

RICERCHE SULLA FORZA ELETTROMOTRICE DI POLARIZZAZIONE (1);
 PEL DOTT. DAMIANO MACALUSO (2).

PRIMA PARTE

Sulla forza elettromotrice del platino in una soluzione di acido cloridrico con tracce di cloro libero.

Se in una soluzione di acido cloridrico, che contenga una lamina di platino, s'introducono delle piccole tracce di cloro libero, la forza elettromotrice $Pt | H Cl$ subisce delle variazioni relativamente molto grandi, crescenti rapidamente verso un massimo, il quale può ascendere fino a 0,6 circa della forza elettromotrice di un elemento normale di Daniell.

Per studiare e misurare questo fenomeno mi sono servito del metodo seguente:

Tre bicchieri a, b, c , pieni di soluzione acquosa di acido cloridrico puro formavano la pila su cui si eseguivano le misure. Questi bicchieri erano disposti nell'ordine a, b, c , e riuniti per mezzo di due sifoni pieni della stessa soluzione e chiusi alla loro estremità con carta pergamena. Nei due bicchieri a, c , erano introdotte due lamine di platino α, γ , le quali per mezzo di due fili erano riunite all'apparecchio di misura. La soluzione del bicchiere c era saturata completamente con gas cloro. Alla so-

(1) Queste ricerche sono state eseguite nel laboratorio di fisica chimica del consigliere amico Prof. Gustavo Wiedemann in Lipsia. — Sento il bisogno di cogliere questa occasione per ringraziare il detto Professore della gentilezza con la quale mi ha accolto nel suo laboratorio, concedendomi l'uso di tutti i mezzi scientifici di cui egli dispone ed essendomi spesso largo dei suoi preziosi consigli. (Nota dell'A.).

(2) Questa memoria che comparirà nel volume IX del *Giornale delle Scienze nat. ec.* di Palermo, e che, stampata a parte, ci fu mandata, contiene originalmente una tavola che non abbiamo potuto riprodurre; il che ci ha costretti a togliere dall'originale alcune brevissime citazioni di quella tavola. In questa tavola l'A. tracciò delle curve con dei valori dati dalle sue esperienze. (Nota della Direzione).

luzione del bicchiere *a* si aggiungevano delle goccioline misurate della soluzione clorata del bicchiere *c*, e si misurava quindi la variazione che per l'aggiunta di ciascuna gocciolina subiva la forza elettromotrice dello elemento così composto.

Il bicchiere *a* conteneva 305 grammi di soluzione. Ciascuna delle lamine di platino avea una larghezza di 19^{mm} ed una altezza di 86^{mm}. La soluzione del bicchiere *c* era appositamente saturata sin dal principio con cloro, perchè ho potuto verificare che la forza elettromotrice di una lamina di platino immersa in una tale soluzione è perfettamente costante. Ho potuto pure di più vedere che quando anche la soluzione non sia completamente satura del detto gas, o che vi si faccia passare dell'aria o anche dell'idrogeno, la forza elettromotrice rimane costante, quando la quantità di cloro non è molto piccola.

Il bicchiere intermedio *b* avea due scopi; di impedire cioè completamente il passaggio di piccole quantità di cloro dal bicchiere *c* nel bicchiere *a*, il quale passaggio avveniva facilmente nel caso che questi due ultimi erano legati direttamente insieme con un sifone, e di più di aumentare la resistenza tra α e γ , in modo che nel fare le misure (col metodo di compensazione) una piccola corrente che passasse nell'uno o nell'altro senso fra le due lamine α e γ fosse così indebolita da non potere esercitare che una polarizzazione insensibile. — Che ciò accadesse potei convincermene sperimentalmente.

Il bicchiere *a* era chiuso alla sua parte superiore con un turacciolo di sughero. Questo turacciolo era fornito di una scanalatura laterale attraverso a cui passava il sifone che serviva a riunire il bicchiere *a* col bicchiere *b*, essendo chiusi con bambagia i piccoli interstizii che restavano fra il sifone, la parete del bicchiere ed il turacciolo. Attraverso a un foro praticato nel mezzo del turacciolo passava a sfregamento dolce un tubo di vetro, che potea essere inalzato e lasciato a qualunque altezza. Questo tubo alla sua parte superiore era chiuso completamente da un turacciolo di sughero attraverso al quale passava il filo di platino legato alla lamina α , di più un altro piccolo foro di forma conica attraversava il turacciolo. Questo foro portava un piccolo imbuto anche di vetro, che serviva pel passaggio delle goccioline di soluzione clorata.

