m'accorsi che un fatto interessantissimo era sfuggito al dotto Autore di quella Memoria. Tutti i tartrati che io studiava mi offerivano indizii non dubbii di faccie emiedriche.

Questa particolarità delle forme dei tartrati non era molto evidente, e s'intende che sia così dal momento che si rifletta che nessuno se ne era accorto. Tutte le volte ch'essa si presentava con caratteri dubbiosi, io giungeva sempre a renderla più manifesta, ripetendo la cristallizzazione e modificando un poco le condizioni. Qualche volta i cristalli portavano, è vero,

tutte le faccie volute dalla legge di simmetria, ma l'emiedria vi era nondimeno accennata dallo sviluppo diseguale della metà delle faccie. Questo fatto si ravvisa, per esempio, nell'emetico ordinario. Bisogna convenire che la difficoltà di riconoscere l'emiedria è fatta maggiore dalle irregolarità sì frequenti dei cristalli, i quali non hanno mai l'agio necessario a svilupparsi. Di qui risultano le deformazioni, gli arresti di sviluppo in tale o in tale altro senso, le faccie sopresse per accidenti ec. Salvo circostanze eccezionali, la verifica della emiedria, soprattutto nei cristalli dei laboratori, esige uno studio attentissimo. Arroge: che quantunque la emiedria sia possibile in una forma, e benchè essa dipenda dalla struttura interna del corpo, può benissimo non essere dimostrata esteriormente, nello stesso modo che non troviamo su ciascun cristallo di specie cubica tutte le forme compatibili col cubo.

Ma comunque ciò avvenga, lo ripeto, io trovai i tartrati tutti emiedrici.

Questa osservazione sarebbe però rimasta sterile senza la seguente:

Sieno a, b, c i parametri della forma cristallina di un tartrato qualunque, α, β, γ gli angoli degli assi cristallografici. Questi angoli sono retti ordinariamente e poco obliqui. In oltre il rapporto di due parametri come a e b è presso a poco il medesimo nei diversi tartrati, qualunque sia la loro composizione, la loro quantità di acqua di cristallizzazione e la natura delle basi; γ solo differisce essenzialmente. Si riscontra una specie di semi-dimorfismo tra tutti i tartrati. Si direbbe che il gruppo tartratico domina e comprime un tipo di rassomiglianza tra queste diverse forme, malgrado la differenza degli altri elementi costituenti.

Da ciò si ricava che havvi qualche cosa di comune nelle forme di tutti i tartrati e che è possibile di orientarli similmente, prendendo per esempio quale carattere di posizione simile, la posizione degli assi α e β .

Ora se si confronti sopra tutti i prismi delle forme primitive dei tartrati, orientati nello stesso modo, la disposizione delle faccie emiedriche, si trova che questa disposizione è la medesima. Riassumiamo in poche parole questi risultati, i quali

sono stati il punto di partenza di tutte le mie ricerche ulteriori: i tartrati sono emiedrici e lo sono tutti nello stesso verso.

Con la triplice scorta: del fatto dell'esistenza della polarizzazione rotatoria molecolare scoperto dal sig. Biot nell'acido tartarico e in tutte le sue combinazioni, del ravvicinamento ingegnoso di Herschell che ho dianzi rammentato e delle sapienti vedute del sig. Delafosse, pel quale la emiedria è stata sempre una legge di struttura e non un accidente della cristallizzazione, io ne concludi potervi essere una correlazione tra l'emiedria dei tartrati e la proprietà loro di deviare il piano della luce polarizzata.

Interessa di afferrar bene in questo punto la serie delle idee. Haüy e Weiss constatano che nel quarzo esistono faccie emiedriche e che queste faccie cadono verso destra in certi campioni, verso sinistra in altri. Dal canto suo, il sig. Biot trova che i cristalli di quarzo si distinguono in due gruppi dal lato delle loro proprietà ottiche, gli uni deviando a destra, gli altri a sinistra il piano della luce polarizzata, tutti però seguendo le medesime leggi. Interviene alla sua volta Herschell; collega questi due fatti rimasti sino allora isolati e dice: i plagiedri di un senso deviano in quel senso, i plagiedri dell'altro senso deviano in senso opposto. Infine io ritrovo che tutti i tartrati sono emiedrici e che lo sono tutti nel medesimo senso. Io doveva dunque presumere che in essi come nel quarzo esistesse una correlazione tra la emiedria e la polarizzazione circolare. Nondimeno le differenze essenziali che ho rammentate dianzi tra la polarizzazione circolare del quarzo e quella dell'acido tartarico non dovevano essere trascurate.

Eccoci dunque, mercè i nuovi fatti che precedono, e i ravvicinamenti loro che ho esposto, in possesso di una idea preconcepita (imperocchè essa non può ancora essere chiamata che così) sulla correlazione possibile della emiedria e del potere rotatorio dei tartrati.

Desiderosissimo di ricavare dalla esperienza un appoggio a questa prova tuttora intieramente speculativa, il mio primo pensiero si fu di ricercare se i numerosi prodotti organici cristallizzabili, i quali godono della proprietà rotatoria molecolare abbiano forme cristalline emiedriche, pensiero che non era surto

ad alcuno, malgrado il ravvicinamento di Herschell. Questo studio ebbe il successo che appunto io mi aspettava.

Mi occupai egualmente dell'esame delle forme cristalline dell'acido paracratice e de' suoi sali, che sono sostanze isomere delle combinazioni tartariche, ma che il sig. Biot aveva ritrovate tutte inattive sulla luce polarizzata. Nessuna mi si mostrò emiedrica.

L'idea di correlazione dell'emiedria e del potere rotatorio molecolare dei prodotti organici naturali, acquistava dunque più probabilità. Bentosto io fui in grado di metterla in evidenza con una scoperta inaspettata.

4.

È indispensabile che io vi sottoponga innanzi tutto una Nota interessante del sig. Mitscherlich, la quale fu comunicata all'Accademia delle Scienze dal sig. Biot. Eccone il testo: « Il paratartrato e il tartrato (doppii) di soda e di ammoniaca, hanno la medesima composizione chimica, la medesima forma cristallina coi medesimi angoli, il medesimo peso specifico, la stessa doppia refrazione e per conseguenza il medesimo angolo degli assi ottici. Disciolti nell'acqua, la loro refrazione è la medesima. Ma il tartrato disciolto gira il piano della luce polarizzata e il paratartrato è indifferente, come ha trovato il sig. Biot per tutta la serie di questi due generi di sali. Ma (soggiunge il sig. Mitscherlich) *qui la natura e il numero degli atomi, la loro disposizione e le loro distanze, sono i medesimi nei due corpi paragonati* ».

Questa Nota del sig. Mitscherlich mi aveva vivamente preoccupato all'epoca della sua pubblicazione. Io era allora allievo della Scuola normale; meditava a mio bell'agio sugli studii sublimi della costituzione molecolare dei corpi, ed era pervenuto (almeno io lo credeva) a intendere bene i principii generalmente ammessi dai fisici e dai chimici. La Nota precedente turbava tutte le mie idee. Io mi diceva: qual precisione di dettagli! Vi sono forse due corpi meglio di questi studiati e paragonati nelle loro proprietà? D'altronde nello stato attuale della scienza, si concepiscono due sostanze così simili, senza essere identiche?

Il sig. Mitscherlich stesso ci dice quale era secondo lui la conseguenza di questa similitudine:

La natura, il numero, la disposizione e la distanza degli atomi sono gli stessi. Se è così che cosa diviene la definizione della specie chimica sì rigorosa, sì notevole al tempo in cui comparve, data dal sig. Chevreul? Nei corpi composti la specie è una collezione di esseri identici per la natura, la proporzione e la disposizione degli elementi.

