

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Separazione e determinazione quantitativa dell'antimonio nei metalli bianchi da cuscinetti*. Nota del dott. I. COMPAGNO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Durante lo studio e le analisi numerose che ho avuto occasione di fare del *metallo bianco da cuscinetti*, largamente usato nell'industria e principalmente nella costruzione di macchine, locomotive ecc. ecc., sono riuscito ad introdurre, nei metodi analitici sinora usati, alcune utili modificazioni, che conseguono lo scopo di rendere più facile e meno lungo il dosamento dei singoli elementi costituenti queste leghe.

Nella presente Nota, però, mi limito a render noto solo ciò che riguarda la separazione e la determinazione quantitativa dell'antimonio, riservandomi di pubblicare, in seguito, la parte che riflette gli altri componenti delle dette leghe, appena avrò completamente portato a termine le relative esperienze in corso.

L'antimonio viene introdotto nelle leghe, cosiddette *metalli da cuscinetti*, come anche in quelli *da guarniture, d'antifrizione* ecc. per la proprietà che esso ha di conferire alla lega una notevole durezza, diminuendone la malleabilità.

La quantità di esso, introdotta nella preparazione dei metalli bianchi da cuscinetti, varia, generalmente, salvo il caso di usi speciali a cui esse leghe vengono destinate, da un minimo di 7% ad un massimo di 16%.

L'antimonio viene associato allo stagno, principale elemento della lega, insieme al rame. Qualche altro elemento, quale il piombo, lo zinco ecc. può, qualche volta, anche trovarsi a far parte della lega medesima, ma è solo tollerato in quantità assai piccola, o semplicemente, in tracce, provenienti da impurezze dei metalli impiegati.

I numerosi metodi volumetrici e ponderali proposti pel dosaggio dell'antimonio delle leghe bianche, taluni dei quali assai precisi ed eleganti, non riescono, pel caso nostro, di pratica utilità, a causa della lunga preparazione che il dosamento generalmente richiede.

Il metodo, che è più comunemente preferito all'uopo, è quello elettrolitico proposto per la prima volta da Parrodi e Mascazzini⁽¹⁾, poi da Luckow⁽²⁾,

(1) Zeitschr. f. anal. Ch., 18 (1879), pag. 587.

(2) Ibid, 19 (1880), pag. 13.

quindi migliorato da Classen e da Reiss ⁽¹⁾, Classen ⁽²⁾, Lecrenier ⁽³⁾, Ost e Klapproth ⁽⁴⁾, Hollard ⁽⁵⁾, Henz ⁽⁶⁾ ed altri.

Secondo questo metodo l'antimonio viene dosato allo stato metallico, mediante l'impiego della capsula di Classen e di una soluzione in cui il metallo si trova allo stato di solfosale.

Ma anche questo metodo assai semplice, in apparenza, non è scevro di inconvenienti, ed infatti:

L'elettrolito, dal quale vuol separarsi l'antimonio, deve essere una soluzione perfettamente limpida; quindi sono necessari: una filtrazione accurata, e ripetuti accuratissimi lavaggi, affinchè alcuna parte del metallo da dosare non venga trattenuto nè dal filtro, nè dalla parte insolubile dalla quale si vuole sia separato, operazione questa sufficientemente lunga ed incomoda.

Inoltre il lavaggio del deposito metallico nella capsula, ad elettrolisi finita, ha pure le sue difficoltà, e chi ha pratica delle operazioni elettrolitiche sa bene di quanta attenzione e di quanto riguardo abbisogna tale manipolazione, specialmente se il liquido, proveniente dalla separazione dell'antimonio, deve venir sottoposto ad ulteriori trattamenti e determinazioni quantitative ⁽⁷⁾.

Ed altri inconvenienti ancora vi sono; ad esempio:

a) la quantità, relativamente grande, di monosolfuro sodico che generalmente si impiega in tale operazione, inconveniente questo tutt'altro che trascurabile, sia in riguardo alla economia (specie se le leghe da esaminare sono in numero rilevante), sia pel grave disturbo che la presenza di una quantità rilevante del detto reattivo apporta, quando l'elettrolito, dopo la separazione dell'antimonio, deve sottoporsi ad ulteriori determinazioni;

b) possono commettersi, anche involontariamente, errori di una certa entità, non esclusi quelli di pesata, a causa della piccola quantità di lega (generalmente gr. 0.50) sottoposta all'analisi, errori che divengono non trascurabili quando la composizione si riferisce a 100 parti ⁽⁸⁾.

⁽¹⁾ Berich. deutch. Ch. Gesel., 14 (1881), pag. 1629; 17 (1884), pag. 2471.

⁽²⁾ Quant. Anal. d. Elect., S. 190, 4 Aufl.

⁽³⁾ Chem. Zgt., 13 (1889), pag. 1219.

⁽⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. (1900), pag. 828.