Queste goccioline erano introdotte nel bicchiere *c* nel modo seguente: dopo di aver fatto passare attraverso al piccolo imbuto un po' di soluzione clorata in modo che la sua superficie interna, per dir così, potesse saturarsi di cloro, poneasi l'imbuto al posto sul turacciolo, dal disopra introducevasi con una bacchetta di vetro, che era restata a lungo nella soluzione di *c*, un po' di liquido di questo ultimo vaso, finchè una gocciolina si distaccasse dal di sotto dell'imbuto, cadendo nel liquido sottostante. Essendo tutto costante è chiaro che una gocciolina dovea avere sempre lo stesso peso, il che potei anche verificare. — Venti di tali goccioline pesavano insieme 22 decigrammi, ossia una gocciolina pesava 11 centigrammi, il che significa, poichè il liquido del bicchiere *a* pesava 305 grammi, che per la introduzione di una gocciolina della soluzione clorata la quantità di cloro libero contenuta nella unità di peso del liquido del bicchiere *a* era 0,00036 della quantità di cloro libero contenuta nella stessa quantità di liquido del bicchiere *c*.

Le misure furono fatte come sopra è detto col metodo di compensazione. L'apparecchio per ciò adoperato era il reostato di Wheatstone con le modificazioni suggerite dal Wiedemann (1).

Il galvanometro era una bussola a specchio e scala, disposta in modo da avere una sensibilità tale da permettere le misure fino a $\frac{1}{1000}$ circa della forza elettromotrice della pila normale di Daniell. — La pila normale con la quale paragonavasi la pila su cui erano fatte le ricerche aveva la disposizione indicata dal Wiedemann (2).

Per non avere in essa alcuna polarizzazione erano state bollite la soluzione di solfato di rame con del rame metallico, e la soluzione di solfato di zinco con del carbonato di zinco.

Tanto la pila normale che la pila sottoposta alla esperienza erano compensate con una pila di Bunsen con due elementi.

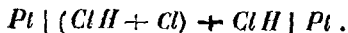
Il mercurio delle vaschette dello interruttore unito al reostato era regolato in modo che la chiusura del circuito della pila a gas durasse una frazione di secondo, credo $\frac{1}{10}$.

(1) Wiedemann. *Galvanismus*, seconda edizione 1872, 1. parte, pag. 359 e 560.

(2) Wiedemann, loco citato, pag. 542.

Le misure erano condotte nel modo seguente: dopo aver saturato la soluzione del bicchiere *c* (prima bollita) con gas cloro, vi si introduceva la lamina γ di platino. — Questa unitamente alla lamina che dovea essere introdotta nel bicchiere *a* era stata prima sottoposta al seguente trattamento, perchè potesse avere una superficie perfettamente pura. La si arroventava dapprima nella fiamma di una lampada di Bunsen, quindi la si bolliva con una soluzione di KHO , in seguito con H_2O , poi con $AzHO_3$, quindi di nuovo con H_2O , ed in fine con della soluzione di HCl identica a quella adoperata nella pila a gas. Dopo ciò lavavansi dapprima con acido cloridrico, quindi con acqua ed infine con alcool i bicchieri *b, a*, i quali venivano in ultimo riscaldati fortemente e poi riempiti con la soluzione che serviva nelle misure, e la quale era stata anche prima bollita. Allo stesso trattamento dei bicchieri sottoponevasi il sifone ed il tubo. Tutte queste precauzioni, che potranno sembrare eccessive, mi furono necessarie per potere avere delle buone misure, dovendo in ciascuna nuova serie essere allontanata dalla lamina e dalla soluzione del bicchiere *a* la più piccola traccia di cloro, avendo essa una grande influenza, per il che dovevo anche fare la preparazione dei due bicchieri *b* e *c* e della lamina γ in distanza dal punto in cui trovavasi il bicchiere *c* con la soluzione caricata di cloro.

