

SOPRA IL TRASPORTO DEI LIQUIDI EFFETTUATO DALLA CORRENTE  
DELLA PILA E SOPRA I SUOI RAPPORTI CON L'ELETTROLISI;  
DEL SIG. G. WIEDEMANN (1).

In una memoria pubblicata negli Annali di Poggendorff t. LXXXVII, p. 321, ho cercato di stabilire le leggi che regolano il trasporto dei liquidi attraverso una parete porosa mediante la forza della corrente galvanica. Le leggi sono le seguenti:

1<sup>a</sup>. Tutti i liquidi sono trasportati dal polo positivo al negativo.

2<sup>a</sup>. La quantità di liquido trasportato nell'unità di tempo è proporzionale all'intensità della corrente; è indipendente dalla superficie e dallo spessore della parete porosa, ma varia con la natura del liquido. Le altre circostanze restando le stesse essa è tanto maggiore quanto più ne è debole la conducibilità.

3<sup>a</sup>. La forza motrice della corrente, misurata dall'altezza di una colonna di mercurio che con la sua pressione vi fa equilibrio, è proporzionale all'intensità della corrente medesima, allo spessore della parete porosa ed è in ragione inversa della superficie di questa. — Per i liquidi di diversa natura l'altezza della colonna di mercurio è proporzionale alla loro resistenza galvanica, restando invariabili le altre circostanze.

Nello stesso tempo che i liquidi sono trasportati dalla corrente, sono anche soggetti alla decomposizione, per cui onde studiare più intimamente il fenomeno del trasporto, bisognava cercare i rapporti con l'elettrolisi.

Il principio fondamentale nell'elettrolisi emesso da Faraday essendo constatato dalle recenti esperienze dei sigg.

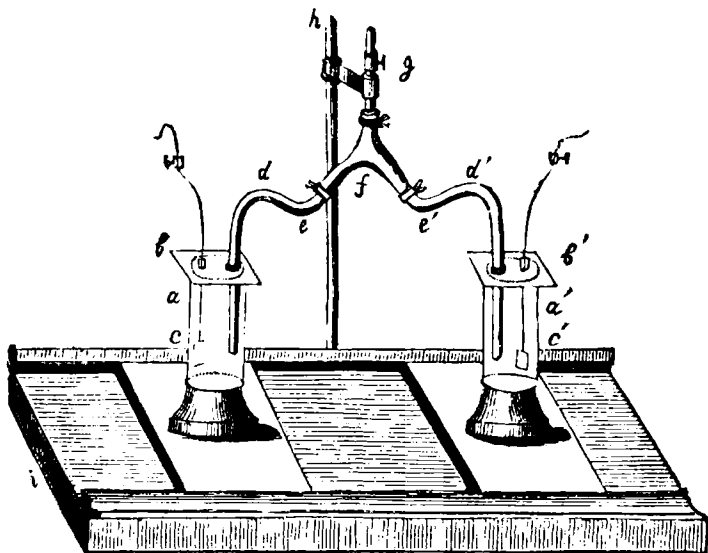
(1) Benché queste ricerche del sig. Wiedemann sieno già in parte conosciute per due pubblicazioni precedenti fatte dall'Autore, pure pubblichiamo questa Memoria originalmente comunicataci dall'Autore stesso, che contiene diverse variazioni ed aggiunte, e che in generale verte sopra un soggetto importante.

Buff e Soret, era inutile di ritornarvi sopra: per altro sembravami necessario di studiare accuratamente gli altri fenomeni che accompagnano l'elettrolisi. Dopo le osservazioni dei sigg. Daniell e Müller, tali fenomeni sono stati studiati specialmente dai sigg. Hittorf, Magnus, e d'Almeida.