Insomma la Nota del sig. Mitscherlich m'era rimasta in capo come una difficoltà di prim'ordine nella nostra maniera di considerare i corpi materiali.

Ora ciascuno intenderà che essendo preoccupato per le ragioni che ho detto, di una correlazione possibile tra la emiedria dei tartrati e la loro proprietà rotatoria, la Nota del sig. Mitscherlich del 1844 mi dovesse ritornare alla memoria. Io ho subito pensato: il sig. Mitscherlich deve essersi ingannato in un punto. Egli non avrà osservato che il suo tartrato doppio era emiedrico, e che il suo paratartrato non lo era: e se le cose sono così, i risultati della sua Nota non hanno nulla di straordinario; anzi io ne trarrò il migliore criterio della mia preconcepita idea intorno la correlazione dell'emiedria col fenomeno rotatorio.

Mi sono dunque affrettato di riprendere lo studio della forma cristallina dei due sali del sig. Mitscherlich, e trovai infatti che il tartrato era emiedro al pari di tutti gli altri tartrati che io aveva studiati precedentemente; ma, cosa strana, il paratartrato si mostrava egualmente emiedro. Se non che le faccie emiedriche che nel tartrato erano tutte dirette nel medesimo senso, s'inclinavano invece nel paratartrato ora a destra, ora a sinistra. Malgrado la parte inaspettata contenuta in questo risultato, la mia idea non fu punto scossa. Separai accuratamente i cristalli emiedri a destra da quelli emiedri a sinistra, ed osservai separatamente le loro dissoluzioni nell'apparecchio di polarizzazione. Mi accorsi allora con sorpresa mista a piacere che i cristalli emiedri a destra deviavano a destra il piano di polarizzazione e che i cristalli emiedri a sinistra lo deviavano a sinistra; inoltre che se io prendeva un peso eguale di ciascuna delle due qualità di cristallo, la soluzione mista era neu-

tra per la luce per effetto della neutralizzazione delle due deviazioni individuali eguali e dirette in senso contrario.

Prendendo per punto di partenza l'acido paratartrico, io ottengo nel modo ordinario il paratartrato doppio di soda e di ammoniaca; e la dissoluzione lascia deporre dopo qualche giorno dei cristalli che hanno tutti esattamente i medesimi angoli, il medesimo aspetto e tali insomma che il sig. Mitscherlich, il celebre cristallografo, malgrado uno studio più minuzioso e più severo che fare si possa, non aveva potuto ravvisarvi la menoma differenza. Nondimeno la disposizione molecolare negli uni e negli altri è affatto differente. Lo attesta tanto il potere rotatorio, quanto il modo di dissimetria dei cristalli. Le due specie di cristalli sono isomorfi, ed isomorfi col tartrato corrispondente; ma l'isomorfismo si presenta colà con una particolarità stata sin qui senza esempio; l'isomorfismo dei due cristalli dissimetrici si riguarda in uno specchio. Con questo confronto il fatto si appalesa meglio che con qualunque altra maniera, imperocchè se nell'una e nell'altra specie di cristalli, io suppongo prolungate le faccette emiedriche sino al loro mutuo incontro; ottengo due tetraedri simmetrici inversi, i quali non si possono sovrapporre malgrado la perfetta identità di tutte le loro parti rispettive. Da ciò ho dovuto concludere che io aveva separato con la cristallizzazione del paratartrato doppio di soda e di ammoniaca due gruppi atomici simmetricamente isomorfi e intimamente uniti nell'acido paratartrico. Nulla vi ha di più facile che provare, queste due specie di cristalli rappresentare due sali distinti fra loro e da cui si possono estrarre due acidi differenti.

Basta per ciò di operare come in tutti i casi simili, precipitare cioè ciascun sale con un sale di piombo o di bariute e di isolare dopo gli acidi con l'acido solforico.

Lo studio di questi acidi offre un interesse immenso, ed io non conosco studio più interessante di questo.

Ma avanti di esporlo, permettetemi di dar qui qualche cenno intorno la loro scoperta.

5.

L'annuncio dei fatti che precedono mi mise naturalmente in relazione col sig. Biot, il quale non nascondeva qualche dub-

bio intorno la esattezza loro, incaricato a renderne conto all'Accademia, egli mi chiamò nella sua abitazione, ond'io ripetessi sotto i suoi occhi l'esperienza decisiva, porgendomi un poco dell'acido paratartrico che egli stesso aveva preventivamente studiato con cura particolare e che era stato trovato da lui neutro rispetto alla luce polarizzata. Tosto io preparai in sua presenza il sale doppio con la soda e l'ammoniaca, che egli medesimo aveva mostrato desiderio di fornirmi.

Il liquido fu abbandonato in uno de' suoi gabinetti ad una evaporazione lenta ed allorchè se ne erano ritratti 30 o 40 grammi di cristalli, mi pregò di passare al Collegio di Francia affine di raccogliarli ed isolare sotto a' suoi occhi con la scorta del carattere cristallografico i cristalli destri e i cristalli sinistri, pregandomi di dichiarare di nuovo se io seguitava ad affermare che i cristalli che io collocava alla sua destra devierebbero a destra e quelli che io collocava alla sua sinistra devierebbero a sinistra. Ciò fatto egli mi disse che s'incaricava del resto. Egli preparò le soluzioni in proporzioni ben dosate, e nel momento di osservarle nell'apparato di polarizzazione, m'invitò di nuovo a recarmi nel suo gabinetto. Sperimentò dapprima su quella che doveva deviare a sinistra. Senza neppure prendere delle misure, all'aspetto soltanto delle tinte delle due immagini ordinaria e straordinaria dell'analizzatore, egli si accorse che vi era una forte deviazione a sinistra. Allora visibilmente commosso, l'illustre vecchio mi prese per mano e mi disse: *Mio caro giovane, io ho amato tanto in vita mia le scienze, che il fatto che ora osservo mi fa palpitare il cuore.*

Scusatemi, Signori, se sono entrato in personali racconti, di cui conservo sempre dolce ricordanza. A' giorni nostri e con le nostre abitudini, sentiremmo ripugnanza ad inserirli in una Memoria scientifica, ma in una esposizione orale mi sono sembrati adattati; forse anche l'interesse biografico di simili reminiscenze potrà costituire uno dei vantaggi del genere d'insegnamento che oggi inaugura la Società chimica.

D'altronde nel caso nostro, vi ha assai più che le reminiscenze personali; imperocchè all'emozione del dotto si univa nel sig. Biot l'intimo piacere di vedere realizzate le sue previsioni. Da oltre trent'anni il sig. Biot si era sforzato indarno

a fare dividere ai chimici la sua convinzione che lo studio della polarizzazione rotatoria offeriva il mezzo più sicuro di penetrare nella conoscenza della costituzione molecolare dei corpi.

6.

Ritorniamo ai due acidi che forniscono le due specie di cristalli depositati in un modo sì inaspettato nella cristallizzazione del paratartrato doppio di soda e di ammoniaca. Nulla havvi di più interessante, io diceva dianzi, dello studio di questi due acidi.