Munito quindi il bicchiere *a* del suo turacciolo col tubo e col sifone ripieno di liquido, essendo il buco ove in seguito dovea mettersi l'imbutino turato con bambagia, si disponeva la pila a gas e si misurava la forza elettromotrice



Faceansi diverse misure di tempo in tempo senza smuovere lo apparecchio, per vedere se questa forza elettromotrice restasse costante, cioè se tracce di cloro passassero dal bicchiere *c* nel bicchiere *a*. Ecco due di tali serie di misure:

I.

Pila normale = D	Pila a gas	Pila a gas per $D = 100$	t
512	320	62,5	
512	321	62,7	5'
516	320	62,0	3

II.

460	286	62,2	
460	286	62,2	5'
459	286	62,3	10

Nella prima colonna sono segnati i valori della lunghezza letta sul reostato da zero fino al punto in cui stava il ponte mobile (*der Schieber*) nel caso che nell'apparecchio di misura era introdotta la pila normale, nella seconda i corrispondenti valori pel caso che nel circuito introducevasi la pila a gas, nella terza i rapporti dei due numeri, nella quarta il tempo in minuti primi che passava tra due misure della pila a gas.

Fatta una tal prima serie di misure si metteva al posto l'imbutino, avendo prima tirato la lamina γ fuori del liquido dentro al soprastante tubo, e si versava una gocciolina di soluzione clorata del bicchiere c nel bicchiere a nel modo sopra indicato. Tirato quindi con cautela lo imbuto al difuori del foro, con un piccolo tubo di vetro introdotto al suo posto si soffiava fortemente alla superficie del liquido senza toccarlo, per produrvi un rimescolamento e far sì che la goccia di liquido satura di cloro si spandesse in certo qual modo nella soluzione di acido cloridrico senzachè accadesse alla superficie del tubo una condensazione del cloro della gocciolina satura di detto gas, che potea ancora trovarsi alla superficie del liquido del bicchiere. Dopo ciò introdotto il detto tubicino fino al fondo del bicchiere si soffiava dell'aria per un certo tempo dando al tubi-

cino diverse inclinazioni; allora abbassata la lamina γ nella soluzione si passava a fare le misure (1).

Queste misure erano fatte di tempo in tempo, finchè la forza elettromotrice cessava di abbassarsi, e tra l'una e l'altra misura si rimescolava di nuovo la soluzione, soffiandovi dentro dell'aria. Anche in questo caso potei assicurarmi che il soffiare dell'aria nella soluzione non avea alcuna influenza disturbatrice. Aggiungevasi quindi al bicchiere a una seconda gocciolina, eseguivasi una nuova serie di misure come prima, e così via.

Per impedire che nelle misure definitive delle forti differenze delle due correnti opposte potessero passare fra le due lamine α e γ e polarizzarle sensibilmente avevo fatto diverse misure preliminari, cosicchè nelle serie definitive qui appresso notate, conoscevo approssimativamente il punto in cui dovea essere fissato il ponte mobile del reostato perchè il galvanometro desse un piccolo salto, ossia perchè solo una debolissima corrente passasse tra le due lamine.

Nella prima delle seguenti serie di misure trovansi notati: nella prima colonna, segnata g , il numero delle goccioline di soluzione clorata introdotte nel bicchiere a , nella seconda colonna i diversi valori della forza elettromotrice nei diversi tempi dopo il versamento di ciascuna gocciolina, o meglio dopo l'introduzione della lamina nel liquido che conteneva una nuova gocciolina di soluzione clorata. I tempi corrispondenti a questi valori sono notati nella colonna t ed espressi in minuti primi. Nelle altre serie per brevità sono tralasciati questi valori ed è notato solamente il valore ultimo costante della forza elettromotrice dopo l'introduzione di una nuova gocciolina.

(1) In alcune misure preliminari avevo creduto miglior consiglio di abbassare il tubo fino al fondo del bicchiere e di inalzarlo dopo il versamento della gocciolina di soluzione clorata e del rimescolamento del liquido, anzichè di tirare la lamina γ fuori del liquido stesso, ma mi accorsi che ciò avea una influenza disturbatrice, e che si ottenevano delle cifre più o meno grandi secondo che il tubo era restato più o meno a lungo nel liquido, specialmente nel caso del versamento della prima e seconda gocciolina, dipendente ciò con molta probabilità dalla condensazione del cloro alla superficie del tubo.

