

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 giugno 1897.

A. MESSEDAGLIA Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Sulla scarica elettrica nei gas e sopra alcuni fenomeni di elettrolisi.* Nota del Corrispondente VITO VOLTERRA (1).

I.

1. In due Note presentate a quest'Accademia nelle sedute del 26 aprile e del 17 maggio dell'anno scorso, i signori Sella e Maiorana esposero i risultati di una loro notevole osservazione sopra l'azione dei raggi ultravioletti e dei raggi Röntgen sulla scarica esplosiva nell'aria.

Essi trovarono che non sempre l'azione dei detti raggi facilita la scarica; ma talvolta il fenomeno si inverte, per modo che l'azione dei raggi stessi talora impedisce anziché facilitare il prodursi delle scintille esplosive.

Un esame accurato dell'andamento del fenomeno fece loro conoscere che, allorquando la distanza fra le palline di uno spinterometro è inferiore ad un dato limite, l'azione della luce ultravioletta o dei raggi Röntgen tende a facilitare la scarica, e ciò quando la detta azione si esercita nella regione adiacente a quella pallina che funge da catodo, mentre, allorché la distanza esplosiva è superiore al limite stesso, il fenomeno si inverte e la produzione delle scintille viene impedita; purché l'azione dei raggi ultravioletti o di quelli Röntgen si eserciti all'anodo. Quel limite che separa le distanze in cui il fenomeno si manifesta nella prima maniera (*diretta*) da quello in cui esso si inverte, i signori Sella e Maiorana chiamarono *distanza neutra*, e

(1) Presentata nella seduta del 5 giugno 1897.

riconobbero che, sebbene difficile a determinarsi praticamente, pure essa è dell'ordine stesso di grandezza del raggio di curvatura degli elettrodi fra cui avviene la scarica.

Gli stessi autori trovarono pure che il fenomeno diretto si manifesta più intensamente allorchè si ingrandiscono i detti raggi di curvatura, mentre il fenomeno inverso si presenta più spiccatamente, coll'impiccolire dei raggi di curvatura stessi.

Accennerò ancora che il prof. Garbasso nel luglio dell'anno scorso ha ottenuto un risultato analogo al precedente, alterando l'aria adiacente alle palline dello spinterometro, anzichè coll'azione dei raggi ultravioletti o di Röntgen, mediante i prodotti della combustione.

2. E ben noto, ora, che da vari autori si ammette che il passaggio della elettricità attraverso gli aeriformi sia un fenomeno della stessa natura della elettrolisi. Nel 2° Capitolo avente per titolo: *The passage of electricity through gases* dell'opera: *Notes on recent researches in electricity and magnetism*, del prof. J. J. Thomson, può trovarsi la enumerazione ed una sottile discussione degli argomenti che stanno in favore di questa importante analogia (1).

Si presenta quindi spontanea la questione di cercare se esiste nessun fenomeno elettrolitico il cui andamento si presenti in maniera analoga a quello, secondo cui i sigg. Sella e Maiorana riconobbero avvenire il fenomeno della scarica sotto l'influenza dei raggi ultravioletti o dei raggi Röntgen. Onde procedere a questa ricerca bisognerà evidentemente immaginare di avere, anzichè uno spinterometro, un voltmetro, ed all'azione perturbatrice che i signori Sella e Maiorana esercitavano mediante i raggi ultravioletti o i raggi Röntgen sul gas che circondava le palline dello spinterometro, basterà immaginare sostituita una perturbazione dell'elettrolita adiacentemente al catodo od all'anodo, la quale ne alteri la conducibilità alterando la dissociazione, o la concentrazione, o la natura dell'elettrolita stesso.

Ora gli effetti di una simile perturbazione nel voltmetro si calcolano facilmente, giacchè essa, oltre ad alterare la conducibilità, fa nascere una forza elettromotrice la cui sede è lungo la superficie di separazione o di contatto, della parte perturbata con quella non perturbata, ed altera inoltre la forza elettromotrice di contatto fra elettrodo e soluzione (2).

Riesce quindi facile vedere quale perturbazione si ha nella corrente che circola nel voltmetro in virtù di quella esercitata nell'elettrolita e discuterne gli effetti, sia che essa avvenga adiacentemente al catodo che all'anodo.

(1) Vedi anche Righi, *Sulla propagazione dell'elettricità nei gas attraversati dai raggi di Röntgen*. Mem. della R. Acc. di Bologna, s. V, t. VI.