Infatti, l'uno di essi, quello cioè che proviene dai cristalli del sale doppio emiedro a destra, devia a destra ed è identico all'acido tartarico ordinario. L'altro devia a sinistra in armonia col sale che lo fornisce. La deviazione impressa da questi due acidi ai piani di polarizzazione, è rigorosamente la stessa in valore assoluto. L'acido destro ubbidisce nella sua deviazione a leggi particolari, che nessun corpo attivo aveva fin qui mostrate. L'acido sinistro le offre in senso inverso fedelmente, senza che mai vi sia occasione di supporvi la più leggiera differenza. E la prova che l'acido paratartrico è veramente la combinazione, equivalente a equivalente, di questi due acidi, l'abbiamo nel vedere che se mescoliamo, come ora farò in vostra presenza, pesi uguali di ciascuno di essi ridotti in soluzioni alquanto concentrate, la loro combinazione si effettua con sviluppo di calore e il liquido si solidifica all'istante mediante la cristallizzazione abbondante di acido paratartrico identico all'acido paratartrico naturale (1). Relativamente poi alle loro proprietà chimiche e cristallografiche, tutto ciò che può farsi con uno degli acidi, può similmente ripetersi con l'altro nelle medesime condizioni, e in tutti i casi si ottengono prodotti identici, ma non sovrapponibili; prodotti insomma che si rassomigliano come la mano destra alla mano sinistra. Identiche forme, identiche faccie, identici angoli, emiedria in ambo i casi. La sola dissomiglianza sta nella inclinazione destra o sinistra delle faccette emiedriche e nella direzione del potere rotatorio.

(1) Questa bella esperienza ha provocato gli applausi dell'uditorio.

7.

Dall'insieme di questi risultati si raccoglie che le due sostanze studiate sono corpi isomeri, dei quali conosciamo i rapporti generali di similitudine e di dissomiglianza molecolare.

Riandate col pensiero alla definizione della specie chimica che io vi citava poco fa: la specie chimica è la collezione di tutti gl'individui identici nella *natura*, nella *proporzione* e nella *disposizione* degli elementi. Tutte le proprietà dei corpi sono funzioni di questi tre termini e lo scopo di tutti i nostri sforzi consiste a risalire con l'esperienza dalle proprietà alla conoscenza di queste tre cose.

Nei corpi isomeri, la natura e la proporzione sono le stesse; la differenza non sta che nella disposizione. L'importanza dell'isomeria consiste nello avere introdotto nella scienza questo principio: che alcuni corpi possono essere e sono essenzialmente differenti per la sola ragione che la disposizione degli atomi non è la stessa nelle loro molecole chimiche.

Ma sin qui non conoscevamo corpi isomeri in cui avessimo contezza dei rapporti di disposizione molecolare. Questa lacuna è stata ora per la prima volta riempita con la scoperta della costituzione dell'acido paratartarico e delle relazioni di costituzione degli acidi tartarici destro e sinistro. Noi sappiamo infatti da un lato che le disposizioni molecolari dei due acidi tartarici sono dissimetriche, e dall'altro che essi sono rigorosamente gli stessi con la sola differenza di offrire dissimetria in senso opposto. Gli atomi dell'acido destro sono forse raggruppati in spire di un'elice *dextrorsum*, ovvero collocati ai vertici di un tetraedro irregolare, oppure disposti secondo un gruppo o secondo un altro dissimetrico? Noi non sappiamo rispondere a questi quesiti. Ma ciò che vi ha d'indubitato si è che vi sieno aggruppamenti di atomi secondo un ordine dissimetrico di forma non sovrapponibile. E ciò che non è meno certo, consiste che gli atomi dell'acido sinistro realizzano precisamente l'aggruppamento dissimetrico inverso ad esso. Finalmente noi sappiamo che l'acido paratartarico risulta dalla esatta sovrapposizione di questi due gruppi di atomi inversamente dissimetrici.

Dopo tutto questo il constatare le rassomiglianze e le differenze chimiche e fisiche che corrispondono a queste disposizioni, i cui rapporti ci sono conosciuti, offre un interesse particolare e dà alla meccanica molecolare basi sicure, nello stesso tempo che permette di stabilire il legame delle proprietà fisiche e chimiche con la disposizione molecolare che determina la loro propria esistenza; o inversamente, per esso ci è dato di risalire dalle proprietà alla loro causa prima.

Questi rapporti generali delle proprietà e delle disposizioni atomiche corrispondenti, possono riassumersi nel modo che segue:

1°. Allorquando gli atomi elementari dei prodotti organici sono aggruppati dissimetricamente, la forma cristallina del corpo manifesta questa dissimetria molecolare per mezzo dell'emiedria non sovrapponibile. La causa della emiedria è dunque riconosciuta.

2°. L'esistenza di questa medesima dissimetria molecolare si traduce in oltre per mezzo della proprietà ottica rotatoria.

La causa della proprietà ottica rotatoria è egualmente determinata (1).

3°. Allorquando la dissimetria molecolare non sovrapponibile si trova realizzata in sensi opposti, come accade sui due acidi tartarici destro e sinistro e in tutti i loro derivati, le proprietà chimiche di questi corpi identici e inversi sono rigorosamente le stesse; da cui risulta che questo modo di opposizione e di similitudine non altera punto l'azione ordinaria delle chimiche affinità.

Io m'inganno: ma su quest'ultimo punto vi è una restrizione da fare; restrizione importante ed eminentemente istruttiva. Il tem-

(1) Fresnel per una di quelle vedute di genio di cui egli diede tante prove, aveva in qualche modo presentita questa causa della polarizzazione rotatoria.

Egli si esprime così in una delle sue Memorie nel tomo xxviii degli *Annales de chimie et de physique* Anno 1825: « il cristallo di rocca offre « dei fenomeni ottici che non si possono conciliare col parallelismo com- « pieto delle linee molecolari e che sembrerebbero l'indicare una deviazio- « ne progressiva e regolare di queste linee nel passaggio di uno strato al- « l'altro del mezzo.

po mi mancherebbe quest'oggi a svilupparla con quell'agio che si conviene. — Ne tratterò dunque per esteso nella Lezione seguente.

(continua)

SULLE PILE VOLTAICHE; RICERCHE DEL SIGNOR
EDMONDO BECQUEREL.

Estratto .

Sono ben numerose le considerazioni da farsi per comprendere l'intensità della corrente elettrica, la quale provenendo da una pila si propaga in un circuito, ed il lavoro del sig. Edmondo Becquerel somministra con dati sperimentali gli elementi che guidano a tal ricerca, come all'azione chimica della corrente, al confronto delle differenti pile più in uso, e al prezzo della corrente stessa. Prende egli successivamente in esame le singole cagioni che producono il moto dell'elettrico, o lo ritardano, ne studia le reciproche azioni, le combina, e con metodo veramente analitico stabilisce la cognizione della pila, del suo modo d'agire, e del consumo che produce. Gran pregio del lavoro emana dai modi di sperimentare su' quali non potremo trattenerci, e basterà avere una sola volta indicato che accuratamente scelti e studiati portano ad accreditare i risultati che ne ha ottenuti. Determina primieramente le forze elettromotrici, quindi le resistenze alle conducibilità elettriche, e viene finalmente a far conoscere la potenza chimica delle pile. Sarebbe senza dubbio interessante, come egli terminando osserva, conoscere gli effetti fisici corrispondenti ad una determinata forza elettromotrice, che agisce sovra un circuito pure determinato, giacchè influiscono almeno coll'elevazione di temperatura sulla intensità della corrente; pure essendo stato studiato l'effetto della variazione di temperatura possono le cose esposte avere anche separatamente una giusta valutazione.