Quando si decompone una dissoluzione di solfato di rame fra due elettrodi di rame, si deposita al polo negativo un equivalente dello stesso metallo e si trova che la quantità totale di questo metallo intorno al polo negativo è più grande dopo l'elettrolisi di quel che non lo era precedentemente. Facendo la somma del rame depositato e di quello tuttora disciolto verso il polo negativo, si conclude, che la differenza fra la quantità totale di rame che si trova dopo l'elettrolisi, e quella che si aveva in precedenza ascende dal 35 al 36 per cento del metallo depositato. Consimili fenomeni si osservano in altre dissoluzioni. È soprattutto questo trasporto del metallo dal polo positivo al negativo che accompagna l'elettrolisi, che io ho tentato di studiare più intimamente. Mi sono servito per le necessarie esperienze dell'apparecchio seguente in cui il miscuglio dei liquidi che circondano i due poli è affatto impedito durante l'elettrizzazione.

Due recipienti di vetro  $a$  ed  $a'$  l'uno laterale all'altro, sono situati sopra un piano  $i$ , e ricoperti da due lastre  $b$  e  $b'$  di vetro doppiamente perforate; uno dei fori di ciascuna è traversato da un filo di platino, al quale si può fissare una lamina  $c$  e  $c'$  pure di platino o di altro metallo; gli altri fori lasciano passare i tubi  $d$  e  $d'$  curvati come lo indica la figura ed insieme riuniti mediante un tubo di gomma elastica munito di un robinet  $g$  che può scorrere sopra l'asta  $h$ . Si riempiono i vasi  $a$  ed  $a'$  di liquido e si aspira con la bocca per il robinet  $g$  che dopo si chiude. Quindi si fanno comunicare i poli di una pila di Daniell di 12 a 16 elementi con i fili di platino ed allora la decomposizione comincia. Essa produce una differenza di densità dei liquidi in  $a$  ed  $a'$ , ma la doppia curvatura del tubo di congiunzione  $d$  ed  $d'$  impedisce il loro misceggio come è stato provato da esperienze preliminari. Per voltmetro si usa una dissoluzione di sol-

fato di rame in cui s'immergono due lamine, una di platino, l'altra di rame. Dopo 10 o 12 ore si apre il robinet *g*, allora il liquido contenuto nei tubi *d* e *d'* ricade nei vasi *a* ed *a'* e si può analizzare.



Ecco i risultati di alcune elettrolisi eseguite con il suddetto apparecchio :

NOME DEI LIQUIDI	NATURA degli ELETTRODI	QUANTITA' TOTALE <i>trasportata durante il deposito di un equivalente di rame sulla lami- na di platino del voltainmetro.</i>
ACIDO SOLFORICO I	Platino	17,63
II	„	17,63
III	„	18,88
ACIDO NITRICO. I	Platino	14,8
II	„	14,2
POTASSA CAUSTICA I	Platino	24,48
II	„	21,32
SODA CAUSTICA. I	Platino	16,1
II	„	15,3
SOLFATO DI RAME I	Platino	18,1
II	„	18,6
III	l'elettrode po- sitivo di rame, l'altro di plat. <sup>o</sup>	36,0
IV	„	36,5
V	„	32,1
VI	„	33,9
NITRATO DI RAME I	Platino	24,1
II	l'elett. positi- vo di rame l'al- tro di platino.	36,8
AZOTATO D'ARG. <sup>o</sup> I	Platino	23,6
II	l'elett. positi- vo d'argento, l'altro di plat. <sup>o</sup>	33,5
III	„	32,1
CLORURO DI SODIO I	Platino	37,4

I liquidi I, II, III presentano sempre differenti gradi di concentrazione.

Le esperienze conducono alle conclusioni seguenti:

1°. La legge di Daniell che le basi si recano dal polo positivo al negativo, e gli acidi in senso contrario, si trova verificato.

2°. Le quantità trasportate impiegando liquidi variabilmente concentrati, sono presso a poco le stesse.