(2) E inutile che ricordi le ricerche sulle forze elettromotrici nelle pile a concentrazione, quelle dovute al contatto di soluzioni di uno stesso sale sciolto in due solventi diversi ecc., le quali mostrano che ogni perturbazione dell'elettrolita deve essere in generale accompagnata dalla produzione delle forze elettromotrici accennate.

Si riconosce così che l'alterazione della corrente avviene con leggi il cui carattere è analogo a quello che Sella e Maiorana trovarono nel fenomeno da essi studiato.

3. Il calcolo è del tutto elementare quando si ammette che gli elettrodi siano due lastre parallele e la corrente che circola nel voltmetro sia ad esse normale, ma in tal modo non si può tener conto delle dimensioni degli elettrodi e del loro effetto sulla intensità del fenomeno. Nessuna difficoltà di analisi però si presenta, quando si prendono come elettrodi due cilindri paralleli e si immagina che nell'elettrolita indefinito che li circonda, la corrente circoli parallelamente ad un piano normale agli assi dei due cilindri, purchè si ammetta di limitare la perturbazione dell'elettrolita entro una superficie equipotenziale che circonda l'uno o l'altro elettrodo. In tal modo si può calcolare l'influenza del raggio dei due cilindri.

Scopo della presente Nota è appunto di esporre i detti calcoli relativi al passaggio dell'elettricità in un elettrolita discutendo l'alterazione prodotta

da una perturbazione di questo adiacentemente al catodo ed all'anodo. Non intendo con ciò di aver data una spiegazione di un fenomeno così complesso quale è quello dell'azione della luce sulla scarica esplosiva, ma solo di aver mostrato una analogia dell'andamento di esso rispetto a quelli elettrolitici.

II.

1. Supponiamo di lasciar passare la corrente di una pila P in una soluzione contenuta in un voltmetro V i cui elettrodi A e C siano rispettivamente l'anodo e il catodo. Misuriamo la intensità della corrente mediante un galvanometro G inserito nel circuito.

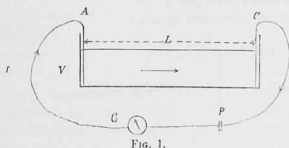


FIG. 1.

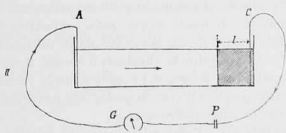


FIG. 2.

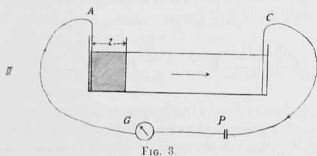


FIG. 3.

[La parte tratteggiata denota la porzione perturbata dell'elettrolita].

Per semplicità ammetteremo che il voltmetro sia una vaschetta a base rettangolare e gli elettrodi siano due lastriue disposte verticalalmente lungo due pareti opposte alla distanza L , in modo che si possa ritenere che la corrente circoli normalmente ad esse, come indica la fig. I in cui è rappresentata una sezione verticale del voltmetro.

2. Si supponga ora che lungo un tratto l del voltmetro si induca una perturbazione nell'elettrolita (se ne cambi per esempio la concentrazione, o si alteri il solvente, o in una maniera qualsiasi si alteri il grado di dissociazione dell'elettrolita ecc). Noi possiamo immaginare che la perturbazione sia avvenuta successivamente nella regione adiacente al catodo e all'anodo. Chiamiamo I_1, I_2, I_3 le intensità della corrente misurata dal galvanometro G nei tre casi rappresentati dalle figure I, II, III; per ottenerne i rapporti denotiamo rispettivamente con

R la resistenza dell'elettrolita non perturbato,

R' la resistenza dell'elettrolita perturbato,

E la forza elettromotrice della pila P .

Consideriamo finalmente la coppia così formata:



gli elettrodi essendo costituiti della stessa sostanza di quelli del voltmetro V , e diciamo ε la forza elettromotrice di questa coppia, colla convenzione di prendere ε positivo quando chiudendo il circuito la corrente circola nel liquido nel verso della freccia, mentre ε sia negativo se chiudendo il circuito il verso della corrente è opposto. Per intenderci diremo, se ε è positivo, che *la perturbazione rende la soluzione elettropositiva rispetto a quella non perturbata*, e nel caso opposto diremo che *la rende elettronegativa*.

