

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

Meccanica. — *Sul moto permanente d'un gas perfetto in un tubo, e del suo efflusso.* Memoria del Corrispondente G. B. FAVERO.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Astronomia. — *Sopra l'orbita definitiva della Cometa IV, 1890.* Nota di T. ZONA, presentata dal Socio TACCHINI.

Geodesia. — *L'attrazione locale nella Specola geodetica di S. Pietro in Vincoli in Roma.* Nota di V. REINA, presentata dal Socio CREMONA.

Matematica. — *Sopra una certa classe speciale di superficie.* Nota di C. FIBBI, presentata dal Socio DINI.

Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Formazione della cuprite nella elettrolisi del solfato di rame.* Nota del dott. QUIRINO MAJORANA ⁽¹⁾, presentata dal Socio BLASERNA.

« È già conosciuto che, quando si assoggetta all'azione della corrente elettrica del solfato di rame sciolto nell'acqua, devonsi osservare speciali condizioni perchè si abbia un netto deposito di rame metallico.

« Oltre alla più o meno grande quantità di solfato di rame contenuta in un dato volume di acqua, ed all'acido solforico che può trovarsi libero in seno alla soluzione, ha segnatamente influenza sul risultato dell'elettrolisi la densità della corrente. Se questa è troppo grande, si produce un deposito poco aderente di rame metallico, se troppo debole, si dà luogo a reazioni secondarie che hanno come prodotto finale del rame combinato.

« Generalmente però quest'ultimo fatto, sebbene venga osservato da chiunque si accinga a studiare l'elettrolisi di quel sale, non è stato oggetto di ricerche speciali, anzi si cerca per solito di schivare che avvenga.

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto fisico della Università di Roma.

• È però notevole che in determinate condizioni il rame si depone sulla lamina negativa del voltmetro allo stato di cuprite Cu^2O , e questo deposito osservato al microscopio si scinde in minutissimi cristalli ottaedrici di un bel rosso-rubino.

• Il sig. Brown ⁽¹⁾, americano, aveva osservato dei cristalli di cuprite di considerevoli dimensioni che si erano formati sul rame di certe pile Callaud abbandonate a loro stesse per due o tre mesi. Questo fatto venne spiegato dall'autore con l'ammettere una lenta azione elettrolitica.

• Più tardi il sig. Chassy ⁽²⁾ sottoponendo a caldo all'azione della corrente elettrica una soluzione di solfato di rame, otteneva il deposito minutamente cristallino di cui ho detto dianzi. Egli osservava che il deposito di cuprite si formava tanto più facilmente quanto più alta era la temperatura, e che alla temperatura ordinaria non era più possibile ottenerlo. Ho attribuito quest'ultima asserzione al fatto di avere il sig. Chassy adoperato delle correnti elettriche i cui valori non erano inferiori ad un centesimo di ampère per centimetro quadrato di elettrodo. Ed infatti ho potuto ottenere lo stesso deposito alla temperatura ordinaria servendomi di correnti molto meno dense.

• Noto anzitutto che la formazione della cuprite non è affatto dovuta ad ossigeno libero contenuto nella soluzione, poichè essa avviene anche se questa è stata ripetutamente bollita. Questo fatto del resto era già stato osservato dallo stesso Chassy.

* * *

• Il solfato di rame da me adoperato era quello del commercio ricristallizzato tre volte. Due voltmetri in serie, contenenti soluzione di questo sale, satura alla temperatura ambiente nell'uno, ed alquanto più diluita e leggermente acidata da acido solforico nell'altro, erano sottoposti all'azione della corrente elettrica di due accumulatori genere Plantè. Nel circuito era pure inserita una cassetta di alte resistenze, ed una bussola del Wiedemann destinata ad osservare la costanza della corrente.

• Il voltmetro a soluzione satura era formato da due lastre di platino che presentavano una superficie di 12 centimetri quadrati per faccia, immerse in un vaso della capacità di 350 centimetri cubici. Quello a soluzione acidata, invece che con le lastre di platino, era formato con fili del medesimo metallo. È stato adoperato questo artificio al fine di avere nel voltmetro acidato a parità di superficie di elettrodi, una maggiore densità di corrente. Con ciò in tutti i casi in cui si è sperimentato si è ottenuto nel voltmetro a soluzione satura del rame, e corrispondentemente cuprite od anche rame nell'altro.