3.<sup>o</sup> Allorchè si usa per elettrode positivo una lamina di platino ovvero di un metallo contenuto nella dissoluzione, si ottengono risultati differenti (p. e. trattandosi di dissoluzioni di solfato di rame, di nitrato di rame o d'argento). Questa diversità deriva dal cambiarsi spesso la composizione dei liquidi, impiegando elettrodi di platino, mentre resta la medesima quando l'elettrode negativo è del metallo contenuto nella dissoluzione il quale viene successivamente a discioglierli in quantità corrispondente a quella che si deposita al polo negativo. Assoggettando per esempio all'elettrolisi una soluzione di solfato di rame fra elettrodi di platino, si libera al polo positivo dell'acido solforico che si mescola con il liquido. Ne risulta, come l'ha osservato il sig. D'Almeida, che la corrente si divide fra il sale e l'acido solforico e per conseguenza il trasporto del rame viene ad essere meno ragguardevole. In pochissimi casi solamente si può mantenere la composizione delle dissoluzioni costante, impiegando opportuni elettrodi positivi. Solo questi casi possono darci risultati chiari e definiti, e perciò ho cercato di conseguirli nelle mie ricerche.

Nelle esperienze descritte l'accumulazione del liquido da un lato era impossibile dovendosi necessariamente ristabilire l'equilibrio idrostatico. Nelle esperienze che vengo ho accennato si chiudeva il tubo *e'f'* all'estremità superiore *e'* per mezzo di una parete porosa di argilla che impediva il reflusso del liquido. Nella decomposizione dei sali si usava sempre per elettrode positivo una lamina del metallo contenuto nel sale impiegato.

Così per l'acido solforico si è trovato che esso dopo l'elettrolisi aveva presso al polo negativo, in una prima esperienza, 13,2, ed in un'altra, fatta con un liquido di diversa concentrazione, 11,47 per cento d'un equivalente meno che avanti l'elettrolisi stessa; mentrechè si era depositato un equivalente di rame metallico nel voltmetro. Ma nel tempo stesso, per causa dell'effetto meccanico della corrente, si era aumentato il volume del liquido al polo negativo. Tale aumento era di 0<sup>cc</sup>,588 nel primo caso, e di 1<sup>cc</sup>,02 nel secondo. Se si ammette che il liquido trasportato avesse la

concentrazione della dissoluzione primitiva, la lamina porosa essendo situata ove la soluzione non aveva subito alterazione dall'elettrolisi, i detti volumi conterrebbero 1 4,5 - II 4,83 p. c. d'un equivalente d'acido solforico anidro. Calcolando queste quantità dietro quelle dell'acido solforico recato al polo negativo, si trova che la diminuzione totale dell'acido solforico anidro in questo polo sarebbe di 1 17,7 - II 16,3 % d'un equivalente, impedendo bensì il trasporto meccanico.

Per l'acido azotico si è osservato che dopo l'elettrolisi aveva al polo negativo 10,2 p. c. d'un equivalente di acido meno che in precedenza. L'aumento di volume del liquido presso il polo negativo era di 0<sup>cc</sup>,902 che corrisponde a 2,12 p. c. d'un equivalente d'acido azotico. Sottraendo questa quantità da quella dell'acido trovata al polo negativo, se ne deduce che *senza il trasporto del liquido*, la soluzione ha perduto durante l'elettrolisi 12,4 p. c. d'un equivalente d'acido.

Tre soluzioni di solfato di rame di concentrazione differente darebbero i risultati seguenti. Durante il deposito di un'equivalente di rame al polo negativo

	I	II	III
Quantità di rame trasportato al polo negativo . . . . .	75,27 p.c. d'un equival. di rame.	74,45 p.c.	75,41 p.c.
Aumento di volume. . . . .	11 <sup>cc</sup> ,09	13 <sup>cc</sup> ,57	17 <sup>cc</sup> ,26
Un volume eguale della soluzione non decomposta contiene . . . . .	42, p. c. d'un equival. di rame.	42,1 p. c.	39,1 p. c.
Questa quantità sottratta da quella totale di rame trasportato, si ha . . . . .	33,3 p. c. d'un equival. di rame.	32,3 p. c.	36,3 p. c.

Tale ultima quantità è quella che sarebbe trasportata se venisse impedito l'aumento di volume al polo negativo, prodotto dal trasporto del liquido.