Ciò posto avremo, denotando con s l'area della sezione del voltmetro normale alla direzione della corrente, e trascurando la resistenza del circuito metallico, che le tre intensità I_1, I_2, I_3 , saranno

$$I_1 = \frac{Es}{LR}, \quad I_2 = \frac{(E + \varepsilon)s}{lR' + (L - l)R}, \quad I_3 = \frac{(E - \varepsilon)s}{lR' + (L - l)R}$$

da cui segue:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{1 + \frac{\varepsilon}{E}}{1 - \frac{l}{L} \frac{R - R'}{R}}, \quad \frac{I_3}{I_1} = \frac{1 - \frac{\varepsilon}{E}}{1 - \frac{l}{L} \frac{R - R'}{R}}$$

3. Immaginiamo ε positiva e $R > R'$; avremo allora:

1°) la intensità I_2 è sempre maggiore della intensità I_1 ; ma il rapporto $\frac{I_2}{I_1}$ andrà diminuendo coll'aumentare della lunghezza L , mantenendo fissa la lunghezza l ;

2°) il rapporto $\frac{I_3}{I_1}$ potrà avere valori più grandi e più piccoli di 1, a seconda del rapporto $\frac{l}{L}$, ma sarà sempre minore del rapporto $\frac{I_2}{I_1}$.

Passiamo ora a determinare quando $\frac{I_3}{I_1}$ sarà più grande e quando minore dell'unità. Poniamo perciò

$$\frac{I_3}{I_1} = \frac{1 - \frac{\varepsilon}{E}}{1 - \frac{l}{L} \frac{R - R'}{R}} \geq 1;$$

ne dedurremo:

$$\frac{L}{l} \geq \frac{E}{\varepsilon} \cdot \frac{R - R'}{R} = h,$$

cioè se la lunghezza totale L del voltmetro supererà h volte la lunghezza l , la intensità I_3 sarà inferiore ad I_1 ; mentre se la lunghezza L sarà inferiore a h volte la lunghezza l , la intensità I_3 sarà superiore ad I_1 . Finalmente se $L = hl$, I_3 sarà eguale ad I_1 .

Supponiamo che L sia così grande rispetto ad l da poter trascurare il rapporto $\frac{l}{L}$, avremo allora

$$\frac{I_3}{I_1} = 1 - \frac{\varepsilon}{E}, \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon}{E}} = \frac{1 - \frac{\varepsilon}{E}}{1 - \frac{\varepsilon^2}{E^2}}$$

cioè il rapporto $\frac{I_3}{I_1}$ sarà più piccolo del rapporto $\frac{I_2}{I_1}$.

Riassumendo, possiamo enunciare il fatto seguente:

Se una corrente elettrica circola in un voltmetro, e perturbiamo l'elettrolita lungo un tratto di lunghezza costante, in modo da aumentarne la conducibilità e da rendere la soluzione elettropositiva rispetto a'la parte non perturbata

1° finché la distanza degli elettrodi sarà inferiore ad un certo valore, il passaggio dell'elettricità verrà facilitato tanto se la perturbazione avviene adiacentemente al catodo che all'anodo; però sarà più efficace l'azione se essa avverrà verso il catodo;

2° per una certa distanza degli elettrodi (distanza neutra) l'azione perturbatrice esercitata all'anodo sarà senza influenza sul passaggio dell'elettricità;

3° superata la distanza neutra, l'azione perturbatrice esercitata all'anodo si invertirà, cioè anziché facilitare renderà più difficile il passaggio dell'elettricità;

4° l'azione perturbatrice esercitata al catodo faciliterà sempre il passaggio dell'elettricità, però la sua efficacia diminuirà coll'aumentare della distanza degli elettrodi e finirà col divenire inferiore all'azione inversa che si può esercitare all'anodo, allorchè è oltrepassata la distanza neutra.

La distanza neutra dedotta dalle formule precedenti risulta

$$(1) \quad L = l \frac{E}{\epsilon} \cdot \frac{R - R'}{R} = l \cdot \frac{\left(\frac{R - R'}{R}\right)}{\left(\frac{\epsilon}{E}\right)}$$

ed evidentemente L ed l risulteranno dello stesso ordine di grandezza, se i rapporti $\frac{\epsilon}{E} \cdot \frac{R - R'}{R}$ saranno pure dello stesso ordine di grandezza.