La forza elettromotrice fra le diverse sostanze non comparisce costante per le polarità che possono quelle acquistare nell'atto che agisce la corrente, cioè nell'atto stesso che si sperimenta, e solo in alcuni casi si evitano tali polarità, come nelle coppie termo-elettriche, e nelle coppie a corrente costante. Tendono a questo scopo l'uso de' due liquidi nelle pile, di alcuni corpi solidi anche insolubili uniti all'elettrode negativo, ed anche il tenere in movimento quest' elettrode. Ma bisogna studiare come varia anche dipendentemente dalla polarizzazione la forza elettro-motrice cioè quali sono i coefficienti che possono esprimerla in unità conosciute. Questa forza risulta evidentemente dall'azione dei liquidi sul metallo alterabile, dall'azione di due soluzioni l'una sull'altra, e dall'azione sull'elettrode negativo della sostanza che lo tocca. E l'Autore adopera per misurarla la bilancia elettro-magnetica, della quale l'uso corrisponde ad introdurre nella corrente una resistenza grandissima, e a ritenere la forza elettro-motrice proporzionale all'intensità della corrente, o all'effetto sulla bilancia, e porta inoltre il vantaggio di avere in limiti molto estesi la proporzionalità tra i pesi che occorrono per ristabilire l'equilibrio nella bilancia, e l'intensità della corrente.

Per valutare colla bilancia la polarizzazione, convien cercare quale è la forza elettro-motrice della pila impiegata contrabbilanciando la forza elettro-magnetica che ne disturba l'equilibrio con un peso in milligrammi, quindi introdurre nel circuito il voltmetro a lame metalliche, e far di nuovo collo stesso metodo la determinazione dell'intensità della corrente: la differenza de' due pesi valuta la forza elettro-motrice inversa dovuta alla polarizzazione. Sul platino e sull'oro si produce dall'idrogene una polarizzazione più costante che dall'ossigene, pure ambedue variano colla grandezza delle lame, colla natura del liquido, e col numero delle coppie della pila. Aumenta questa elettromotricità inversa colla tensione dell'elettricità, ma al di là di sette o otto coppie varia ben poco, mentre nella prima coppia aveva distrutto 97 milligrammi, in due coppie 152, ed in tre 163. Una coppia semplice zinco e platino aggiunta ad una pila che variava da uno a dieci elementi ha dato sempre forza elettro-motrice costante di 39,45 e siccome vedremo che il solo zinco con l'acqua acidulata darebbe 78,75, l'effetto della polarizzazione

del platino prodotta dall'idrogeno sarà 39,30 cioè distrugge la metà della corrente. Operando con lame metalliche della stessa grandezza poste in acqua acidulata con acido solforico ad $\frac{1}{20}$, si ottiene per effetto dovuto alla polarizzazione dell'idrogeno sulle lastre metalliche.

48,88	oro
43,38	platino
39,75	argento
39,75	mercurio
27,50	rame
2,00	zinco amalg.
1,75	zinco puro
1	non amalg.

Il platino avendo dato un numero diverso dal precedente, mostra che i diversi pezzi di questo metallo possono agire diversamente, e il numero negativo al zinco puro fa conoscere che esso è meno attaccato quando sta al polo negativo.

Le azioni esercitate fra due liquidi han luogo ogni qualvolta due soluzioni conduttrici dissimili stanno in contatto anche col mezzo di un diaframma poroso. Le forze elettro-motrici che resultano da tali azioni cangiano con la concentrazione della soluzione e con la temperatura, e costituiscono la parte eminentemente variabile della forza elettro-motrice delle coppie a due liquidi. Determinata questa forza colla bilancia mentre il primotro i liquidi rammentati era all'esterno del diaframma, e l'altro all'interno, e il diaframma aveva 25 centim. di altezza e 6 di diametro, variando le temperature da 14 a 16 gradi (meno che tra l'acqua acidulata ad acido solforico e l'acido nitrico che è variata da 12° a 17°, ed ha dato da 19,25 a 21), ne è risultato:

LIQUIDI DELLA COPPIA	LASTRA all'esterno del diafr.	LASTRA all'interno del diafr.	FORZA elettromotrice
Acqua con $\frac{1}{10}$ acido solforico . } Soluz. satura di solfato di rame . }	Platino +	Platino —	— 5,50 ^{mg}
Acqua con $\frac{1}{10}$ acido solforico . } Acqua ossigenata a 12 volumi. . }	Platino —	Platino +	+ 7,50
Acqua con $\frac{1}{10}$ acido solforico . } Soluzione satura di cloruro di platino neutro. }	Platino —	Platino +	+ 7,55
Acqua con $\frac{1}{10}$ acido solforico . } Acido azotico ordinario a 66° . }	Platino —	Platino +	+ 90
Acqua con $\frac{1}{10}$ acido solforico . } Soluzione di acido cromico (acqua 1 acido 1) }	Platino —	Platino +	+ 27,80
Acqua con $\frac{1}{10}$ acido solforico . } Acqua clorata satura a 14° C. . }	Platino —	Platino +	+ 57,25
Soluzione di protosolfato di ferro } Acqua clorata satura }	Platino —	Platino +	+ 47,00
Acido cloridrico puro e concentr. } Acido azotico puro e concentr. }	Platino —	Platino +	+ 52,50
Soluzione di potassa caustica (acqua 4 potassa 1) }	Platino —	Platino +	+ 55,50
Acido azotico ordinario }	Orp —	Oro +	+ 44,50
	Argento —	Argento +	+ 44,50
	Carbone —	Carbone +	+ 60,00
Soluzione di persolfuro di potassio (acqua 5 solfuro 1) . . . }	Platino —	Platino +	+ 72,50
Acido azotico ordinario }			

Le forze elettro-motrici che si hanno per l'azione de' liquidi su' metalli, sono state sperimentate con diversi metodi, uno dei quali è di accoppiare al metallo attaccato una lastra di platino molto estesa, ed agire con sollecitudine onde possa evitarsi la polarizzazione di questo metallo: sull'altro non si ha polarizzazione giacchè si ossida. Il metallo attaccato prende sempre un eccesso d'elettricità negativa: quando si ha un'azione chimica viva, si ottiene anche un considerevole sviluppo di elettricità: il grado d'acidità dell'acqua mescolata coll'acido solforico influisce poco sulla forza elettro-motrice: l'ordine de' metalli pel rapporto a questa forza è diverso quando si usa la potassa caustica: dopo il potassio è risultato l'alluminio come il metallo che dà la forza elettro-motrice più grande: la soluzione di po-

tassa sul ferro, sul nickel e sul cobalto ha un'azione rapidamente decrescente; e difficilmente determinabile: il zinco e il piombo conservano con quasi tutti i liquidi impiegati il medesimo rapporto di forza elettro-motrice cioè di 3 a 2. Tuttociò potrà vedersi nella seguente tavola di risultati.

FORZA ELETTROMOTRICE sopra i seguenti metalli posti ne' liquidi d'contro	ACQUA con $\frac{1}{10}$ di acido solforico	ACQUA con $\frac{1}{10}$ di acido solforico	SOLUZIONE di potassa caustica. acqua 4 potassa 1
Amalgama. Mercur. 100 potassio 1	157,32	"	"
Zinco amalgamato	81,75	82,75	81,00
Zinco puro	79,25	81,90	78,0
Cadmio.	62,75	66,75	55,0
Piombo.	52,75	53,25	50,0
Stagno.	52,25	53,75	67,25
Ferro	48,75	49,75	50,0 ?
Aluminio	40,75	43,75	85,0
Nickel	35,75	38,75	24,0
Cobalto.	34,75	37,75	31,0
Bismuto	29,50	33,00	36,0
Antimonio	27,75	28,75	48,25
Rame	27,75	36,75	58,0
Argento	17,25	37,25	0
Mercurio	25,00	"	"
Oro	0	"	"
Platino.	0	"	10,0 ?