Serie I.

<i>g</i>	$D = 100$	<i>t</i>
0	61,8 — 61,8	—
1	57,0	1'
„	57,6	2
„	57,7	4
„	58,0 — 58,0	7
2	51,0	1'
„	48,2	2
„	46,5	3
„	45,2	5
„	44,2 — 44,2	8
3	42,4	1'
„	37,8	2
„	33,9	3
„	33,6	5
„	32,8	8
„	32,3 — 32,3	14
4	22,1	1'
„	18,5	2
„	17,1	3
„	17,0	5
„	16,6 — 16,6	8
5	14,1	1'
„	13,7	2
„	13,5 — 13,5	5
7	11,2	1'
„	10,8 — 10,8	2
11	9,5	1'
„	9,7 — 9,7	2

g	$D = 100$	t
21	6,5	1'
"	6,7	2
"	6,7 — 6,7	5
31	5,4	1'
"	5,4	2
"	5,6 — 5,6	6
41'	4,9 — 4,9	1'
61'	4,4 — 4,4	1'

Serie II.

g	$D = 100$	t
0	62,2	—
1	57,8	8'
2	44,2	8
3	26,7	10
4	15,6	14
5	14,6	8

Serie III.

g	$D = 100$	t
0	60,0	—
1	58,8	9'
2	50,0	11
3	27,8	23
4	16,1	8
5	14,0	6

Serie IV.

g	$D = 100$	t
0	62,9	—
1	61,2	10

g	$D = 100$	t
2	59,3	11
3	48,9	7
4	36,9	5
5	19,0	19
6	13,6	6
7	13,1	3
8	12,4	4

Credo utile aggiungere anche la seguente serie di misure, fatta senza separare la lamina dal liquido mentre si versavano le goccioline di soluzione clorata, cioè fatta in modo che la lamina di platino potesse assorbire il cloro prima che esso si diffondesse interamente nella soluzione.

Serie V.

g	$D = 100$	t
0	61,0	i tempi non furono misurati
1	38,3	
2	25,6	
3	16,8	
4	12,9	
5	11,0	
7	10,3	
11	9,2	
21	6,4	

È chiaro che siccome nella nostra pila le forze elettromotrici della lamina γ immersa in una soluzione di acido cloridrico completamente carica e della lamina α immersa in una soluzione dello stesso acido interamente priva o con piccole tracce di cloro libero agiscono in senso opposto, essendo quella della lamina α la minore, così una data diminuzione della forza

elettromotrice dello intero sistema indica un corrispondente aumento della forza elettromotrice nel bicchiere *a*. Quindi se si vogliono i veri valori dello aumento della forza elettromotrice nel bicchiere *a* bisogna in ciascuna serie sottrarre dal primo tutti i valori seguenti. — Così p. es. per la serie V gli aumenti della forza elettromotrice del bicchiere *a* sono i seguenti :

<i>g</i>	<i>D</i> = 100
0	61 — 61,0 = 00,0
1	61 — 38,3 = 22,7
2	61 — 26,6 = 34,4
3	61 — 16,8 = 44,2
4	61 — 12,9 = 48,1
5	61 — 11,0 = 50,0
7	61 — 10,3 = 50,7
11	61 — 9,2 = 51,8
21	61 — 6,4 = 54,6

Dallo esame delle tabelle più sopra notate e dalle corrispondenti curve risulta che:

a) La forza elettromotrice del platino in una soluzione di acido cloridrico con quantità piccolissime ma determinate di cloro libero non è una costante ma va crescendo col tempo fino ad arrivare ad un valore massimo (Serie I).

b) Col crescere della quantità del cloro libero nella soluzione di acido cloridrico la detta forza elettromotrice cresce rapidamente fino ad un certo punto dal quale in poi per l'aggiunta di nuove quantità di cloro resta quasi costante (Serie I a V).