Noi abbiamo supposto $\epsilon > 0$, $R > R'$, sarebbe facile vedere ciò che si avrebbe se invece di queste condizioni ne fossero verificate altre; così per esempio se si avesse $\epsilon < 0$, $R > R'$, la precedente proposizione varrebbe, purchè si permutassero fra loro le parole *anodo* e *catodo*.

4. È ovvio che le leggi enunciate precedentemente nell'ipotesi $\epsilon > 0$, $R > R'$, presentano una notevole analogia con quelle che i sigg. Sella e Maiorana stabilirono per la scarica esplosiva nell'aria alla pressione ordinaria, quando si ammetta che la facilitazione nella produzione della scarica esplosiva corrisponda alla facilitazione del passaggio della elettricità attraverso il voltmetro.

Si osservi inoltre che la scoperta di Righi e di Hallwachs della tendenza che ha una superficie metallica esposta alla luce ultravioletta di caricarsi positivamente (1), fa avvicinare il caso di Sella e Maiorana a quello in cui sia $\epsilon > 0$, mentre tutto fa ritenere che debba anche aversi nel caso stesso $R > R'$.

Osserverò finalmente che la formula (1) prova che la distanza neutra può conservarsi sufficientemente piccola anche se ϵ è piccolissimo rispetto ad E , purchè anche la corrispondente variazione di resistenza $R - R'$ sia piccola comparativamente a quella iniziale.

(1) Sembra probabile, sebbene non ancora definitivamente provato, che i raggi Röntgen si comportino, anche sotto questo rapporto, analogamente ai raggi ultravioletti, come per primo ha osservato il prof. Righi,

5. Chiuderemo quest' articolo con due esempi pratici:

1° Supponiamo che il voltmetro V contenga una soluzione di solfato di rame con elettrodi di rame e la perturbazione dell'elettrolita consista in una maggior concentrazione della soluzione. Sia la densità della soluzione iniziale 1,020, e quella della soluzione perturbata 1,175. Potremo prendere approssimativamente (1)

$$\varepsilon = 0, \text{volta} 16 \quad (\varepsilon > 0)$$

$$R = \frac{10^8}{76} \quad , \quad R' = \frac{10^8}{399} \quad (R > R')$$

se supponiamo $E = 1$ volta, avremo che la distanza neutra risulterà circa

$$L = 5l,$$

e l'inversione nel fenomeno avverrà eseguendo la perturbazione adiacentemente all'anodo.

2° Supponiamo che il voltmetro contenga una soluzione alcoolica diluita di cloruro di calcio con elettrodi di platino, e la perturbazione consista nel cambiare il solvente sostituendo l'acqua all'alcool e non variando la concentrazione. Prenderemo approssimativamente (2)

$$\varepsilon = -0, \text{volta} 3 \quad , \quad \frac{R}{R'} = \frac{750}{47}$$

e avremo che, se $E = 1$, la distanza neutra sarà circa

$$L = 3,1l$$

e, siccome $\varepsilon < 0$, l'inversione del fenomeno avverrà eseguendo la perturbazione adiacentemente al catodo.

III.

1. Supponiamo che un elettrolita indefinito sia attraversato da una corrente elettrica stazionaria, e gli elettrodi siano costituiti da due cilindri indefiniti, paralleli, di raggio eguale, immersi in esso. Potremo esaminare la corrente in un piano σ , normale agli assi dei due cilindri, parallelamente al quale la corrente stessa passerà.

Consideriamo le intersezioni dei due cilindri col detto piano, e immaginiamo che i due cerchi A e C così ottenuti facciano parte di un sistema di linee coordinate *dipolari* (3).

(1) Wiedemann, *Die Lehre von der Electr.* II Auflage. Bd. I. s. 777.

(2) Cfr. Campetti, *Sulla differenza di potenziale fra le soluzioni alcooliche ed acquose di un medesimo sale* (Atti della R. Accademia di Torino, vol. XXIX).

(3) Betti, *Teoria delle forze newtoniane*. Cap. II, § VI.

Se ammettiamo che il potenziale abbia un valore costante sopra ciascuna superficie dei due elettrodi, allora tutte le circonferenze passanti per i due poli O, O' costituiranno le linee di corrente e tutte le circonferenze normali ad esse saranno le linee equipotenziali.

