

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

Fisica. — *Sulla polarizzazione e depolarizzazione delle lamine metalliche sottilissime* (1). Nota dei professori GIOV. PIETRO GRIMALDI e GIOVANNI PLATANIA, presentata dal Socio BLASERNA.

Se si chiude un galvanometro aperiodico con un voltmetro polarizzato e si notano le deviazioni dello strumento in tempi successivi, si può dedurre facilmente da queste la capacità del voltmetro per una data f. e. m. di scarica e la velocità di depolarizzazione di esso per forze e. m. successive.

L'esperimento si può eseguire con un galvanometro Deprez d'Arsonval: questo strumento, com'è noto, quando è munito di *shunt* conveniente, è perfettamente aperiodico e, come abbiamo potuto constatare, dopo un tempo variabile da $\frac{1}{10}$ a $\frac{1}{5}$ di secondo circa, dà indicazioni continue che rappresentano l'andamento della depolarizzazione. Mancano evidentemente le prime misure, durante le quali si dissipa una parte abbastanza notevole della carica; si rimedia misurando a parte, col metodo di compensazione, la forza elettromotrice iniziale di polarizzazione.

Una tale disposizione, senza essere suscettibile di una grande precisione, nè paragonabile, da questo punto di vista, ai metodi adoperati da altri sperimentatori, ha invece il grande vantaggio che permette di fare rapidamente e con sufficiente approssimazione (specialmente quando si tratta di misure relative) un grandissimo numero di determinazioni di tali quantità, le quali, a causa della grande complicazione dei fenomeni, mal si prestano a misure precise.

Questa disposizione è stata da noi applicata allo studio della polarizzazione delle foglie metalliche sottilissime.

Nel 1874 Edison osservò che l'attrito fra un pezzo di metallo e una striscia di carta imbevuta di un liquido conduttore, diminuisce quando il metallo è polarizzato. L'Arons (2), dallo studio di tale fenomeno, sul quale erano state eseguite delle ricerche con risultati contraddittori, fu condotto a fare alcune ricerche sulla polarizzazione del vetro platinato. Egli adottò il metodo ottico, già precedentemente adoperato dal Lippmann con risultato negativo. Sovrappose cioè alla lastra di vetro platinato una lente; immerse il tutto in una soluzione di H^2SO^4 e osservò lo spostamento degli anelli di Newton, quando la superficie di platino aderente al vetro era polarizzata sia con l'idrogeno che con l'ossigeno. In entrambi i casi gli spostamenti degli anelli dimostrarono che la lamina polarizzata si allontanava dalla superficie della lente e in pari tempo si sviluppavano bollicine di gas, benchè la f. e. m. della corrente polarizzante fosse di un elemento Meidinger.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica della R. Università di Catania.

(2) Wied Ann., Bd. 41, S. 473, 1890.

Con altra disposizione egli osservò pure sviluppo di ossigeno con forze elettromotrici fino a $\frac{1}{3}$ di Daniell, confermando quanto aveva già dimostrato il Bartoli, fin dal 1877 (1), con le ingegnose esperienze eseguite col bollitore elettrico.

In ricerche posteriori lo stesso Arons (2) trovò che se i due elettrodi di un voltmetro, contenente H^2SO^4 diluito, si separano mediante una lamina di oro, argento o platino, e una corrente circola nel voltmetro in modo che le linee di corrente passino tutte per la lamina di separazione, si osserva sulle superficie di essa sviluppo d'idrogeno da una parte, di ossigeno dall'altra, e nello stesso tempo la corrente polarizzatrice diminuisce. Ciò si comprende facilmente, perchè in tal caso l'apparecchio si comporta come un sistema di due voltmetri disposti in serie. Se però alla lamina metallica di separazione si sostituisce una foglia sottilissima dello stesso metallo, cessa lo sviluppo di gas e scompaiono le polarizzazioni sulle faccie della foglia.

Tale fatto, che fu esteso e studiato da Daniell (3), secondo Arons (4) non si può spiegare (come ha fatto il Luggin (5)) ammettendo che la corrente passi attraverso i pori della foglia d'oro.

La diversità di comportamento presentato in queste ricerche dalle foglie metalliche sottilissime ci ha fatto ritenere non inutile lo studiare il comportamento delle foglie d'oro relativamente a quello delle lamine in identiche condizioni per quel che riguarda la produzione e la dissipazione della polarizzazione. Ed è da osservare sul proposito che malgrado il grandissimo numero di ricerche eseguite sulla polarizzazione, se si eccettua un esperimento riferito dal Bartoli in una delle sue belle e interessanti memorie su quest'argomento (6), nessuno sembra si sia occupato dell'influenza dello spessore degli elettrodi sulla produzione e dissipazione della polarizzazione.