Quattro soluzioni di nitrato di rame darebbero parimen-

te i risultati che appresso. Durante il deposito al polo negativo di un equivalente di rame

	I	II	III	IV
Quantità totale di rame trasportato al polo negativo . . . . .	43,1 p.c. d'un equival. di rame.	45,4 p.c.	46,5 p.c.	48 p.c.
Aumento di volume . 2 <sup>cc</sup> ,07		2 <sup>cc</sup> ,29	3 <sup>cc</sup> ,086	4, <sup>cc</sup> 618
Un volume eguale della soluzione non decomposta contiene .	5,7 p.c. d'un equival. di rame	5,5 p. c.	6,7 p. c.	6,55 p.c.
Questa quantità sottratta da quella totale di rame trasportata, dà . . . . .	57,4 p.c. d' un equiv. di rame	59,6 p. c.	59,8 p.c.	41,4 p.c.

L'elettrolisi di tre soluzioni di azotato d'argento di varia concentrazione condurrebbero ai risultati che seguono. Durante il deposito di un equivalente di argento sull'elettrodo negativo.

	I	II	III
Quantità totale trasportata al polo negativo	65,6 p. c. d'un equiv. d'argento.	65,61 p.c.	67,66 p.c.
Aumento di volume. 2 <sup>cc</sup> ,539		2 <sup>cc</sup> ,749	9 <sup>cc</sup> ,650
Un volume eguale della soluzione non decomposta contiene. . .	12,96 p.c. d'un equiv. d'argento.	13,88 p.c.	18,56 p.c.
Tal quantità sottratta da quella totale d'argento trasportata dà	50,64 p.c. d'un equiv. d'argento.	57,73 p.c.	49,3 p.c.

I numeri ottenuti sottraendo il metallo contenuto nella soluzione trasportata, dalla quantità totale recata dal polo positivo, al polo negativo durante l'elettrolisi, si accordano benissimo alle quantità di metallo trasportate senza l'impiego della parete porosa nelle esperienze sopra accennate.

Da tutte queste esperienze possiamo ritrarre le conseguenze che appresso:

1°. Per liquido di differente concentrazione, le quanti-

tà di base trasportata dal polo positivo al negativo resta all'incirca la stessa.

2°. La quantità di base trasportata è maggiore impiegando, piuttosto che nò, una parete porosa: per gli acidi, il trasporto che si effettua dal polo negativo al positivo, è minore quando si opera senza parete porosa.

3°. Usando di una parete porosa, oltre la base, il liquido stesso è trasportato al polo negativo, ed il volume della dissoluzione si aumenta. Questo trasporto oltre nelle dissoluzioni saline si riscontra pure nei liquidi buoni conduttori come l'acido azotico.

4°. Ammettendo che l'aumento di volume sia prodotto solamente dal trasporto del liquido inalterato, si vede che per differenti gradi di concentrazione le quantità di liquido trasportate, sono presso a poco in ragione inversa delle quantità di sale disciolto, e per conseguenza contengono circa la stessa dose di sale o di acido.

5°. Sottraendo questa quantità di sale o di acido dalle quantità totali trasportate impiegando una parete porosa, se ne deducono quelle che sono state trasportate senza fare uso della medesima.

Dalle esperienze descritte eseguite o con acidi, o con basi, od anche con sali, sono stato condotto a farmi l'idea seguente del fenomeno dell'elettrolisi.

La corrente che penetra nel liquido per l'elettrode positivo, si divide in due parti, e di queste, la più grande, percorre il sale, l'altra, molto più piccola, percorre l'acqua.

Ora l'azione puramente elettrolitica della prima consiste, entrando l'elettricità per l'elettrode positivo nell'attirarvi gli elementi elettro-negativi della molecola di sale che si trova la più vicina. L'elemento elettro-positivo ( il metallo ) resta così al suo posto, mentre che l'elemento elettro-negativo si dirige verso il polo positivo. È in tal modo che il metallo della prima molecola viene separato dall'ossigeno e dall'acido, e si combina con l'elemento elettro-negativo della molecola successiva, e così di seguito, in modo che finalmente il metallo della molecola ultima di sale si deposita sull'elettrode negativo, mentre che l'ossigeno e l'acido si



accumulano al polo positivo, se l'elettrode è di platino. Ma se invece è di un metallo attaccabile dall'acido, per esempio di rame nell'elettrolisi del solfato di rame, se ne discioglie tanto quanto se ne deposita al polo negativo.