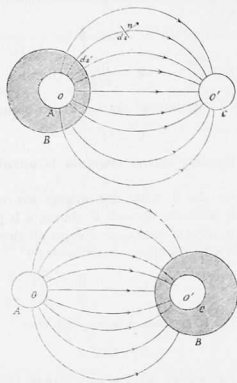


FIG. 4.

[La parte tratteggiata denota la porzione perturbata dell'elettrolita]

Indichiamo con r, r' le distanze di un punto generico dai due poli O, O' ; il potenziale sarà dato da

$$\Phi = a \log \frac{r}{r'}$$

in cui a denota una costante. Sia ora m la minima distanza del polo O dalla circonferenza A e l la distanza fra i due poli. I valori di Φ sopra A e sopra C saranno rispettivamente

$$\Phi_A = a \log \left(\frac{m}{l-m} \right), \quad \Phi_C = a \log \left(\frac{l-m}{m} \right)$$

da cui segue che la forza elettromotrice risulterà

$$E = -2 a \log \left(\frac{l-m}{m} \right)$$

e quindi, essendo A l'anodo e C il catodo

$$\Phi = \frac{E}{2R \log \left(\frac{l-m}{m} \right)} \log \frac{r'}{r}.$$

Se chiamiamo $i ds$ la quantità di elettricità che fluisce normalmente all'elemento ds nell'unità di tempo, avremo (1)

$$(2) \quad i = \frac{E}{2R \log \left(\frac{l-m}{m} \right)} \frac{d}{dn} \log \frac{r}{r'}$$

essendo n la normale a ds ed R la resistenza dell'elettrolita.

2. Supponiamo ora di perturbare l'elettrolita adiacentemente all'anodo A in modo che questa perturbazione avvenga internamente ad un cilindro che lo avvolge, parallelo ad esso. Per semplicità ammetteremo che l'intersezione di questo cilindro col piano σ sia una circonferenza B ortogonale alle precedenti linee di corrente: in tale ipotesi le linee stesse non verranno alterate.

Denotiamo con R' la resistenza perturbata e con ϵ la forza elettromotrice della coppia:



supponendo gli elettrodi costituiti della stessa sostanza della quale sono formati i cilindri A e C.

Chiamiamo p la minima distanza del polo O della circonferenza B. Il potenziale nello spazio incluso fra A e B sarà dato da

$$\Phi_1 = a_1 \log \frac{r}{r'} + b,$$

e nello spazio compreso fra B e C, da

$$\Phi_2 = a_2 \log \frac{r}{r'},$$

in cui a_1, a_2, b sono quantità costanti.

Sopra B avremo che i valori di Φ_1 e Φ_2 saranno rispettivamente

$$\Phi_{1,u} = a_1 \log \frac{p}{l-p} + b, \quad \Phi_{2,u} = a_2 \log \frac{p}{l-p}$$

(1) Kirchhoff, *Vorlesungen über Electricität und Magnetismus, neunte Vorlesung.*

d'onde

$$(3) \quad \varepsilon' = \Phi_{1,n} - \Phi_{2,n} = (a_1 - a_2) \log \frac{p}{l-p} + b$$

Sopra A e C i valori di Φ_1 e Φ_2 diverranno

$$\Phi_{1,A} = a_1 \log \frac{m}{l-m} + b, \quad \Phi_{2,C} = a_2 \log \frac{l-m}{m}$$

e perciò

$$(4) \quad E - \varepsilon'' = \Phi_{1,A} - \Phi_{2,C} = (a_1 + a_2) \log \frac{m}{l-m} + b.$$

Se la forza elettromotrice della corrente primaria è rimasta inalterata dovremo avere

$$\varepsilon' + \varepsilon'' = \varepsilon,$$

e quindi sottraendo membro a membro la (3) dalla (4)

$$E - \varepsilon'' - \varepsilon' = E - \varepsilon = a_1 \log \frac{m(l-p)}{p(l-m)} + a_2 \log \frac{mp}{(l-m)(l-p)}.$$