(1) American Journal of sciences V. 32, pag. 377-80.

(2) Comptes rendus de l'Académie des sciences, CXIX, pag. 271.

« La temperatura in un primo periodo di esperienze è variata dai 13 ai 16 gradi centigradi. Si è cominciato ad introdurre nel circuito una resistenza di circa 2000 ohm, e successivamente la si è fatta decrescere sino a circa 250. In queste condizioni la densità della corrente per centimetro quadrato di elettrodo è variata da un diecimillesimo ad un millesimo circa di ampère. Tali valori furono calcolati in base al peso del rame che si deponeva nel voltmetro a soluzione acida.

« Per ogni esperienza veniva cambiata accuratamente la soluzione di solfato di rame del voltmetro a soluzione satura, poichè fu sempre osservato che quando, sotto l'azione di una data intensità di corrente e durante un certo intervallo di tempo, la soluzione aveva abbandonato un determinato peso di cuprite, qualora si fosse continuata l'elettrolisi, si sarebbe ottenuto successivamente del rame libero.

« Ho spiegato questo fatto con l'ammettere che siccome la produzione delle cuprite a somiglianza di quella del semplice rame dà luogo a formazione di acido solforico libero, questo rimane nella soluzione, ed impedisce l'ulteriore deposito di cuprite. E quindi per ogni intensità di corrente l'esperienza ha durato sino all'istante in cui, cessando la formazione della cuprite, cominciava quella del rame.

« Ho determinato la quantità di acido solforico, che è restata libera in ogni esperimento nella soluzione, dal peso della cuprite, perchè è certo che ad ogni molecola di cuprite corrispondono due di acido solforico. Avendo quest'ultimo un peso molecolare di 97,82, e quella di 142,3, alla formazione di un'unità in peso di cuprite corrispondono 1,37 di acido solforico.

« Nella seguente tabella, oltre ai dati medii di parecchie esperienze, figurano nell'ultima colonna le percentuali di acido solforico, ottenute in base alla conoscenza di tale rapporto, contenute nel liquido alla fine di ciascuna esperienza:

Voltmetro a soluzione		Tempo dopo cui comincia a formarsi il rame		Miliamp. per cmq.	Acido solfor. contenuto nella soluz. (mg)	Rapporto tra il peso del liquido e quello dell'H ₂ SO ₄
acida peso del rame (mg)	satura peso della cuprite (mg)	ore	minuti			
920	978	179	30	0.181	1340	0.004
511	547	47	15	0.382	749	0.0021
60	65	4	15	0.512	89	0.0002
30	38	1	10	0.923	52	0.0001

« Le ultime tre colonne di questa tabella sono state dedotte dalle precedenti. Si vede dunque che con l'aumentare dell'intensità della corrente elettrica, decresce la percentuale di acido solforico che è per così dire tollerata

dalla formazione della cuprite. Se avessi sperimentato con intensità di corrente ancora maggiori, sarebbero bastati degli intervalli di tempo ancora minori, per cominciare a formarsi del rame.

* * *

• Il deposito di cuprite era formato da piccoli cristalli di color rosso rubino. Le loro dimensioni erano tanto più grandi quanto più debole era l'intensità della corrente elettrica. Quando questa raggiungeva un millesimo di ampère circa per centimetro quadrato, la dimensione media dei cristalli microscopici era di circa $\frac{1}{90}$ di millimetro. Questa grandezza arrivava sino ad $\frac{1}{20}$ per un'intensità di 0,00018 amp. Probabilmente dunque se avessi operato con delle correnti di minori intensità, si sarebbero ottenuti cristalli ancora maggiori.

• Questo fatto coincide con quello trovato dal Brown, e precedentemente citato, il quale aveva osservato dei cristalli di considerevoli dimensioni in certe sue pile. In quel caso una debolissima corrente aveva operato la decomposizione del solfato di rame.