Per brevità non riporteremo i risultati sulle amalgame poste nell'acqua con $\frac{1}{10}$ di acido solforico, nè quelli dei perossidi di manganese e di piombo, limitandoci ad osservare che la diversa proporzione del mercurio non porta molta differenza: che l'amalgama di sodio dà meno di quella di potassio, e anche meno di quella di bario, ma più di quella di zinco, e che il perossido di manganese o di piombo disposto in strati galvanici sul platino agisce meglio che quando è in polvere, e dà una corrente contraria a quella del zinco. Onde con tali perossidi al polo negativo non solo si ha completa depolarizzazione, ma si aggiunge una forza elettro-motrice. Aggiungendo le diverse forze, si trova che il più gran risultato si ha dalla coppia formata dall'amalgama di potassio e da uno strato galvanico di perossido di piombo, la quale monta a 236,78 cioè 173,27 per l'amal-

gama, e 63,51 per il perossido: tal forza elettro-motrice è quasi doppia di quella di una coppia ad acido azotico.

Ora siamo in grado di confrontare tra di loro le diverse coppie delle pile e dedurne con esperienze l'effetto dei loro tre elementi, lama positiva, lama negativa, e liquidi, nei seguenti numeri, ritenuta 100 la forza elettromotrice del zinco puro nell'acqua acidulata ad $\frac{1}{10}$ come era ne' numeri qui sopra riportati.

DISPOSIZIONE DELLE COPPIE	FORZA ELETTRO-MOTRICE			
	dell'elettrod. positivo	dell'elettrod. negativo	de' liquidi	della coppia
Zinco puro in acqua con $\frac{1}{10}$ di acido solforico.				
Platino in acido azotico ordinario a 36°	100,00	"	+ 28,04	128,04
Zinco amalgamato in acqua con $\frac{1}{10}$ di acido solforico.				
Platino in acido azotico . . .	104,14	"	+ 28,04	132,18
Zinco puro in acqua con $\frac{1}{10}$ di acido solforico				
Rame in acqua satura di solfato di rame	100,00	— 20,56	— 7,23	72,10
Zinco amalgamato acqua acidulata al $\frac{1}{10}$				
Rame acqua satura di solfato di rame	104,14	— 20,56	— 7,34	76,24
Zinco in acqua acidulata al $\frac{1}{10}$				
Platino in soluzione satura di cloruro di platino	109,00	"	+ 9,75	109,75
Zinco amalgamato in acqua acidulata al $\frac{1}{10}$				
Platino in acqua clorata . . .	103,44	"	+ 46,56	150,00
Zinco amalgamato in dissoluzione di potassa (acqua 4 potassa 1)				
Platino in acido azotico . . .	103,85	"	+ 57,69	161,54
Zinco puro in persolfato di potassio (acqua 5 per sol. 1)				
Platino in acido azotico . . .	17,31	"	+ 92,95	110,26

In altre esperienze nelle quali si è ritenuto 100 per la forza elettromotrice di una coppia di Grove zinco e platino, acqua acidulata al $\frac{1}{10}$, acido azotico a 36° areometrici; una coppia di Bunsen con zinco amalgamato, acqua acidulata al decimo, acido azotico a 36° usando carbone di coke, ha data una forza varia-

bile da 97,25 a 99,50, e quando si è usato il carbone di storta da gaz da 98,50 a 99; una coppia alla Daniel ha dato da 57,8 a 58,50, ed usando acqua satura di cloruro di sodio in luogo dell'acqua acidulata con $\frac{1}{10}$ acido solforico, ha dato da 60 a 63; una coppia, immaginata dall'autore, composta di piombo, solfato di piombo in massa compatta permeabile, zinco amalgamato, acqua con cloruro di sodio ha dato da 29 a 30, e ponendovi in luogo di quest'ultima soluzione acqua acidulata con acido solforico da 26 a 28. La forza elettromotrice è indipendente dalla forma della coppia, e dal diaframma, non però la resistenza alla conducibilità, della quale parleremo in seguito. Delle coppie di Wollaston, di Faraday, di Muncke, di Smée meno interessa occuparsi per la gran degradazione di forza che mostrano atteso la polarizzazione che vi si produce, che dall'essere 80 può ridursi quasi a metà. Anche la coppia di Marie-Devy a solfato di mercurio da 74 decresce presto se ha corto circuito la corrente. Quella proposta da Doat con mercurio, ioduro di potassio e carbone ha una debole forza di 32,5. La pila a bicromato di potassa e carbone senza diaframma ove si soffia dell'aria per agitare la massa differisce poco in forza dalla coppia ad acido azotico; può servire per brevissimo tempo quando si abbia bisogno di una pila a poca resistenza. Quella a solfato di piombo dell'autore funziona regolarissimamente e dà una corrente debole ma costante; in questa ha luogo una riduzione del solfato di piombo attorno al polo negativo, e la sua forza elettromotrice è quella che risulta dalla differenza delle forze elettromotrici della soluzione sopra i due metalli zinco e piombo, senza che sopra quest'ultimo abbia luogo polarizzazione.

Sulla forza elettromotrice ha una qualche influenza la temperatura: ma era necessario esaminare se l'aumento dipendente dalla temperatura nelle pile a due liquidi proveniva dall'effetto sulle lastre metalliche, o da quello tra i liquidi, e siccome riscaldato il solo zinco non si aveva sensibile aumento di forza, ritenersi che l'effetto sia dovuto ai liquidi. Questo è assai sensibile; non grande, e valutata colla bilancia la forza elettromotrice in milligrammi è risultato

a 14°.C	{	Coppia a zinco ordinario.	94,00
		Coppia a zinco amalgamato.	97,75
a 90°.C	{	Coppia a zinco ordinario.	98,00
		Coppia a zinco amalgamato.	102,00

Nella seconda parte di questo lavoro trattasi della resistenza alla conducibilità negli elettromotori, la quale influisce molto sulla quantità dell'elettricità che si trasmette in corrente, e non meno della forza elettromotrice, ogni qual volta per la teoria d' Ohm si ha

$$I = \frac{E}{R + x}$$

ove I rappresenta l'intensità della corrente, E la forza elettromotrice, R la resistenza interna della pila, ed x quella del circuito esterno della corrente. Con questa formula si determina R , facendo variare in diversi esperimenti la x , mantenendo costante la E , e misurando la I . I primi esperimenti furono diretti sopra i corpi solidi, e perciò prese le opportune diligenze per determinare la densità dei metalli, e le loro sezioni, fu constatato che la resistenza era in ragione inversa della sezione, ed in ragione diretta della lunghezza de' fili metallici. E poichè non è facile assicurarsi delle sezioni, le esperienze sono state fatte confrontando la resistenza anche con il quadrato del diametro dedotto dal peso e dalla densità del metallo, ed a questo metodo ha con più esattezza corrisposto il rapporto inverso tra la resistenza e la sezione. Il ricuocimento dei metalli aumenta la resistenza di circa un centesimo per l'oro, il platino, e il ferro, di due centesimi per il rame, e di sette per l'argento. Il filo di rame di commercio ha assai diversa resistenza da quello puro, servendo la minima quantità di zinco frammisto per scemarne assai il poter conduttore: ecco alcuni risultati sovra l'argento e il rame puro

METALLI RICOTTI	Resistenza a 0° in divisioni del reostato a 0°	Poter condutto- re a 0° rapporto a quello dell'ar- gento puro pre- so per 100
Argento puro	9,5959	100
Rame puro galvanizzato malleabilissimo	9,9944	94,01
Rame puro galvanico idem	10,0054	95,92
Rame puro proveniente dall'acetato	10,1945	92,16
Rame puro galvanico fuso	10,5400	89,14
Rame migliore del commercio prove- niente dalla fabbrica Mouchel del dia- metro 1, ^{mm} 5	10,2180	91,95
Rame, idem, del diametro 0, ^{mm} 4	10,8380	86,70
Rame impuro, circa	20,0000	47,00
Ottone, circa	37,5836	25,00
Filo di ferro di 0 ^{mm} ,30 e di 0, ^{mm} 737 di diametro	76,7244	12,25
Filo di ferro di 0 ^{mm} ,936 di diametro	72,5650	12,94
Filo di ferro zincato detto di 4 ^{mm} di diametro, da telegrafo a 21°C.	93,616	10,04
Filo di ferro, analogo al precedente	73,544	12,77

La elevazione di temperatura aumenta la resistenza, e per tener conto di quest'aumento secondo alcuni fisici deve usarsi la formula $R(1 + at + bt^2)$, ma il terzo termine può trascurarsi fino a 30° ed il coefficiente a deve per i diversi metalli avere i seguenti valori.