La quantità di elettricità che arriva normalmente all'elemento ds' del cerchio B dall'interno di esso sarà

$$\frac{a_1}{R'} \frac{d}{dn} \log \frac{r}{r'} ds'$$

e quella che esce dall'elemento stesso diretta verso lo spazio esterno

$$\frac{a_2}{R} \frac{d}{dn} \log \frac{r}{r'} ds'.$$

Dovendo la corrente esser stazionaria, avremo

$$\begin{aligned} \frac{a_1}{R'} &= \frac{a_2}{R} = \frac{a_1 \log \frac{m(l-p)}{p(l-m)} + a_2 \log \frac{mp}{(l-m)(l-p)}}{R' \log \frac{m(l-p)}{p(l-m)} + R \log \frac{mp}{(l-m)(l-p)}} \\ &= \frac{E - \varepsilon}{R' \log \frac{m(l-p)}{p(l-m)} + R \log \frac{mp}{(l-m)(l-p)}} \end{aligned}$$

Se dunque la quantità di elettricità che fluisce attraverso l'elemento generico ds dell'elettrolita nell'unità di tempo è $i' ds$, otterremo

$$i' = \frac{E - \varepsilon}{R' \log \frac{m(l-m)}{p(l-p)} + R \log \frac{(l-m)(l-p)}{mp}} \frac{d}{dn} \log \frac{r}{r'},$$

e quindi (vedi (2))

$$(5) \quad k' = \frac{i'}{i} = \frac{1 - \frac{\varepsilon}{E}}{1 - \left(\frac{R-R'}{2R}\right)(1-x)}$$

avendo posto

$$(6) \quad x = \frac{\log\left(\frac{l-p}{p}\right)}{\log\left(\frac{l-m}{m}\right)}$$

Ciò dimostra che la densità della corrente è cambiata in ogni punto dell'elettrolita nello stesso rapporto k' .

3. Supponiamo ora che quella stessa perturbazione che abbiamo prodotta nella regione adiacente all'anodo abbia invece luogo nella regione simmetrica adiacente al catodo; l'effetto di essa potrà calcolarsi sostituendo nella formola precedente — E in luogo di E. Quindi se $i'' ds$ denota la quantità di elettricità che fluisce nell'unità di tempo attraverso all'elemento generico ds in seguito a questa perturbazione, avremo

$$(7) \quad k'' = \frac{i''}{i} = \frac{1 + \frac{\varepsilon}{E}}{1 - \frac{R-R'}{2R}(1-x)}$$

ossia la densità della corrente sarà cambiata in ogni punto dell'elettrolita nello stesso rapporto k'' .

4. Per discutere i valori di k' e k'' , converrà studiare la funzione x . Osserviamo intanto che essendo

$$l > 2p > 2m$$

risulterà

$$1 > x > 0.$$

Poniamo $l = 2L$ e chiamiamo r il raggio dei cerchi A e C, ed r' quello di B; si avrà

$$\frac{l-p}{p} = \frac{L + \sqrt{L^2 + r'^2}}{r'}, \quad \frac{l-m}{m} = \frac{L + \sqrt{L^2 + r^2}}{r}$$

e se chiamiamo D la distanza degli assi degli elettrodi sarà

$$L = \sqrt{D^2 - r^2}.$$

Scriviamo (1)

$$(8) \quad \sinh u' = \frac{L}{r'}, \quad (8') \quad \sinh u = \frac{L}{r};$$

(1) Cfr. Betti, op. cit., pag. 189 e segg.

otterremo

$$\frac{l-p}{p} = e^{u'}, \quad \frac{l-m}{m} = e^u$$

onde

$$(9) \quad x = \frac{u'}{u}.$$

Si riconosce subito che x è una *funzione crescente* di L . Avremo infatti in virtù delle (9), (8) e (8')

$$(10) \quad \frac{dx}{dL} = \frac{\operatorname{tgh} u \operatorname{tgh} u'}{L u^2} \left(\frac{u}{\operatorname{tgh} u} - \frac{u'}{\operatorname{tgh} u'} \right).$$

Ma $\frac{u}{\operatorname{tgh} u}$ è una funzione crescente, e siccome $u > u'$, giacchè $r' > r$,

così $\frac{u}{\operatorname{tgh} u} > \frac{u'}{\operatorname{tgh} u'}$ e perciò

$$\frac{dx}{dL} > 0.$$

Facendo crescere in uno stesso rapporto L, r, r' , la x non cambia, dunque *mantenendo fisso L e facendo crescere r ed r' , nello stesso rapporto, x varierà come se la sola L decrescesse, e per ciò x diminuirà.*

Diminuiamo r, r', L in uno stesso rapporto, in modo che u, u', x non cambino. Dalla (10) segue che $\frac{dx}{dL}$ crescerà nel rapporto inverso a quello in cui diminuiscono r, r', L .

