

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVII.

1920

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1920

Fisica. — *Su lo stato di contrazione dei depositi elettrolitici metallici* (¹). Nota preliminare della dr.^{ssa} G. ALIVERTI, presentata dal Socio A. NACCARI.

1. È noto che i depositi elettrolitici si trovano generalmente in uno stato di notevole contrazione. Questo fenomeno fu osservato per la prima volta dal Mills [Proc. Roy. Soc. (A), 26, pag. 504, an. 1877] e poi studiato dal Bouty (Journ. Phys. 8, pag. 289, an. 1879; 10, pag. 241, an. 1881) e dal Basso (Atti r. Acc. Torino, vol. XIV, 1879) senza giungere però a dimostrare sicuramente se esso dipenda o meno dai fenomeni termici. Più recentemente Stoney [Proc. Roy. Soc. (A), 82, pag. an. 172, 1909] dimostra come la contrazione dei depositi elettrolitici diminuisca al crescere della temperatura alla quale si fa avvenire l'elettrolisi, e riesce, con un metodo appropriato, a determinare il valore delle tensioni che si hanno in questi fenomeni. Lo Stoney fa depositare il metallo su una laminetta metallica rettangolare sottile (ricoperta di vernice isolante su una faccia) fissata all'estremo superiore e immersa verticalmente nella soluzione elettrolitica; se ne determina la flessione per gli sforzi meccanici esercitati dallo strato metallico deposto sopra, misurando lo spostamento dell'estremità libera. Se z è questo spostamento, d lo spessore della lamina, E il modulo di elasticità del materiale che la costituisce, t ed l lo spessore e la lunghezza del deposito, si ricava che la tensione T , riferita all'unità d'area della sezione trasversale del deposito, è data da

$$T = \frac{1}{3} E z \frac{d^2}{l^2 t}$$

2. Nelle ricerche, oggetto della presente nota, ho seguito il metodo Stoney proponendomi innanzi tutto di stabilire se la contrazione in questione sia dovuta o no ad effetti termici. Le molte esperienze eseguite mi permettono di affermare che le contrazioni dei depositi galvanici sono realmente dovute a una specie di tensione superficiale dello strato metallico dipendente dal modo con cui il metallo si deposita da una soluzione acquosa di un suo sale.

Da esse risulta infatti: *a*) che le variazioni di temperatura nelle vicinanze del catodo, con le intensità di corrente usate da me, sono piccolissime; *b*) che la tensione T calcolata per il Ni deposto su diversi metalli è sensi-

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica della r. Università di Torino.

bilmente indipendente dalla natura di questi e che i depositi di Cu e di Ag vennero ottenuti sempre in stato di contrazione, qualunque fosse il metallo costituente il catodo [p. es.: l'Ag depositato sul Cu dà una contrazione mentre si dovrebbe avere dilatazione se si trattasse di un effetto termico sulla bilamina risultante (poichè il coefficiente di dilatazione termica lineare per l'Ag è più grande di quello del Cu)]; c) che i depositi ottenuti senza intervento di f. e. m. esterne (cioè per semplice immersione della lamina sostegno, verniciata su una faccia, nella soluzione salina) di Cu su Fe in soluzione di Cu SO_4 , e di Ag su Cu in soluzione ammoniacale di Ag NO_3 , presentano sempre una notevole tensione, maggiore delle massime ottenute con l'elettrolisi ordinaria.

Per dare un'idea delle tensioni T che si hanno nei depositi galvanici, riporto alcuni numeri ottenuti depositando Ni su Cu da una soluzione neutra di $\text{Ni SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gr. 75 di sale per litro di H_2O : f. e. m. applicata circa 2 volts):

intens. della corr. in milliamperes per cm^2	9	7,7	6,6	4,3	3,6	3,3
$T \times 10^{-9}$ dine	0,43	0,33	0,38	0,32	0,27	0,31

3. La difficoltà di avere una vernice adatta resistente a temperature un po' elevate non mi ha permesso di studiare la contrazione di questi depositi al disopra di 60° ; però ho potuto confermare l'osservazione già fatta dallo Stoney e dal Blount (Practical electro-chemistry, pagg. 114 e 272) che, al crescere della temperatura del bagno elettrolitico, la contrazione diminuisce. Infatti la flessione ottenuta in una soluzione a 60° è circa un terzo di quella che, a parità di ogni altra condizione, si ottiene alla temperatura di 13° .