Sarebbe stata nostra intenzione di rifare sulle foglie d'oro, in confronto con le lamine d'oro, lo stesso studio che recentemente il Bouty (7) ha fatto sulle lamine di platino, e avremmo voluto adoperare un metodo analogo. Prima però di eseguire tali esperimenti abbiamo creduto opportuno fare delle ricerche preliminari con la disposizione accennata in principio di questa Nota, perchè le differenze tra le foglie e le lamine si mostrarono, fin dalle prime misure, considerevoli, e la natura del fenomeno richiedeva un grande numero di determinazioni preliminari e approssimate, per istudiarlo dapprima nei suoi tratti fondamentali.

(1) Nuovo Cimento, s. 3^a, t. I, pag. 133, marzo 1877.

(2) Wied. Ann., Bd. 46, S. 169, 1892.

(3) Philos. Mag., t. XXXVIII, pag. 185 e 228, 1894.

(4) Wied. Ann., Bd. 57, S. 201, 1896.

(5) Wied. Ann., Bd. 56, S. 347; Bd. 57, S. 700.

(6) Memorie dell'Accad. dei Lincei, serie 3^a, vol. VIII, 1880.

(7) Annal. de Chimie et de Physique, 7 série, t. III, 1894.

La disposizione dell'apparecchio era la seguente: Una pila normale di Raoult, attraversando una resistenza R'' che poteva arrivare fino a 315000 ohm, caricava alternativamente sia un voltmetro a lamine di oro V_o , sia un voltmetro a foglie dello stesso metallo V_f . Per mezzo di un interruttore I s'interrompeva il circuito polarizzante, si chiudeva quello del voltmetro polarizzato, attraverso un reostato R' e un galvanometro d'Arsonval, munito di uno shunt R , e si facevano le letture del galvanometro di due in due secondi. Per fare ciò un osservatore dava il segnale con un cronometro o un contasecondi; un altro faceva le letture e un terzo le scriveva. Dopo acquistata una certa pratica le misure si facevano con facilità, e ripetute in identiche condizioni riuscivano quasi sempre concordanti.

L'interruttore I era un'altalena, costruita da Hartmann e Brown, e — come abbiamo potuto convincerci con apposite misure — permetteva di interrompere il circuito polarizzante e chiudere, dopo un tempo minore di $\frac{1}{10}$ di secondo, quello del galvanometro.

Misurando la diminuzione della f. e. m. di polarizzazione a circuito aperto dopo uno e due secondi, ci siamo accertati che, nel tempo interceduto tra l'apertura e la chiusura dei due circuiti, la depolarizzazione era trascurabile nel limite di approssimazione richiesto dalle nostre ricerche.

I reostati R ed R' erano costruiti dal Carpentier. La resistenza R'' era ottenuta da reostati a solfato di rame, cristallizzato più volte, con elettrodi di rame galvanoplastico. Con appositi esperimenti ci assicurammo che essi erano esenti da polarizzazione apprezzabile. Del Carpentier era pure il galvanometro, il telaio mobile del quale era costituito di due circuiti, ognuno di 132 ohm di resistenza.

Le letture si facevano sopra una scala del modello dello stesso costruttore e ci assicurammo che, fra i limiti delle nostre misure, si poteva ritenere verificato il principio delle tangenti.

Per misurare col metodo di compensazione le f. e. m. iniziale di scarica si adoperava un altro galvanometro, che veniva congiunto, mediante disposizioni speciali, con l'uno o con l'altro dei due voltmetri. I due reostati R ed R' servivano il primo come resistenza di derivazione, l'altro come resistenza intercalata nel circuito della pila compensatrice composta di due elementi Daniell, grande modello, a solfato di zinco, dei quali la resistenza interna era dai $\frac{3}{100}$ ai $\frac{5}{100}$ circa di quella di $R + R'$. Disposizioni, facili a immaginare, permettevano di seguire l'uno o l'altro metodo di misura, e una molla aggiunta all'altalena permetteva di ridurre a breve tempo la durata della compensazione.

Immediatamente dopo ogni misura, si scaricava il voltmetro relativo per mezzo di un corto circuito, e prima d'intraprendere le misure susseguenti si lasciava trascorrere un tempo sufficiente a che la carica residua fosse trascurabile, ciò che veniva volta per volta constatato con apposita misura.

Degli esperimenti di controllo venivano poi fatti dopo che il voltmetro era rimasto in corto circuito per molte ore.