Mercurio	0,001040	Rame	0,004097
Platino	0,001861	Piombo	0,004349
Oro	0,003397	Ferro	0,004726
Zinco	0,003675	Stagno di commercio	0,005042
Argento	0,004022	Stagno assai puro . .	0,006188
Cadmio	0,004040		

Passando alla resistenza per la conducibilità nei liquidi, si trova che la legge sulla lunghezza e sulla sezione combina con quella dei metalli, e nello stabilire la misura di tal resistenza per i liquidi che darebbero una polarizzazione sulle lastre di metallo che vi si devono immergere conviene render costante tale polarizzazione. Del quanto i liquidi conducan meno dei metalli ci

faremo bene idea se riflettiamo che l'acido azotico, il quale è più conduttore di tutti, pure ha una resistenza che ad egual sezione è circa un milione di volte quella dell'argento; e ritenuto questo rapporto sarà facile dalla seguente tavola combinata colla precedente dei metalli dedurne il rapporto tra la conducibilità di altro liquido con altro metallo.

S O S T A N Z E	Resistenza per rapporto all'argento	Poter condutt. per rapporto all' argento
Argento puro a 0°.C	1	100,000000
Acqua con $\frac{1}{10}$ in volume di acido solforico SO^2HO a 19°.C	1310042	76,54
Acido azotico del commercio a 36° areometrici, e a 19°,5,C	948653	105,41
Soluzione di solfato di rame puro saturata a 19° areometrici e a 19°.C.	13788657	7,25
Idem del commercio acidulata ad $\frac{1}{100}$, e a 19° C	9269057	10,79
Soluzione satura di cloruro di sodio, e a 20°.C	2567424	42,24
Soluzione di solfato di zinco saturata a 19°,8.C	12834048	7,79

Per passare dalle soluzioni sature a quelle diluite si può dedurre la resistenza dalla formula $R' = R [1 + B (V' - V)]$ ove B è un coefficiente che dipende dalla natura della soluzione e che per quelle di solfato di rame, e di cloruro di sodio è rispettivamente 0,5486, 0,4390, V rappresenta il volume della soluzione satura, e V' quello della soluzione diluita. Alcune soluzioni dopo avere colla concentrazione acquistato un massimo di conducibilità tornano a diminuire; tali sono quella di solfato di zinco, e di acido solforico.

Sovra la resistenza alla conducibilità de' liquidi ha molto effetto il calorico, e indicando con t i gradi di temperatura, può aversi il suo valore dalla formula

$$R' = \frac{R}{1 + \alpha t}$$

ed il coefficiente α per la soluzione satura di solfato di rame,

per quella satura di solfato di zinco, e per l'acido azotico di commercio, prende rispettivamente i seguenti valori

$$0,0286 \cdot 0,223 \cdot 0,263.$$

Parimente grande è la resistenza che oppongono al passaggio della corrente i diaframmi porosi che si adoprano nelle pile: usando un solo diaframma cilindrico con 13 centimetri di altezza e 5 di diametro, è risultata la resistenza seguente

LIQUIDO racchiuso nel vaso	Temper. del liquido	RESISTENZA DOVUTA ALL'INTRODUZIONE DEL DIAFRAMMA, IN GRADI DEL REOSTATO				
		In porcellana grossa			In tela da vele	In vessica
		3 ^{ma}	5 ^{ma}	4 ^{ma}		
Soluzione di sol- fato di rame .	22°	365,00	232,0	342,7	84,8	141,4
Soluzione di sol- fato di zinco. .	22°,5	476,10	342,0	440,4	»	»

Il rapporto tra le resistenze delle due soluzioni quando agiscono liberamente è lo stesso di quello che trovasi nel loro agire attraverso ai diaframmi porosi, lo che mostra che questi non agiscono che per ridurre a più piccole dimensioni la sezione del liquido, cioè alla somma dei forellini che presenta il diaframma nella sua superficie. Infatti la vessica che ha piccoli i forellini presenta più resistenza della ~~tela da vele~~, che gli ha assai grandi.

Premesso tuttocì possiamo comprendere qual sarà la resistenza di una coppia elettro-motrice, ma non possiamo calcolarla senza ricorrere alla sopra riferita formula d'Ohm della intensità della corrente. Nelle coppie semplici del Volta e del Wollaston formate da due lastre metalliche di egual superficie, che parallele immergono in un liquido, la resistenza alla conducibilità può dedursi da quella del liquido interposto; cresce al crescere della grossezza dello strato liquido, e scema al crescere della superficie nelle lastre metalliche. Ma nelle coppie a due liquidi per cagione dei vasi porosi calcolare la resistenza da quella de' li-

quidi, e del diaframma poroso porterebbe a risultati inesatti, conviene, variata la resistenza del circuito esterno, misurare la intensità della corrente, e colla detta formola calcolare la resistenza interna della coppia.

COPPIE AD ACIDO NITRICO	Temper. delle coppie	DIMENSIONI DE' VASI POROSI			Resistenza della copp. in filo di rame di un millim. di diam. a 0°
		Altezza	Diametr. esterno	Grossez.	
		cent.	cent.	millim.	metri
Coppia di Grove, platino interno, vaso permea- bile di terra prismati- co, piatto, modello in- glese grande	22°	20	17, e 2	3,5	4,08
Idem media	22	14	8,5 e 1,8	da 3 a 3,5	7,09
Idem piccola	22	8,5	4,5 e 1,5	da 3 a 3,5	10,51
Coppia di Grove, platino interno, vaso poroso di porcellana, e cilindrico	19,5	13	5	3,5	9,64
Idem con altro vaso del- la stessa materia e del- le stesse dimensioni .	19,5	13	5	3,5	6,93
Coppia molto grande di Bunsen, carbone inter- no con diaframma po- roso cilind. in porcell.	12,5	37,5	11	6	7,19
Idem altro modello . .	14,5	37,0	10	6	9,46
Idem altro modello . .	15	36	9	7	6,13
Coppia grande di Bunsen con vasi porosi cilin- drici in porcellana . .	20	21	6,5	4	7,09
Altra simile.	20	21	6,5	4	5,76
Coppia più piccola di Bunsen, carbone inter- no, con vaso poroso ci- lindrico di porcellana usata.	14	16	6	4	10,36
Altra	14	16	6	4	10,47
Altra	14	16	6	4	12,62
Altra	14	16	6	5	20,66
Altra	14	16	6	5	10,93
Coppia piccola di Bun- sen, zinco interno, con vaso poroso cilindrico	13	13	5	da 3,5 a 4	9,13
Altra simile.	19,5	13	5	idem	8,00
Altra simile.	13,5	13	5	idem	10,12
Coppia di Bunsen molto piccola a zinco esterno	13	4	2	da 1 a 2	28,85

Dall' ispezione di questa tavola si scorge che nelle pile ad acido nitrico cangia la resistenza molto meno di quello che por-

terebbe la proporzione della lor superficie, e che nelle pile eguali in dimensione si hanno sensibili differenze di resistenza, onde grandissima influenza deve avervi il vaso poroso. Può concludersi che se vuolsi in tali pile aver poca resistenza, tornerà più utile usar coppie di media grandezza e disporle accoppiate in superficie, anzichè coppie grandi accoppiate per tensione, cioè zinco con carbone.