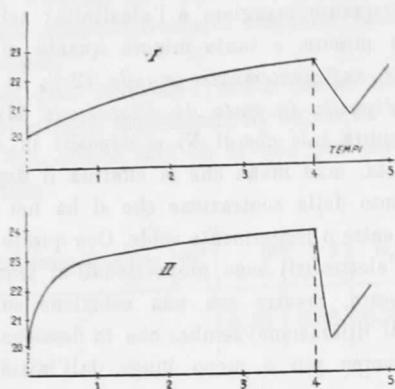
4. Ho provato a depositare il Ni dalla solita soluzione neutra di $\text{Ni SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ semplice e addizionata di una soluzione di gelatina: la contrazione risultò nei due casi sensibilmente la stessa. Un'aggiunta invece, che influenza e di molto la contrazione del deposito, è quella di stricnina: in questo caso in un primo tempo il deposito si presenta in stato di dilatazione; poi, al prolungarsi dell'elettrolisi, la dilatazione si trasforma in una contrazione, debolissima e crescente; molto più lentamente però di quello che in corrispondenza non cresce quando il deposito si effettua da una soluzione pura.

5. Supponiamo di elettrolizzare la solita soluzione neutra di $\text{Ni SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fra elettrodi di Ni: avremo al catodo un deposito con contrazione marcata. Se ora, senza rinnovare il liquido, e mantenendo inalterate temperatura, intensità della corrente e durata dell'elettrolisi, ripetiamo

l'esperienza più volte di seguito, si osserva che la contrazione va successivamente diminuendo. Poichè è noto che, operando così, l'acidità del liquido va aumentando, è naturale di connettere questa diminuzione di contrazione del deposito con le variazioni di concentrazione delle diverse specie di ioni nel bagno; per mettere in chiaro ciò, feci varie serie di determinazioni adoperando soluzioni di $\text{Ni SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ di ugual concentrazione, alcune alcalinizzate per aggiunta di NH_3 , altre acidificate per aggiunta di $\text{H}_2 \text{SO}_4$. Il risultato costantemente ottenuto fu che, elettrolizzando le soluzioni alcalinizzate, la contrazione del deposito è più marcata che non con una soluzione neutra, e tanto più, quanto maggiore è l'alcalinità; nelle soluzioni acide la contrazione è molto minore, e tanto minore quanto maggiore è l'acidità: anzi, per un'acidità sufficientemente grande (2 % in volume di $\text{H}_2 \text{SO}_4$ comune), il Ni si deposita in stato di dilatazione. Ma se noi prendiamo una soluzione di acidità tale che il Ni si depositi in stato di dilatazione, l'andamento di questa, man mano che si effettua il deposito, è nettamente diverso dall'andamento della contrazione che si ha nei depositi ottenuti da soluzioni alcaline, neutre o leggermente acide. Con queste le flessioni (a parte i primi istanti dell'elettrolisi) sono proporzionali ai tempi, ossia alla quantità di metallo deposto, mentre con una soluzione sufficientemente acida (deposito in stato di dilatazione) sembra che la flessione (in senso contrario) raggiunga, in un tempo più o meno lungo dall'inizio dell'elettrolisi, un valore costante.

6. Un altro fenomeno, essenzialmente importante per decidere su le cause di questi stati sotto cui può presentarsi un deposito elettrolitico, si osserva quando si tenga dietro al comportamento della lamina catodica dopo interrotta la corrente elettrolizzante; le mie ricerche in argomento per ora si sono limitate al caso di depositi di Ni, ed è quindi soltanto a questi che si riferiscono le esperienze e le considerazioni che verrò esponendo. Supponiamo di aver deposto dalla solita soluzione neutra o alcalina di $\text{Ni SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ un certo strato di Ni e di avere così ottenuto il solito deposito, in stato di contrazione; se noi, interrotta la corrente elettrolizzante, continuiamo ad osservare la lamina, notiamo che la flessione continua a crescere, però con velocità continuamente decrescente fino a raggiungere, in 30' o 40', un valore costante e fisso. Se, interrompendo la corrente elettrolizzante, chiudiamo il voltmetro in corto circuito, la flessione susseguente alla interruzione si manifesta ancora, ma con un andamento che può dividersi in due periodi caratteristici: per circa 10", la flessione cresce con velocità anche maggiore di quella con cui cresce durante l'elettrolisi; poi successivamente con velocità sempre decrescente, fino a che raggiunge un valore costante. Se, dopo interrotta la corrente elettrolizzante, senza aspettare che la flessione abbia raggiunto il valore definitivo costante, richiudiamo la corrente, si osserva che all'inizio dell'elettrolisi la flessione del catodo, anzichè continuare a crescere