I voltmetri, le pile, gl' interruttori e i fili dei circuiti erano bene isolati; i contatti, per maggior sicurezza erano a mercurio.

Il liquido dei voltmetri, di composizione uniforme in tutti gli esperimenti, era acqua acidulata con acido solforico al 10 % in peso.

Le foglie d' oro, nelle prime esperienze, venivano distese sopra un telaio rettangolare formato da un' asticina di vetro; uno dei lati, prolungato, serviva da sostegno; un pezzo della foglia era avvolta attorno a tale prolungamento e incollata a una striscia di stagnola, che a sua volta veniva saldata a un filo di rame.

La costruzione di tali elettrodi di foglia d' oro, dopo acquistata un po' di pratica, non presentava grande difficoltà; era necessario soltanto versare il liquido nel voltmetro molto lentamente, per evitare che i movimenti di esso producessero la lacerazione delle foglie; per la stessa ragione si doveva tenere il voltmetro al riparo di qualsiasi benchè piccola scossa.

La resistenza di uno dei nostri voltmetri così costruito, con elettrodi di $3\text{cm}^2,4$ di superficie, era di 15 ohm circa. Tale resistenza veniva misurata, ogni volta che si cambiava la foglia d' oro, col metodo di Kohlrausch e con un ponte a telefono costruito da Hartmann e Brown. La stessa misura si eseguiva pure per il voltmetro a lamine d' oro; queste, accuratamente ripulite, erano immerse completamente in un liquido identico a quello del voltmetro a foglie, e sostenute da due fili pure di oro.

Le superficie delle lamine e delle foglie erano il più che possibile uguali, salvo in quei casi nei quali si sperimentò a ragion veduta con superficie diverse. Anzi in alcune serie di misure per ben delimitare la superficie delle foglie e ottenere una rigorosa eguaglianza di questa con quella delle lamine, si distese ciascuna foglia d' oro sopra una lastra di vetro forato, limitandola con mastice chatterton, e si ricoprì con altra lastra identica: fra le due lastre, che erano riunite con mastice a perfetta tenuta, era collocata una striscia di stagnola che serviva a condurre la corrente.

Nelle diverse serie la superficie delle lamine e foglie dei voltmetri variò da 2cm^2 a 8cm^2 .

Con questi apparecchi furono cimentate 10 paia di foglie di oro, eseguendo sopra ognuna un grandissimo numero di serie di misure, alternando una serie delle foglie con una serie fatta immediatamente dopo o prima con le lamine. Le foglie d' oro sinora cimentate sono state di due qualità: foglia comune, a titolo $935/1000$, spessore variante da 0mm , 000084 a 0mm , 000088 (dedotto dal peso), e foglie d' oro (Ducatengold), titolo $975/1000$, battute espressamente dal Müller di Dresda, dello spessore di $0,000092$ a 0mm , 000094 (1).

(1) Non è stato possibile, malgrado le ricerche fatte, avere delle foglie d' oro puro, che sembra sia impossibile battere.

Sia le une che le altre davano risultati regolari, solamente le foglie d'oro comune si alteravano dopo una quindicina di giorni circa e si dovevano cambiare, mentre le altre potevano durare inalterate per parecchi mesi, e anzi davano col tempo risultati sempre più regolari. Qualche irregolarità si manifestava subito dopo l'immersione, e cessava dopo un certo tempo.

Passiamo ora all'esposizione dei risultati ottenuti.

F. e. m. di polarizzazione e capacità apparenti di carica. — Venivano misurate, come si è detto, col metodo di compensazione: furono cimentate esclusivamente foglie del Müller. Le misure eseguite con questo metodo riescono molto lunghe, perchè richiedono una serie di tentativi, per ognuno dei quali bisogna ricaricare gli elettrodi: per diminuire tali tentativi si ottenevano due valori di R che producevano una piccola deviazione del galvanometro da una parte e dall'altra, e per interpolazione si calcolava il valore di R che rendeva il galvanometro sensibilmente immobile. Spesse volte questo valore si controllava con esperienze dirette.

In tutte le ricerche fatte la f. e. m. polarizzante è stata quella di una pila Raoult, la resistenza del circuito polarizzante variando da 3000 a 315000 ohm e il tempo di carica da 2 a 30 secondi.