COPPIE A SOLFATO DI RAME	Temper. delle coppie	DIMENSIONI DE' VASI POROSI			Resistenza della copp. in filo di rame di un millim. di diam. a 0°.
		Altezza	Diamet.	Grossez.	
		cent.	centim.	millim.	metri
Coppia gran modello, con sacco di tela da vele. Lastra di zinco interna di 14 decim. quadrati: vaso di rame esterno di 43 centim. di altezza su 35 di largh. e 6 a 7 di grossezza. Liquidi acqua satura di solfato di rame, e acqua salata satura . .	15°	45	35	tela	3,91
Coppia, gran modello ordinario, lastra di rame nell'interno, vaso poroso di porcellana, zinco esterno. Liquidi, soluzione di solfato di rame satura, acqua con acido solforico $\frac{1}{10}$. .	19	21	6,5	4 circa	26,82
Coppia simile medio modello ordinario . . .	19,5	13	"	da $3\frac{1}{2}$ a 4	28,17
Idem alla soluzione di acqua acidulata e sostituita l'acqua salata satura a 15° C	19,5	13	5	da $3\frac{1}{2}$ a 4	29,82
Idem. Caricata da due giorni, essendo il zinco coperto da rame ridotto	19				90,09

Ancora in queste coppie a solfato di rame si dimostra la grande influenza del vaso poroso, e la tela che scema moltissimo la resistenza non impedisce la mescolanza de' liquidi si faccia con rapidità.

COPPIE A SOLFATO DI PIOMBO	Tempe- ratura	DIMENSIONI DEL CILINDRO di solfato di piombo con intonaco d'argilla			Resistenz. della coppia in filo di rame di un milli- metro di diametro a 0°
		Altezza	Diametr.	Grossez. dell' intonaco d'argilla	
		centim.	centim.	centim.	metri
Grandissima coppia, con 5 kil. di solfato: e pe- sando tutto il cilindro 10 kil.; e con acqua salata a 6° dell'areo- metro	16°	32	11	1	34,8
Coppia piatta: con 950 gram. di solfato: peso totale del cilindro 2100 gram. con acqua salata a 6° dell' areometro .	16°	21	17 e 2,8	0,4	25,0
Altra cilindrica: peso del solfato 400, gram. Peso del cilindro 920 gram. con acqua contenen- te qualche goccia d'a- cido solforico . . .	19	15	5	0,5	151,8
Idem con acqua salata a 6° dell' areometro .	19	15	5	0,5	112,9

Le coppie piatte danno minor resistenza, e quattro piccole coppie montate a superficie darebbero lo stesso risultato della coppia grandissima, con molto minor peso nel solfato di piombo. E qui sarà bene aggiungere qualche altra cosa sulla costruzione di questa pila imaginata dall'autore. Si mescola il solfato di piombo ben polverizzato, con l'acqua salata satura a 25° dell'areometro Baumé nella proporzione di 35 a 40 centimetri cubi di soluzione per cento grammi di solfato. La mescolanza deve farsi con molta rapidità, giacchè la massa diviene immediatamente compatta, e col continuare ad agitarla si impedisce che indurisca. Non impiegando che 30 ovvero 35 centigrammi cubi di liquido, l'indurimento è rapidissimo, ma con 40 ovvero 45 centimetri cubici si fa più lento, e si ha tempo di metterlo nella forma. Questa deve contenere nel centro una verga di piombo, con qualche dente perchè acquisti più legame colla pasta, la quale farà poi da conduttore della corrente dopo la consolida-

zione del solfato. Ottenuto il cilindro, o la massa compatta di solfato di piombo, si mette in un'altra forma cilindrica un poco più grande da potervi colare attorno uno strato d'argilla che la ricopra da tutte le parti. Lo strato d'argilla non toglie al solfato la permeabilità al liquido, ma lo rende solido, ed impedisce il contatto tra il piombo ridotto e il zinco. Quel solfato ricoperto coll'argilla, e immerso in un liquido in mezzo di un cilindro vuoto di zinco, costituisce la coppia senz'altro diaframma. Per cominciare a porre in azione la coppia (ed occorre a ciò un certo tempo se il solfato non è preparato di fresco) vi si versa acqua contenente una piccola quantità di cloruro di sodio a 5° ovvero 6° dell'areometro: in seguito si aggiunge dell'acqua pura per compensarne il consumo. Anche sulla resistenza di queste coppie ha molta influenza la grossezza dello strato d'argilla che fa da vaso poroso, ma non meno vi ha influenza la massa del solfato. Chiuso il circuito, l'asse del cilindro di solfato che può essere ossidato, ben presto si fa lucido, vi si deposita il piombo ripristinato, e comincia l'azione regolare della pila. Un vantaggio del solfato di piombo, come di ogni altra sostanza insolubile posta al polo negativo per togliere la polarizzazione, consiste nel non alterarsi quando il circuito è aperto, e nel non ridursi che quando circola la corrente; mentre nelle pile a due liquidi si ha sempre miscela ne' liquidi, anche quando il circuito è aperto, e la pila a solfato di rame produce sempre un deposito di rame sopra lo zinco. Invece di disporre le coppie di solfato, come abbiamo detto, separando il zinco dal solfato, si possono alternare lastre di zinco, di argilla e di solfato in modo da avere una sola massa solida, la quale poi si immergerà in un sol bagno di acqua salata per porla in azione.

Per sperimentare l'effetto della temperatura sulla resistenza delle coppie, conviene agire con rapidità onde non si abbia raffreddamento sensibile ne' liquidi durante l'esperimento, ed operando con cura si han risultati differenti da quelli che proverebbero dalla determinazione diretta con i dati conosciuti. Pur non ostante da tale irregolarità risulta che la resistenza alla conducibilità diminuisce nelle coppie con la temperatura, e si può senza grand'errore ammettere che rappresentata con R_0 la resistenza a 0° della coppia, alla temperatura t sarà $R_t = R_0 (1 - \alpha t)$ ove nelle

coppie ad acido azotico può mettersi per media $\alpha = 0,0046$, ed in quelle a solfato di rame con diaframma di porcellana $\alpha = 0,0057$.