• Ho fatto osservare che per qualsiasi intensità di corrente tra quelle da me adoperate, dopo un tempo più o meno lungo, alla formazione della cuprite succedeva quella del rame libero. Questo cominciava a presentarsi fram misto ai cristallini di cuprite col suo colore caratteristico. Anzi, se la corrente era abbastanza debole, potevano ottenersi cristalli ben definiti di quel metallo. Con delle intensità di 0,18 miliampere di corrente per centimetro quadrato, i cristallini di rame cominciavano a formarsi quando nel liquido esisteva il 0,004 di acido solforico. Essi erano nitidissimi al microscopio, presentandosi sotto forma di ottaedri ben delineati della dimensione media di $\frac{1}{15}$ di millimetro.

* * *

• Un secondo periodo di esperienze da me fatte ha compreso l'elettrolisi del solfato di rame a caldo. La soluzione è stata saturata alla temperatura ambiente di 15° centigradi e rimanendo con tale titolo è stata riscaldata. Ho operato alla temperatura di 74°. Il voltmetro era automaticamente rifornito di acqua, in guisa da non alterare la percentuale di solfato di rame contenutavi. Un secondo voltmetro unito in serie col primo e di minori dimensioni, dovendo fornire, in corrispondenza della cuprite del primo, l'indicazione del peso di rame libero, era tenuto a freddo.

• Come già aveva trovato Chassy, quando l'elettrolisi è avvenuta a caldo ho ottenuto cuprite invece del rame, anche con intensità di corrente molto maggiori di quelle con cui ho lavorato a freddo. Ed infatti anche $\frac{1}{100}$ di ampère per cm. q. a 74° dava deposito di cuprite.

* * *

• È notevole, nelle varie condizioni di esperimento, la differenza tra i pesi della cuprite in uno dei voltmetri e del rame nell'altro. Dalla tabella

precedente si osserva che quando il voltmetro era tenuto alla temperatura ambiente di circa 15 gradi, è stato sempre maggiore il peso della cuprite.

« Se si fa il calcolo dei vari pesi di cuprite che si otterrebbero combinando il rame del voltmetro a soluzione acida con la corrispondente quantità di ossigeno, si ottiene

A	B	C	$\frac{B}{C}$
peso rame voltam. acido	peso cuprite voltam. saturo	peso cuprite calcolato da A	
920	978	1036	0,94
511	547	575	0,95
60	65	68	0,96
30	38	34	1,12

« Nel secondo periodo di esperienze ho osservato che alzando la temperatura della soluzione di solfato di rame, il rapporto $\frac{B}{C}$ andava continuamente aumentando; e che a 74° diveniva 1,27 in media. Chassy alla temperatura ancora superiore di 100° aveva trovato il valore 1,35.

* * *

« Dai precedenti risultati si vede che il lavoro della corrente, a parità di quantità di elettricità può, quando si esperimenta a caldo separare dalla soluzione di solfato di rame un peso di rame ossidato superiore a quello del rame libero. Ora, a priori, dovrebbe essere il peso del primo doppio di quello del secondo; ma l'esperienza dimostra invece che anzichè ottenersi il valore 2 per rapporto di quei pesi, si ottengono dei valori i quali partendo da 0,95 alla temperatura ordinaria, arrivano solo sino a 1,35 a 100°. Sorge dunque spontanea l'idea che la cuprite che si forma sotto l'azione della corrente elettrica non arriva al peso voluto dalla precedente ipotesi, perchè, per una reazione estranea al lavoro della corrente elettrica, si ridiscioglie in parte appena formatasi nell'acido solforico contenuto nel liquido.

« E tale reazione secondaria avviene tanto più facilmente, quanto più lento è il depositarsi di quell'ossido; per cui resta anche spiegato come quando l'elettrolisi è stata fatta a caldo, ed essendo state adoperate densità di corrente più grandi, si sieno ottenuti valori crescenti di quel rapporto.

* * *

« Da queste ricerche posso pertanto concludere che quando si studia l'elettrolisi del solfato di rame, anche se si lavora con intensità debolissime di corrente, se vuolsi evitare la formazione della cuprite basta una lievissima aggiunta di acido solforico, come si può più precisamente rilevare dalle cifre precedentemente riportate ».