Dalle misure eseguite siamo stati condotti alle conclusioni seguenti:

a) La f. e. m. di polarizzazione p , per una medesima carica (questa misurata dal prodotto del tempo per la f. e. m. polarizzante divisa per la resistenza) è notevolmente più grande per le foglie che per le lamine.

b) La differenza fra la detta f. e. m. delle foglie e delle lamine cresce col diminuire della carica; tende invece a diminuire col crescere di questa, man mano che le forze e. m. di polarizzazione tendono a diventare uguali alla f. e. m. polarizzante.

c) Col diminuire della superficie delle lamine la f. e. m. di polarizzazione cresce per le stesse, come è facile prevedere, e quindi le lamine, a superficie più piccola delle foglie, tendono a comportarsi come queste. Però l'aumento della f. e. m. di polarizzazione delle lamine con la diminuzione della superficie è tanto piccolo, che per compensare l'influenza dello spessore sarebbe stato necessario diminuire talmente la superficie di esse da non potere nel nostro caso effettuare l'esperimento.

Riportiamo qui appresso due tabelle, che servono a dimostrare quanto sopra si è detto:

TABELLA A

Foglie nel telaio. — Superficie $3^{cm^2},40$.

t	R	F	L
2 ^s	2500 ^{oh}	0 ^{dl} ,43	0 ^{dl} ,24
10	2500	0 ,68	0 ,59
30	2500	0 ,97	0 ,93
10	19500	0 ,64	0 ,50

TABELLA B

Foglie nel vetro forato. — Superficie $3^{cm^2},36$.

t	R	F	L	$\frac{L}{8}$
5 ^s	18500 ^{oh}	0 ^{dl} ,72	0 ^{dl} ,62	0 ^{dl} ,65
10	18500	0 ,78	0 ,72	—
5	60000	0 ,62	0 36	0 ,43
5	315000	0 ,19	0 057	—

Le colonne t ed R indicano rispettivamente la durata e le resistenze di carica; le colonne F ed L le f. e. m. di polarizzazione delle foglie e delle lamine a superficie eguale; la colonna $\frac{L}{8}$ indica le f. e. m. di polarizzazione delle lamine quando la loro superficie attiva è ridotta a $\frac{1}{8}$.

È da osservare che le cariche, misurate nel modo anzidetto, non sono effettivamente uguali, a causa dell'aumento differente della f. e. m. durante la polarizzazione, aumento che rende la carica effettiva delle foglie minore di quella delle lamine. Per piccole cariche la differenza può ritenersi trascurabile, per polarizzazioni non molto piccole essa agisce nel senso di diminuire la differenza tra il comportamento delle lamine e delle foglie.

Ammettendo che, per tutta la durata della carica, l'intensità della corrente polarizzante sia stata media tra la iniziale e la finale, ciò che in via di approssimazione può accettarsi per piccole polarizzazioni, e trascurando la depolarizzazione spontanea durante la carica, si può calcolare la capacità C apparente di carica delle lamine e delle foglie in determinate condizioni.

Per esempio per $t = 5^s$, $R = 315000$ ohm (tabella B), si ha per la capacità delle lamine $C = 260$ microfarad circa, per la capacità delle foglie $C = 75^{mf}$ circa.

La capacità delle lamine risulta adunque molto minore di quella delle foglie. Però non è da confondere tale capacità apparente con la capacità vera, o capacità iniziale, che si ha per $t = 0$ e $p = 0$, e che sola sembra si debba prendere in considerazione quando si vuol paragonare un voltmetro ad un condensatore o ad un sistema di due condensatori uniti in serie.

Tale capacità è stata determinata dal Bartoli, adoperando l'interruttore Felici, convenientemente modificato, che permetteva di ridurre t fino a circa un decimillesimo di secondo. Egli trovò che è identica per le lamine di platino e per il vetro platinato, rivestito cioè di uno strato di platino talmente sottile da essere trasparente.

Ciò dimostra l'interesse che si avrebbe a far diminuire t e p e misurare le conseguenti variazioni delle capacità, per vedere la legge con la quale variano, fino a diventare uguali per $p = 0$ e $t = 0$. Speriamo di poter presto pubblicare i risultati di tale studio, che richiede un apparecchio più completo di quello attualmente adoperato nelle nostre misure preliminari.

Velocità di depolarizzazione e capacità effettiva di scarica. — Sin dai primi esperimenti osservammo che le foglie si scaricavano molto più rapidamente delle lamine, e tale differenza si osservava tanto nelle foglie d'oro comuni, che nelle foglie del Müller.

La velocità di depolarizzazione però dipende, come è noto, dalle forze e. m. di polarizzazione, e queste, sia per la diversa f. e. m. iniziale di polarizzazione, sia per la diversa velocità, sono in generale differenti per le lamine e per le foglie, dopo tempi uguali di scarica. Segue da ciò che per

paragonare il comportamento delle foglie a quello delle lamine è preferibile confrontare le velocità di depolarizzazione non dopo tempi eguali di scarica, ma per forze e. m. di polarizzazione eguali.

