

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Per ciò che riguarda i vantaggi che può avere questo metodo sugli altri adoperati fin qui, mi pare che il principale consista nella sensibilità del sistema. Questo permette di scrivere facilmente la voce ordinaria di conversazione, anche senza avvicinarsi al microfono. Con ciò si evita l'alterazione che subisce il timbro nel dare alla voce una forza esagerata, ed evita la influenza delle trombe di risonanza. Inoltre, se si considera la complicazione

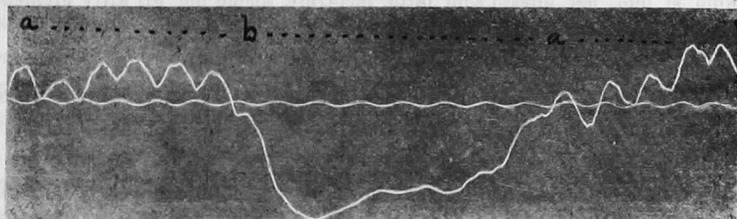


FIG. 2. — Studio di una consonante muta (esplosiva sonora).

che, nel metodo che oggi è più in uso, porta l'ingrandimento meccanico delle vibrazioni ottenute dalla membrana del fonografo, il dispositivo nel caso presente è, relativamente, molto semplice.

Chimica. — *Nuovo procedimento per l'analisi elettrolitica dei metalli bianchi da cuscinetti* ⁽¹⁾. Nota del dott. I. COMPAGNO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER ⁽²⁾.

L'analisi elettrolitica di quei metalli bianchi per cuscinetti, nei quali predomina lo stagno, non ostante le numerose ricerche in proposito, presenta notevoli difficoltà tecniche che ne possono compromettere l'esattezza, ed, in ogni modo, date le lunghe manipolazioni che essa esige, non può, il più delle volte, riuscire così spedita come è desiderabile in pratica.

Nei metalli bianchi in parola, lo stagno è associato, in proporzioni variabili, ad antimonio e rame, ed è accompagnato, talvolta, da altri elementi come piombo, arsenico, ferro, zinco, nichel, ecc., introdotti per frode, o contenuti, come impurezze, nei metalli su detti.

La ricerca e il dosaggio di questi diversi componenti si suole per lo più eseguire secondo il metodo già proposto da A. Classen ⁽³⁾, e di cui si deve una descrizione molto particolareggiata a R. Belasio ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico dell'Istituto Sperimentale delle Ferrovie dello Stato.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 12 agosto 1913.

⁽³⁾ Quantit.: anal. d. Elektrolyse, V Aufl., pag. 306 (1908).

⁽⁴⁾ Ann. Lab. Chim. Gabelle, vol. VI, pag. 285.

Purtuttavia, avuto riguardo alle numerose e difficili filtrazioni e lavaggi, come anche alla durata della precipitazione con acido solfidrico, il metodo in parola è tutt'altro che sollecito.

D'altra parte, per la durata piuttosto lunga della deposizione elettrolitica dello stagno, di solito si ottengono, per questo elemento, valori più elevati; e del resto, poichè il metodo si applica ad un peso di lega di solo mezzo grammo, si può, per questo solo fatto, incorrere, anche per gli altri elementi della lega, in errori non sempre lievi.

Avendo avuto frequenti occasioni di analizzare i detti metalli e di conoscere da vicino le difficoltà testè cennate, ho potuto man mano elaborare dei *modi di separazione* più vantaggiosi di quelli finora descritti, ed in questa Nota riferisco appunto sopra un nuovo procedimento per la loro analisi elettrolitica, il quale, pur offrendo ogni garanzia di esattezza, risulta in pratica molto semplice e speditivo.

Intacco della lega. — Gr. 1 di lega, in trucioli, posta in bicchiere da 150 cmc., coperto con vetro d'orologio, s'intacca, a temperatura ordinaria, con cmc. 20 di acido nitrico (d. 1,4), e, dopo alcune ore di contatto, si riscalda a bagno-maria bollente per 30 minuti circa. Passano così in soluzione il rame, nonchè il piombo, l'arsenico, il ferro, ecc., eventualmente presenti, mentre lo stagno e l'antimonio restano indietro allo stato di acidi meta-stannico e meta-antimonico, nei quali, nonostante il più accurato lavaggio, restano sempre incluse piccole quantità di nitrato di rame (1).

Determinazione del rame, del piombo, ecc. — Diluito il liquido acido ad un volume di 80-90 cmc., lo si filtra, *con molta cautela*, a *pressione leggermente ridotta* (2), raccogliendo il precipitato, senza perdite, sopra un piccolo disco di carta da filtro ben aderente alla piastrina di porcellana, e, dopo lavaggio con acqua calda leggermente acidulata con acido nitrico, si travasa il filtrato (il cui volume ascende a 300-350 cmc.) in un bicchiere da 400 cmc., e si evapora fino ad un volume di 200 cmc. circa, per il che non si deve separare dal liquido nessuna traccia di sostanza insolubile (3). Indi si riporta, con acqua, al volume di 300 cmc., e si determina il rame ed eventualmente il piombo, col metodo consueto.

Catodo: elettrodo reticolato di Winkler; anodo: cilindretto a rete.

(1) Per la determinazione di queste piccole quantità, che, per un grammo di lega, ammontano per lo più a 6 mgr. di rame metallico, vedi oltre, a pag. 223.

(2) Vedi nota seguente.

(3) Se la filtrazione degli acidi meta-stannico e meta-antimonico non si esegue con le debite cautele, passano nel filtrato tenuissime particelle di precipitato, le quali si rendono percettibili solo con lo svaporamento del liquido, riunendosi allora in piccoli fiocchi bianchi. È però necessario assicurarsi, con la detta prova, che la filtrazione sia stata fatta senza perdite.