Perciò la quantità intera di metallo ai due poli non sarà cangiata durante l'elettrolisi, qualora s'impieghino elettrodi di platino (non tenendo bensì a calcolo i fenomeni secondari che sono inevitabili). Ma facendo uso di un'elettrode di rame nell'elettrolisi del solfato o del nitrato di tal metallo, al polo positivo, la quantità di rame viene ad esser maggiore di un equivalente.

La parte della corrente che passa per l'acqua nella soluzione del sale è così piccola, per la cattiva conducibilità di essa, che il suo effetto elettrolitico in tal caso può essere trascurato.

Parlando dell'azione puramente elettrolitica della corrente, dobbiamo ancora considerarne l'*effetto meccanico* che consiste in un trasporto di materia dal polo positivo al negativo, il quale si effettua con la stessa facilità tanto nei tubi che nell'acqua. Così mentre l'effetto elettrolitico della parte di corrente che passa per l'acqua e la decompone, abbiamo veduto essere trascurabile, circa all'azione meccanica osserviamo precisamente il contrario; infatti le esperienze hanno dimostrato che p. e. nella decomposizione di un grammo d'acqua vi ha un trasporto di circa 5600 grammi di essa attraverso una parete porosa. Questo trasporto del sale e dell'acqua produce un aumento nella quantità del metallo ed un aumento di volume nella soluzione al polo negativo.

Quando non si fa uso della parete porosa accade egualmente il trasporto dell'acqua e del sale al polo negativo, ma nello stesso tempo vi ha un riflusso per cui non vi si trova più la quantità totale delle sostanze trasportate. Gli acidi solforico e azotico ec. vanno soggetti alle stesse leggi, se si considerano come solfati, azotati d'acqua ec. ( $\text{HO}, \text{SO}^3$  o  $\text{HO}, \text{NO}^3$ ); l'elemento elettro-positivo è allora l'idrogeno, l'elemento elettro-negativo l'acido e l'ossigeno.

In seguito di queste mie esperienze sul trasporto galva-

nico dei liquidi, ho trovato, che la forza con cui essi sono trasportati attraverso una parete porosa è proporzionale alla loro resistenza. Sia  $h$  l'altezza della colonna di mercurio che fa equilibrio alla forza,  $r$  la resistenza dei liquidi, noi avremo

$$1) \quad h = \text{corr.}^{\text{te}} r$$

Dalle cose già esposte abbiamo veduto che la quantità dei liquidi trasportati è all'incirca in ragione inversa della quantità del sale che essi contengono restando sempre eguali le altre circostanze. Sia  $m$  la quantità di liquido trasportato,  $G$  la quantità di sale contenuto nell'unità di volume, si avrà

$$2) \quad m = \frac{\text{corr.}^{\text{te}}}{G}$$

La quantità di liquido premuta da un volume di mercurio attraverso una parete porosa, è proporzionale all'altezza della colonna e in ragione inversa della viscosità del liquido. Se la colonna di mercurio  $h$  deve giustamente equilibrare il movimento della quantità  $m$ , attraverso la parete porosa, prodotto dalla corrente galvanica, dovremo avere:

$$3) \quad m = \frac{h}{z} \text{ corr.}^{\text{te}}$$

ove  $z$  è eguale alla viscosità del liquido.

Dall'equazioni 1,3 possiamo dedurre

$$r = \frac{z}{G} \text{ corr.}^{\text{te}} \quad \text{o} \quad \frac{Gr}{z} = \text{corr.}^{\text{te}}$$

Ne seguirebbe che la *resistenza dei liquidi è proporzionale alla loro viscosità, ed in ragione inversa della loro concentrazione.*

È ora assai probabile che aumentando nell'acqua solvente, cattiva conduttrice dell'elettricità, le molecole di sale che le comunicano una conducibilità grandissima, la diffe-

renza venga a diminuire in senso diretto con la quantità di queste molecole.