c) Se la lamina di platino trovasi immersa nella soluzione durante l'aggiunta del cloro, allora la forza elettromotrice cresce sin dal principio rapidamente, all'incirca proporzionalmente alle quantità aggiunte di cloro, avvicinandosi ad un massimo che resta costante per l'aggiunta di nuovo cloro (Serie V).

d) Se però la lamina di platino viene immersa nel bic-

chiere dopochè il cloro aggiunto alla soluzione si è interamente diffuso in questa ultima, allora la forza elettromotrice per l'aggiunta della prima o della seconda goccia di soluzione clorata cresce molto più lentamente che nel caso precedente, e solo per l'aggiunta delle gocce seguenti segue lo stesso andamento indicato in *c* (Serie I a IV).

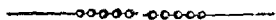
A me pare che forse potremmo trovare la spiegazione di questi fatti ammettendo che la forza elettromotrice dipenda non dalla quantità di cloro libero che si trova nella soluzione, ma bensì da quella che è condensata alla superficie del platino, che tanto il vetro del bicchiere quanto il platino della lamina esercitano sul cloro una attrazione superiore a quella del liquido e che questa attrazione sia pel caso del platino superiore a quella pel caso del vetro. Ciò posto quando la soluzione clorata viene prima in contatto con le pareti di vetro del bicchiere anzichè con la lamina di platino, la maggior parte di esso viene condensata fino a saturazione dalle pareti del bicchiere stesso, dalle quali il liquido non può più toglierla per trasportarla, per così dire, sul platino, mentrechè nel caso che contemporaneamente le superficie dei due corpi solidi vengono in contatto con la soluzione clorata, allora ciascuna di esse può alla sua volta togliere dal liquido una quantità di cloro proporzionale alla sua attrazione specifica per il detto gas ed alla sua superficie. — Di più dalle precedenti serie di misure e dalle corrispondenti curve risulta che solo nel caso della prima gocciolina si ha questa influenza, diciamo disturbatrice, del vetro, mentre ciò non avviene più nel caso delle goccioline seguenti, per l'aggiunta delle quali la forza elettromotrice cresce fino alla quarta o alla quinta e quindi rimane approssimativamente costante.

Or ammettendo sempre una diversa attrazione del platino e del vetro per il cloro si ricaverebbe da questi dati che mentre la quantità di cloro contenuta in una sola delle mie goccioline bastava a saturare allo incirca la superficie del vetro, il triplo o il quadruplo era necessario per saturare la superficie di platino; e siccome questa ultima nelle mie esperienze era $\frac{49}{75}$ circa di quella del bicchiere bagnata dalla soluzione, a superficie eguale ne avrebbe bisogno venti a trenta volte di più per saturarsi, ossia la forza condensatrice della superficie del pla-

tino pel cloro starebbe a quella del vetro del bicchiere da me adoperato come venti o trenta sta ad uno.

È superfluo l'aggiungere che non voglio dare gran peso a questo ultimo numero. — Potrebbe forse venire alla soluzione completa di questo problema col ripetere le stesse misure, facendo variare la superficie del platino, la superficie del cristallo, e la quantità di liquido del bicchiere.

Lipsia, 1873.



SUL POTERE SPECIFICO INDUTTIVO DEI COIBENTI;
MEMORIA DEL PROF. FRANCESCO ROSSETTI.

(*Atti del R. Istituto Ven. di Scien. Lett. ed Art.* Vol. II, Ser. IV).

La parte sperimentale del presente lavoro era già compiuta da lungo tempo, ma le molte mie occupazioni mi costrinsero a ritardarne fino ad oggi la pubblicazione.

L'esistenza di un potere specifico induttivo dei coibenti, benchè sia stata dimostrata sperimentalmente da valentissimi fisici, è tuttavia combattuta da non pochi illustri scienziati, e perciò ho creduto di far cosa non inutile coll' intraprendere delle speciali esperienze su questo argomento. Inoltre parvemi cosa opportuna il riferire in breve i risultati delle indagini fatte e delle idee emesse da altri fisici sullo stesso soggetto.

La Memoria, che ho l'onore di presentare, è adunque divisa in due parti. Nella prima parte è fatto un cenno delle esperienze più importanti che riguardano il potere specifico induttivo. Nella seconda ho esposto i risultati delle mie esperienze.