Siano p_1 e p_2 i valori dalla f. e. m. di polarizzazione dopo i tempi di scarica t_1 t_2 , dei quali quest'ultimo è di un secondo più grande del primo, e sia $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$, $A = p_1 - p_2$. Chiameremo col Bouty velocità media di depolarizzazione fra p_1 e p_2 , che differirà poco dalla velocità vera a p , la quantità

$$V_p = \frac{p_1 - p_2}{p}.$$

La quantità dell'elettricità Q circolata attraverso la resistenza R del circuito di depolarizzazione nel secondo di tempo nel quale la f. e. m. è passata da p_1 a p_2 si può ritenere data dalla relazione

$$Q = \frac{p_1 + p_2}{2} \frac{1}{R} = \frac{p}{R}.$$

La capacità efficace di scarica C'_p sarà data pure da

$$\frac{p}{R} = C'_p (p_1 - p_2)$$

e quindi

$$C'_p = \frac{1}{R V_p}.$$

I valori così trovati di V_p e C'_p si avvicineranno tanto più ai veri quanto più piccola sarà la velocità di depolarizzazione.

Per calcolare, per i diversi valori di p , i valori di V_p e C'_p si determinavano nel modo sopra indicato i valori di p di 2 in 2 secondi, per le foglie e le lamine in identiche condizioni, e con le medie delle diverse serie si costruivano delle curve grafiche, dalle quali si ricavano i dati necessari. Come si è dianzi accennato, le diverse serie riuscivano quasi sempre molto concordanti; quando per caso si verificavano piccole differenze, si aumentava il numero delle serie per avere medie più esatte. Il primo valore per $t = 0$, si otteneva col metodo di compensazione.

Dalle ricerche eseguite si rileva che le velocità di depolarizzazione V_p sono molto più piccole nelle foglie che nelle lamine e decrescono rapidamente col diminuire della f. e. m. Viceversa le capacità efficaci di scarica C'_p , sia per le foglie che per le lamine d'oro, crescono col diminuire della f. e. m., risultato conforme a quello trovato dal Bouty per le lamine di platino. Esse sono molto più piccole per le foglie che per le lamine (a superficie eguale)

e abbiamo potuto assicurarci che ciò si verifica pure quando la durata di carica scende fino a $\frac{1}{2}$ secondo. È inoltre da osservare che l'aumento di capacità, sia in valore assoluto, sia in valore relativo, è notevolmente più piccolo per le foglie che per le lamine.

La stessa obiezione che abbiamo accennato per la f. e. m. di carica si potrebbe fare per la velocità di depolarizzazione; e in questo caso la differenza della carica effettiva ricevuta dalle foglie e dalle lamine tende ad accentuare la differenza di comportamento. Però ci siamo accertati che, anche compensando tale differenza, i risultati sensibilmente non mutano.

Abbiamo eseguito un grandissimo numero di ricerche per vedere come variano p e C' per le foglie e per le lamine col variare della f. e. m. polarizzante, della intensità e durata della corrente di carica, della superficie degli elettrodi, ecc.; ci riserviamo di discutere i risultati in altra comunicazione. Qui riferiremo solamente alcune osservazioni che si possono fare su queste ricerche.

Sembra evidente che la differenza tra il comportamento delle foglie e delle lamine debba attribuirsi alla differente quantità di gas occlusi, i quali sembra altresì penetrino per tutto lo spessore delle foglie in un tempo relativamente breve. Il Bouty, nel sopracitato lavoro, con ragione paragona un voltmetro a un condensatore, al quale sia unito un accumulatore; ove si ammetta, per ciò che sopra si è detto, che la capacità del condensatore sia identica per le foglie e per le lamine, tale accumulatore ha una capacità notevolmente più piccola per le prime che per le seconde. È dunque conveniente, quando si vuol determinare la capacità iniziale (quella del condensatore), oltrechè diminuire quanto più è possibile t , operare sopra elettrodi di spessore piccolissimo. A tale scopo è rivolto ora il nostro studio. Pubblicheremo presto i risultati di esperimenti intrapresi sul platino e di alcune ricerche eseguite con l'intendimento di distinguere il comportamento degli elettrodi polarizzati con l'ossigeno, da quelli polarizzati con l'idrogeno.

Fisica. — *Apparato completo per la Microfotografia.* Nota del prof. L. DALL'OPPIO, presentata dal Socio BLASERNA.

Chimica. — *Sulla costituzione dei derivati per ossidazione dell'acido santonico.* Nota di L. FRANCESCONI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.