(come ci si dovrebbe attendere per i nuovi strati di Ni che vanno a depositarvicisi sopra), per alcuni secondi diminuisce, come se la contrazione degli strati metallici già depositi diminuisse o il nuovo Ni si deponesse invece in stato di dilatazione; successivamente poi la flessione ricomincia a crescere. Il valore di minimo della flessione, raggiunto durante quei primi secondi susseguenti alla nuova chiusura della corrente elettrolizzante, è sempre inferiore (al massimo, uguale) al valore raggiunto dalla lamina, quando si interrompe la corrente la 1^a volta. Nei due diagrammi qui a fianco sono riportati gli



andamenti della freccia di flessione nei due casi in cui, dopo l'interruzione della corrente, si sia lasciato il voltmetro a circuito aperto (I), oppure chiuso in corto circuito (II). Su le ordinate sono riportati i valori della freccia di flessione in divisioni del micrometro oculare del microscopio, con cui quella si osservava; su le ascisse invece i tempi in minuti primi. Si interrompe la corrente al tempo zero e si richiude dopo 4'.

7. Il fatto che la flessione della lamina di sostegno, e quindi lo stato di contrazione del deposito di Ni, continua ad accentuarsi anche dopo l'interruzione della corrente, dimostra ancora una volta che il fenomeno primitivo della contrazione dei depositi non si deve attribuire a un semplice effetto termico su la bilamina risultante; infatti, se la lamina di sostegno ha un coefficiente di dilatazione diverso da quello del deposito e se durante l'elettrolisi quest'ultimo si dilatasse meno del sostegno, alla interruzione della corrente elettrolizzante, venendo a cessare la causa dell'effetto termico, la bilamina dovrebbe subire una deformazione di segno opposto alla precedente, o almeno la deformazione stessa dovrebbe cessare.

Rimangono da spiegarsi: il perchè, quando si elettrolizza una soluzione sufficientemente acida, il deposito si presenta in stato di dilatazione, e i fenomeni seguanti l'interruzione della corrente elettrolizzante.

È naturale di ammettere che durante l'elettrolisi il deposito che viene man mano formandosi contenga dell'H (e certamente di più se il deposito si ottiene da una soluzione acida), e che l'H vi si trovi in uno stato di equilibrio stabile solo finchè dura la corrente. Io immagino dunque che le cose stiano così: per suo conto il Ni si deposita in stato di contrazione; la deposizione simultanea dell'H insieme col Ni diminuisce la contrazione proporzionalmente alla quantità di H che si separa. Infatti, nelle soluzioni alcaline in cui la concentrazione degli H⁺ è minima, la contrazione è massima, mentre nelle soluzioni acide, in cui quella è molte grande, la contrazione è piccola e può addirittura convertirsi in dilatazione, forse perchè il sistema Ni + H si forma al catodo con aumento di volume. Un fatto, che dimostra l'attendibilità di questo ragionamento, può essere il seguente: se si stacca dall'elettrodo una laminetta del deposito e la si riscalda fortemente (circa 200°), si vede la laminetta avvolgersi su sè stessa (con la concavità dalla parte che sul sostegno era rivolta verso l'anodo) a forma di ricciolo; di più ricordo che i depositi ottenuti per semplice immersione senza intervento di f. e. m. esterna presentano una contrazione maggiore che non quelli ottenuti con f. e. m. esterna.

Questo modo di vedere è confermato dalla seguente esperienza: se una laminetta fortemente flessa per un deposito di Ni ottenuto da soluzione alcalina si fa funzionare da catodo nell'elettrolisi di H₂SO₄ diluito, si osserva che la lamina, man mano che l'elettrolisi procede, si distende come se la contrazione del deposito diminuisse, e l'andamento di questa specie di dilatazione è molto somigliante a quello che si osserva con i depositi di Ni dilatantesi; con la sola differenza che nel 1° caso, alla lunga, la dilatazione ha un limite corrispondente probabilmente alla saturazione in H del deposito di Ni, mentre nel secondo caso continua, sebbene molto lentamente, forse a causa del continuo rinnovarsi degli strati metallici. La dilatazione, che si verifica all'inizio dell'elettrolisi qualora si depositi il Ni su uno strato di Ni elettrolitico precedentemente depresso, sarà evidentemente dovuta all'H che si sviluppa per primo e andrà a saturare gli strati di Ni già depresso, provocando un aumento di volume.

Ad ogni valore della temperatura e ad ogni speciale valore del rapporto fra le concentrazioni degli ioni metallici e degli H⁺ deve quindi corrispondere, secondo il mio modo di vedere, un certo valore della contrazione determinata dall'equilibrio fra la tendenza alla diminuzione di volume propria del deposito e la dilatazione provocata dall'assorbimento dell'idrogeno.

Fisica. — *Sui centri di assorbimento delle soluzioni colorate.*

Nota del dott. E. ADINOLFI, presentata dal corrisp. CANTONE.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.