Determinata la forza elettromotrice, e la resistenza delle coppie, se ne deduce l'una e l'altra nelle pile risultando entrambe dalla somma di quelle che si hanno nelle singole coppie, e per conseguenza si deduce pure la potenza magnetica della corrente della pila, o l'intensità, e quando sono gli n suoi elementi tutti eguali, avremo $I = \frac{nE}{nR + r}$. Che se questi elementi invece di esser montati per tensione saranno uniti per superficie a guisa cioè di un grande elemento, avremo

$$I = \frac{E}{\frac{R}{n} + r} = \frac{nE}{R + nr}.$$

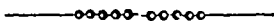
Più difficile è la determinazione della potenza chimica della pila alla quale in primo luogo si pone l'Autore nella terza parte del suo lavoro, ma stabilito un termine di confronto fra queste due potenze della pila, può l'una indicar l'altra. Si valeva il Pouillet della decomposizione elettro-chimica dell'acqua, e trovava che per decomporre un grammo d'acqua occorre una quantità d'elettricità espressa da 13787 volte la quantità che passa in un minuto per un circuito bismuto e rame la cui lunghezza totale ridotta equivale a 20 metri di filo di rame di un millimetro di diametro, e le cui saldature hanno una differenza di temperatura di 100°. Per dedurre da tal determinazione la potenza chimica di una qualsivoglia pila, converrebbe conoscere la forza elettromotrice di essa in rapporto a quella della coppia termo-elettrica. Riportandoci alla valutazione indicata nella prima parte, si vede che l'azione esercitata dall'acqua acidulata sul zinco, unità della forza elettromotrice adottata, non è che $\frac{1}{155}$ della forza elettromotrice dell'elemento termoelettrico. E riducendo tutto alla stessa unità si trova, secondo gli equivalenti chimici, che in un'ora una coppia che abbia uno per forza elettromotrice, e che abbia per resistenza un metro di filo d'argento, depositerebbe circa 83 grammi di rame in una soluzione

di solfato di questo metallo. Una piccola differenza vi è fra questa e la determinazione del Pouillet, che può attribuirsi alla conducibilità del filo che è stato preso per tipo. Sappiamo che le decomposizioni elettrochimiche si fanno in proporzioni definite, e per conseguenza quando una coppia agisce chimicamente, il prodotto esterno deve essere equivalente al suo lavoro chimico interno. Questa corrispondenza che si riscontra agendo con molta cura, non ha luogo nelle coppie ordinarie, e la differenza tra il lavoro esterno ed interno potrà attribuirsi all'azione chimica interna che avrebbe luogo anche a circuito aperto, o al cattivo isolamento tra i successivi elementi della pila. Anche il voltmetro può influire, come mostrano le esperienze fatte su voltmetri con soluzioni di rame alquanto diverse, dalle quali deducesi che la perdita di peso dell'elettrode solubile in rame dipende principalmente dalla acidità più o meno grande del liquido. E fatta attenzione di usare una soluzione di solfato di rame puro satura a freddo, e non trascurare nulla che potesse influire sulla deposizione del rame, ne è risultato per media di cinque esperienze che una coppia alla Bunsen, la quale aveva 96,90 per forza elettromotrice avrebbe deposto sulla lastra negativa del voltmetro grammi 111,1877 per ogni ora con un circuito che avesse resistenza per un metro di filo d'argento di un millimetro di diametro alla temperatura 0°. Onde se la coppia avesse avuto per forza elettromotrice quella dell'acqua acidulata sul zinco (che è 79,5 alla bilancia elettro-magnetica, e che abbiamo presa per unità) e avesse avuto per resistenza di circuito un metro di filo di argento di un millimetro a 0° avrebbe depositato 91,3698 grammi di rame in un'ora. È facile dietro i precedenti numeri trovare qual sarebbe l'azione chimica che può produrre una pila di una forza elettromotrice qualunque con una determinata resistenza, perchè l'azione chimica è in ragione inversa della resistenza, ed in ragion diretta della forza elettromotrice. Così una coppia Bunsen che abbia per forza elettromotrice 96,90 per tutta la durata dell'esperienza, e che abbia per resistenza diecimetri di filo di rame di un millimetro in diametro a zero, depositerebbe grammi 10,4471; ed una coppia a solfato di rame che abbia per forza elettromotrice 58,50, ed una resistenza di 26 metri del detto filo di rame depositerebbe 2,4269 grammi di ra-

me. Ora siccome le azioni chimiche si fanno in proporzioni determinate potrà dedursi il deposito di un altro qualunque metallo che avrà luogo in un'ora per effetto di una pila, o anche la quantità d'acqua decomposta col moltiplicare i numeri precedenti per i rapporti che esistono tra l'equivalente del rame, e quello dell'altro metallo.

I riferiti risultati danno luogo a determinare la spesa di una pila che funziona per un certo tempo. Ciascuna coppia agisce come un apparato decomponente, e presenta nel suo interno egual lavoro chimico, per cui dalla valutazione di quello di una sola coppia può dedursi il lavoro della pila intiera, ammesso che la spesa effettiva combini con quella teorica. Quest'ultima si ottiene col valutare lo zinco che si scioglie, l'acido solforico e l'acido azotico che si consumano: un equivalente d'acido solforico è necessario per formare il solfato di zinco, ed un equivalente d'acido azotico verrà impiegato a dare vapori nitrosi, o prodotti azotati. Ma la spesa effettiva, non prendendo tutte le precauzioni, si trova più grande in parte perchè i liquidi si mescolano attraverso ai diaframmi, perchè gli zinchi amalgamati si alterano anche a circuito aperto, ed anche perchè una parte dell'elettricità avendo la pila gran tensione si fa strada lungo le pareti dei vasi. Due esperienze fatte, una con una pila Bunsen a sei elementi di media grandezza, e l'altra con una simile pila di due elementi grandi, han dato in un'ora d'azione la prima un consumo di 29,633 grammi di zinco per media in ogni coppia, ed un deposito nel voltmetro di grammi 25,914; la seconda 36,825 ed un deposito di rame gr. 32,330. Ora per gli equivalenti del rame depositato non si avrebbe di zinco consumato che grammi 26,723 nella prima esperienza, e grammi 33,340 nella seconda, e può concludersi che sono stati consumati presso a poco $\frac{11}{100}$ di più del zinco che è indicato dalla teoria. Il maggior consumo è confermato da altra esperienza che è stata proseguita per ventitrè ore, e nella quale fu studiata l'alterazione dei liquidi, e si valutò per $\frac{1}{2}$ la spesa effettiva superiore a quella teorica. Possiam dunque ritenere che la spesa teorica di una pila deve essere accresciuta in pratica da uno a due decimi, e che con una data pila che ha un numero determinato di coppie, non si può sorpassare un certo

limite d'azione. Questo limite è per le coppie ad acido nitrico le meglio disposte da 20 a 30 grammi di zinco sciolto in ciascuna coppia per ora, e quando aumenta la resistenza, l'azione chimica si trova minore. Invano si tenterebbe di produrre con pila a due liquidi, utilmente all'esterno, un lavoro più grande di quello che equivale al consumo di tal quantità di zinco. Ma con coppie semplici ad un liquido, questa quantità potrebbe essere sorpassata per la lor poca resistenza, sebbene per piccola durata, non mantenendosi in esse costante la forza elettromotrice.



SULL' ATTRITO; MEMORIA DEL PROF. SELLA, LETTA
ALL' ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO.

(Estratto).

L'Autore accenna anzitutto alle esperienze fin qui fatte in proposito e comincia da quelle eseguite nel 17.^o secolo dall' *Amontons*, che indagando a quale tensione un elastico valesse a smuovere un corpo posto sopra una tavola, perveniva alla conclusione che l'*attrito* è indipendente dall'estensione del contatto.

Indica poscia le esperienze fatte nel 1781 dal *Coulomb*, il quale studiando il moto di un corpo collocato sopra un banco di due metri di lunghezza e tirato da un peso mediante una corda passante su d'una girella posta a capo del banco, deduceva essere l'*attrito*: 1. proporzionale alla pressione: 2. indipendente dall'estensione del contatto: 3. se non affatto, quasi indipendente dalla velocità del movimento.

Ragiona quindi della lunga serie di esperienze fatte da *Morin* dal 1831 al 1834, giusta un metodo identico a quello del *Coulomb*, con questi divarii, che il banco su cui faceva scorrere un altro corpo aveva 8 metri di lunghezza, che se ne rilevava la velocità per mezzo di curve descritte da una punta mossa da movimenti di orologeria, sopra dischi di carta annessi alla