5. Ciò premesso possiamo esaminare come variano k' e k'' col mutare di r, r', L . Limitiamoci a supporre $\epsilon > 0, R > R'$, giacchè sarebbe facile vedere quali modificazioni subirebbero i risultati se invece di queste fossero soddisfatte altre condizioni (cfr. art. II, § 3).

Dalla (7) potremo ricavare $k' > 1$, onde:

Una perturbazione nella regione adiacente al catodo che aumenta la conducibilità e rende la soluzione perturbata elettropositiva, facilita il passaggio dell'elettricità nell'elettrolita.

Siccome x cresce con L e decresce con r e r' , avremo che *il fenomeno sarà tanto più sensibile quanto più vicini saranno gli elettrodi e quanto più grandi ne saranno i raggi e la corrispondente regione perturbata dell'elettrolita.*

Quanto a k' , esso potrà essere maggiore o minore dell'unità a seconda della distanza degli elettrodi.

Per ottenere la distanza in cui $k' = 1$, basterà prendere

$$x = 1 - 2 \frac{\left(\frac{\epsilon}{E} \right)}{\left(\frac{R - R'}{R} \right)}$$

onde se $\frac{2\epsilon}{E} < \frac{R-R'}{R}$, mentre queste quantità sono dello stesso ordine di grandezza, *l sarà dello stesso ordine di grandezza dei raggi degli elettrodi* (1).

Siccome x è crescente con L , così avremo:

Se la perturbazione ha luogo nella regione adiacente all'anodo, allora esiste una distanza (distanza neutra) per cui il passaggio dell'elettricità non subisce alterazione; per distanze più piccole il passaggio stesso viene facilitato, e per distanze più grandi il fenomeno si inverte.

La distanza neutra corrisponde sempre ad uno stesso valore di x , quindi *impiccolendo il raggio degli elettrodi e proporzionalmente la regione perturbata, la distanza neutra diminuirà*, e siccome $\frac{dx}{dL}$ cresce nel rapporto inverso a quello secondo cui decrescono i raggi, *così la intensità del fenomeno aumenterà.*

Chimica. — *Esperienze crioscopiche con gli acetilderivati degli eteri tartrici.* Nota del Socio E. PATERNÒ e C. MANUELLI.

È noto che la determinazione del peso molecolare dei composti racemici ha presentato delle grandi difficoltà, e che anzi col metodo crioscopico i composti racemici danno lo stesso peso molecolare dei loro componenti, evidentemente perchè in soluzione essi si disassociano con la maggior facilità, come hanno provato del resto Berthelot e Jungfleisch calorimetricamente (2).

Rammerteremo che Raoult (3) ha trovato che le soluzioni acquose dell'acido tartrico destrogiro e del suo sale sodico-ammonico, producono lo stesso abbassamento molecolare dell'acido racemico e del corrispondente sale. R. Anschütz (4) ha similmente provato, operando col metodo di Raoult in soluzione acetica, che l'etere dimetilico dell'acido diacetiltartrico destrogiro ha lo stesso peso molecolare del composto racemico corrispondente.

Non potendo questi fatti trovare altra spiegazione se non quella che i composti racemici nella loro soluzione si scindono completamente nei loro costituenti di potere rotatorio opposto, ci è venuto il pensiero di studiare crioscopicamente i derivati racemici, adoperando come solvente lo stesso composto nella sua forma destrogira o levogira. Avevamo in principio scelto per le nostre esperienze l'etilsantonito etilico $C_{14}H_{18}(OC_2H_5)(COOC_2H_5)$ che è stato preparato da A. Andreocci (5), nelle sue forme racemica fusibile a 54°, e destro e levogira fusibili a 32°; ma adoperando come solvente la forma destrogira, di cui potevamo disporre di certa quantità, ci è stato impossibile

(1) Se fosse $\frac{2\epsilon}{E} > \frac{R-R'}{R}$, x resulterebbe negativo e quindi $l < 2p$. Sarebbe facile interpretare questo risultato.

(2) Comptes Rendus, t. LXXVIII. (3) Zeitschrift für Phys. Chemie, t. I, p. 186.

(4) Annalen, t. CXLVII, p. 111. (5) Gazz. chim. t. XXV, I, 452.