Quindi dietro ciò che si è detto, l'elettrolisi si fa in maniera che gli atomi dei corpi ad essa assoggettati, si separano o cambiano nel tempo stesso in un senso o nell'altro. Quest'ultimo movimento, come pure quello ineguale delle molecole di sale e di acqua prodotto dall'effetto meccanico della corrente, deve trovare nella viscosità del liquido una resistenza la quale, dentro certi limiti, deve essere proporzionale alla viscosità stessa. Adunque, se l'effetto meccanico della corrente è assai ragguardevole in confronto all'effetto puramente elettrolitico, la forza impiegata per il trasporto delle molecole da un posto all'altro, verrà ad essere assai maggiore della forza necessaria a separare gli atomi combinati dei corpi decomposti. In questo caso la corrente avrà principalmente a vincere gli ostacoli del movimento, cioè la viscosità, e la relazione enunciata avrà verosimilmente il suo valore. Ma al contrario lo perderà del tutto, quando l'effetto elettrolitico sia molto grande, come p. e. nell'acido solforico in cui il trasporto meccanico è piccolissimo. Ciò hanno dimostrato apposite esperienze sulla viscosità delle soluzioni di solfato e nitrato di rame, di nitrato di argento, di acido solforico ec.

Ho determinato la viscosità dei liquidi, misurando il tempo che impiegano a scolare sotto una pressione costante, per un tubo capillare. Un semplice calcolo mostra che tal tempo è proporzionale alla forza necessaria a far passare una molecola di liquido in un'intera sua colonna, cioè a dire alla sua viscosità. Così ho trovato per il solfato di rame, che il prodotto  $\frac{Gr}{\tau}$  che deve esser costante, varia solamente da 22,2 a 24,2 cambiando la quantità di sale disciolto nell'unità di volume da 31,17 a 187,02. Allorchè si fa variare la temperatura questo prodotto cambia pochissimo. Per l'azotato di rame, facendo variare la quantità di sale disciolto da 24,5 a 91,6, il prodotto varia da 94,3 a 106,9; per l'azotato d'argento, variando la quantità di sale da 42,5 a 170 il prodotto cambia da 138 a 168.

Per l'acido solforico in cui il trasporto è assai meno considerevole, il prodotto è molto più variabile. Frattanto l'accrescimento rapido della viscosità dell'acido solforico, serve bene a spiegare come la sua conducibilità non aumenti che fino alla concentrazione di 30 a 40 parti di acido solforico monoidrato per 100 d'acqua. Una più grande concentrazione nuovamente diminuisce la conducibilità, poichè ciò che si guadagna per l'aggiunta ulteriore dell'acido sulla conducibilità dell'acqua, viene a perdersi dietro il più considerevole aumento della viscosità.



DELLE TEMPERATURE DELL'ARIA E DEI MIRAGGI ALLA SUPERFICIE  
DEL LAGO LEMANO; DI LUIGI DUFOUR.

( *Bulletin de la Société vandoise des Sciences naturelles*, IV, n. 37. )

Estratto.

Il sig. Dufour ha studiato, sotto il doppio punto di vista dei fenomeni ottici e della temperatura, i miraggi che si producono alla superficie del lago Lemano. Questi miraggi appaiono principalmente moltissimo pronunziati e sorprendenti durante i mesi d'autunno, allorchè la temperatura dell'aria s'abbassa di già a 6° o 7°, mentrechè l'acqua si mantiene ancora a 13° o 16°. L'apparenze sono affatto le stesse che nei deserti; gli oggetti sono invisibili nella loro porzione inferiore, mentrechè la loro parte superiore dà luogo ad un'immagine simmetrica situata al disotto del piano caustico. Avviene ancora che qualche volta la riva stessa del lago è invisibile; i battelli sono parzialmente o completamente nascosti, e si vedono solamente le vele le quali costituiscono colla loro immagine rovesciata apparenze bizzarre.

Il sig. Dufour ha fatto le sue osservazioni da Villanova all'estremità orientale del lago. Di là si vedono chiaramente, la mattina, diversi punti della riva vandese o savojarde