⁽⁵⁾ Comptes rendus, 1896, tom. 123, pag. 1064; Ann. de chim. analyt., 1897, pag. 242; Bull. Soc. Ch. de France, 1900, tom. 23, pag. 291.

⁽⁶⁾ Inaug. Dissert., Zürich, 1904, pag. 35; Zeitschr. f. angew. Ch., 31 (1903), pag. 31.

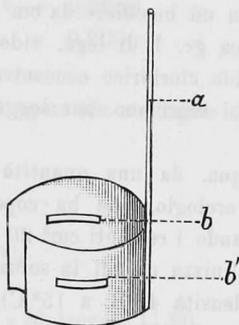
⁽⁷⁾ Ho tentato l'impiego di catodi reticolati con un elettrolito filtrato, per ovviare alla difficoltà suddetta, riguardante il lavaggio; ma neppure essi hanno dato risultati soddisfacenti, a causa di piccole particelle di solfo che, per decomposizione del solfuro sodico nel corso dell'elettrolisi, vanno ad accludersi tra le maglie della rete, riuscendo talora, per la difficoltà del loro allontanamento, a falsare i risultati.

⁽⁸⁾ È bene qui accennare anche agli errori che costantemente si hanno nelle depo-

Con la modificazione che vengo a descrivere, io credo di portare il dosaggio dell'antimonio in un campo assai pratico, raggiungendo, insieme al massimo grado di semplicità, celerità, economia, una conveniente esattezza.

Tal metodo è basato sull'impiego di un catodo di foggia speciale, e di un elettrolito, che pur essendo di poco dissimile da quello richiesto per l'uso della capsula di Classen, riesce assai più comodo preparare.

Come si rileva dalla figura annessa, il nuovo catodo consta di una lamina di platino rettangolare, accartocciata a forma di cilindro.



Nella parte media, di detta lamina, sta saldato autogenicamente un filo di platino (*a*) che serve a reggerla.

Due fenditure *b* e *b'* praticate orizzontalmente ed opposte, ad uguale distanza dagli estremi della lastra, servono a favorire la diffusione dell'elettrolito dall'anodo alla superficie esterna del catodo.

Il catodo è consigliabile che sia in platino iridiato e spulito al getto di sabbia; deve avere una lunghezza di cm. 13 per cm. 3,9 di altezza; le fenditure orizzontali una lunghezza di mm. 30 per mm. 1,5.

Il tutto è calcolato in modo da potere utilizzare un elettrodo di circa cm² 100 di superficie complessiva tra la faccia esterna e quella interna.

Il peso di esso sarà di circa gr. 24-25. L'impiego di detto catodo offre i vantaggi seguenti:

1°. Permette, in ogni caso, di operare direttamente sopra un grammo di lega;

2°. Toglie l'inconveniente della filtrazione preventiva dell'elettrolito

sizioni elettrolitiche dell'antimonio. Vedi a tal proposito: Henz, loc. cit.; Fischer, Ber. deutsch. Ch. Gesell., 36 (1904), pag. 2348; M. M. Dormaar, Bull. Soc. ch. de France, 4, 283 (1908); O. Scheon, Zeitschr. f. angew. Ch. (1909), pag. 25; Hollard-Bertieaux, *Analyse des métaux par électrolyse*, 1909; *Resultats expérimentaux. Antimoine*.

non venendo influenzata la deposizione dell'antimonio dalla presenza di sostanze indisciolte, come: solfuro di piombo ecc. (1);

3°. Permette, in maniera facile ed assai comoda, il lavaggio del deposito metallico sul catodo, ad elettrolisi finita, senza che si incorra ad alcuna causa di errori; si effettua, quindi, agevolmente la pulitura del catodo medesimo, bastando per questa una semplice immersione di esso, per poco tempo, anche semplicemente a freddo, nella soluzione nitrico-tartarica consigliata da Ost (2).

Modo di operare. — In un bicchiere da cm³ 300, forma alta, coperto da vetro di orologio, s'intacca gr. 1 di lega, ridotta in trucioli, mediante una miscela di cm³ 4 di acido cloridrico concentrato e cm³ 4 di acido nitrico diluito (densità 1,2) e si scacciano, per leggero riscaldamento, i vapori nitrosi.

Con circa cm³ 5 di acqua, da una quantità di cm³ 25, previamente misurata, si lava il vetro d'orologio, che ha coperto il bicchiere durante l'intacco della lega, conservando i restanti cm³ 20 per gli ulteriori lavaggi.

Si neutralizza e si alcalinizza quindi la soluzione con cm³ 10 circa di soluzione di idrato sodico (densità 43 B. a 15° C), si addiziona di cm³ 80 di monosolfuro sodico (densità 1,225) e di gr. 6 circa di cianuro di potassio.

Si fa bollire per cinque minuti, si agita, e finalmente si lavano le pareti del bicchiere con i rimanenti cm³ 20 di acqua.

L'elettrolito, dopo quasi completo raffreddamento, è pronto per l'elettrolisi; questa si effettua nel bicchiere medesimo in cui è stato fatto l'intacco della lega.

Come anodo può impiegarsi un filo di platino del diametro di circa mm. 1, di cui l'estremità immersa nell'elettrolito, è avvolta ad elica in tre o quattro spire (diam. circa cm. 1).

La separazione dell'antimonio può compiersi durante la notte, con intensità di corrente uguale a 0,10 Ampère.

Il lavaggio del catodo col deposito dell'antimonio, ad elettrolisi finita, si effettua comodamente, senza interrompere la corrente, mediante un getto sottile di acqua, quindi con nuova acqua contenuta in un bicchiere e finalmente con alcool.

Ho avuto costantemente, seguendo tale metodo, deposizioni di antimonio perfettamente aderenti, di splendore metallico, di aspetto assai bello e con risultati sufficientemente esatti, come può rilevarsi dai seguenti prospetti:

(1) È solo consigliabile ricorrere alla filtrazione, qualora le sostanze indisciolte, fossero presenti nell'elettrolito in quantità eccessive.

(2) Zeitschr. f. angew. Ch., 1901, pag. 827.

I. Risultati ottenuti mediante l'impiego del catodo suddescritto, operando con quantità note di Sb :

Sb pesato	gr. 0,1000	trovato	gr. 0,1002
"	" 0,1100	"	" 0,1090
"	" 0,1200	"	" 0,1202
"	" 0,1400	"	" 0,1410
"	" 0,1500	"	" 0,1509
"	" 0,1600	"	" 0,1620
"	" 0,2000	"	" 0,1996
"	" 0,2000	"	" 0,2012

II. Risultati ottenuti operando su leghe formate con quantità note di elementi :

<i>a)</i>		<i>b)</i>	
Sn	79,30 %	Sn	80,00 %
Cu	8,62 "	Cu	5,00 "
Sb	11,00 " Sb trovato 11,20	Sb	13,00 " Sb trovato 13,15
Pb	1,08 "	Pb	2,00 "
<i>c)</i>		<i>d)</i>	
Sn	75,00 %	Sn	— %
Cu	5,00 "	Cu	— "
Sb	15,00 " Sb trovato 15,40	Sb	10,00 " Sb trovato 10,10
Pb	5,00 "	Pb	1,00 "
<i>e)</i>		<i>f)</i>	
Sn	— %	Sn	— %
Cu	— "	Cu	6,00 "
Sb	10,00 " Sb trovato 10,13	Sb	12,00 " Sb trovato 12,02
Pb	2,50 "	Pb	2,00 "

III. Risultati comparativi ottenuti operando su leghe commerciali, mediante l'impiego della capsula Classen ⁽¹⁾ e del mio catodo ⁽²⁾ :

⁽¹⁾ Elettrolito non filtrato.

⁽²⁾ Elettrolito filtrato.

N.° d'ordine	Capsula Classen	Catodo Compagno	Osservazioni
	Sb trovato %	Sb trovato %	
1	10,84	10,96	Nella lega era presente 1,60 % di Pb
2	11,82	11,20	" " " " 0,41 " "
		11,20	
3	10,80	10,72	Quantità di Pb inferiore a 0,25 %
4	11,12	11,16	" " " "
		11,12	
5	11,16	11,08	" " " "
		10,90	
6	10,80	10,96	Nella lega era presente 1,70 % di Pb
7	10,56	10,60	Quantità di Pb inferiore a 0,25 %
8	11,10	11,20	" " " "
9	11,04	11,40	Nella lega era presente 5,56 % di Pb
10	10,52	10,70	" " " " 5,70 " "

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatice*. Nota di A. QUARTAROLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

A proposito della mia Nota sulle soluzioni citrofosfatice, recentemente pubblicata in questi Rendiconti, il Pratomongo (1) ammette anzitutto l'errore commesso nel preparare il citrato diammonico e quindi su questo punto nulla ho da aggiungere e nemmeno obiezione alcuna muoverò all'asserto che le esperienze, anche a prescindere da tale errore, possano avere ancora un significato. Mi limito semplicemente ad osservare che le soluzioni preparate dall'A. non erano affatto « assai bene caratterizzate dal modo onde erano ottenute » data l'incertezza di una titolazione con acidi e basi ambedue deboli.

L'A. trova inoltre ingiustificato il mio richiamo sulla distinzione di sali doppi e complessi senza per altro spiegare come nella sua Nota abbia fatto risalire l'ipotesi di *ioni complessi* citrofosfatici al 1881! Quanto all'interpretazione della Nota di Barillè data dall'A., potrà corrispondere fino a un certo punto alla logica, ma non è certo ispirata dalla conoscenza di autori e di scuole.

(1) Questi Rendiconti. Vol. XXI, 1° sem., p. 363.