Nel liquido da cui si sono separati i detti metalli, dopo conveniente concentrazione, si ricercano, ed eventualmente si dosano, l'arsenico, il ferro, lo zinco, ecc. con i metodi noti, ed in ciò si ha anche un vantaggio, rispetto al metodo di Classen, secondo il quale le ricerche, ora cennate, debbono eseguirsi con saggio separato.

Separazione dell'antimonio dallo stagno. — Il precipitato di acidi meta-stannico e meta-antimonico, leggermente inquinati, come dissi, da nitrato di rame, si fanno passare, senza perdite, insieme col filtro, in un bicchiere da 250 cmc. di forma alta (su cui si lavano accuratamente la piastrina di porcellana e l'imbuto) ⁽¹⁾, e si svapora quindi il liquido a bagno di sabbia fino ad un volume di 20 cmc. circa.

Dopo ciò, il liquido, in cui sono sospesi i detti acidi, viene reso leggermente alcalino con qualche goccia di idrato sodico, e quindi addizionato di 80 cmc. di monosolfuro sodico ($d = 1,225$), di $\frac{1}{2}$ grammo circa di cianuro potassico, quantità sufficiente a riportare in soluzione la piccola quantità di solfuro di rame precipitatosi dapprima.

Si fa bollire alcuni minuti, si lavano le pareti del bicchiere con 25 cmc. di acqua, e, dopo raffreddamento, si sottopone il liquido all'elettrolisi, impiegando gli elettrodi da me descritti in una precedente Nota ⁽²⁾, per il dosaggio dell'antimonio, ed una corrente dell'intensità di 0,15 ampères.

Dopo una notte, la separazione dell'antimonio e delle piccole quantità di rame, dallo stagno, è completa; si lava il deposito di $Sb + Cu$ sul catodo, successivamente con acqua e con alcool; si dissecca in stufa ad 80° , e dal peso di esso si ricava quello dell'antimonio per differenza, eseguendosi la *determinazione del rame* nel modo seguente:

Il deposito metallico sul catodo s'intacca, a caldo (in bicchiere da 200 cmc., di forma alta), con 10 cmc. circa di acido nitrico diluito (1:2) addizionato di circa gr. 0,3 di acido tartarico, ed il liquido acido, aggiunto delle acque di lavaggio del catodo, si svapora a bagno-maria sino a secchezza; si riprende il residuo con 20 cmc. di acqua, si alcalinizza con idrato sodico e si aggiungono 1-2 cmc. di soluzione al 10 % di tartrato sodico-potassico, e gr. 0,3 circa di glucosio.

Si riscalda indi all'ebollizione, si raccoglie su filtro, dopo pochi minuti di riposo, il precipitato di ossidulo di rame, e, dopo lavaggio, lo si tratta, senza che lo si stacchi dal filtro, con 10 cmc. di acido nitrico diluito (1:2); la soluzione, ulteriormente diluita con acqua (a 150 cmc. circa) ed aggiunta

⁽¹⁾ Per asportare dall'imbuto la piccola quantità di precipitato che vi resta aderente, ho trovato opportuno di tapparlo, dalla parte interna, con una bacchettina di vetro rivestita di caucciù, introdurre 3-4 cm. di acqua, e stropicciare le pareti dell'imbuto con un'altra bacchettina analoga. Naturalmente, il lavaggio va ripetuto 2-3 volte.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 21, 473 (1912).

di 2 cmc. di acido solforico concentrato, si sottopone all'elettrolisi, impiegandosi gli elettrodi di Winkler, ed una corrente dell'intensità di 0,3 ampères.

Dopo circa 3 ore, il rame è completamente depositato; il peso così ottenuto va aggiunto a quello trovato nella soluzione nitrica della lega, mentre, deducendolo dal peso di $Sb + Cu$, primitivamente depositati, si ricava il *peso dell'antimonio* ⁽¹⁾.

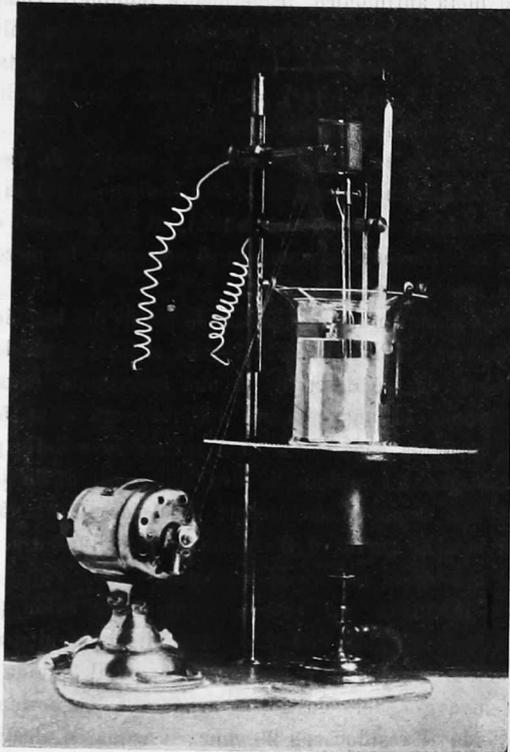


FIG. 1.

Determinazione dello stagno. — Il liquido che proviene dalla separazione elettrolitica dell'antimonio aggiunto delle acque di lavaggio del catodo.

⁽¹⁾ Questo risultato, benchè ottenuto per differenza, è affatto esente di errore, come ho potuto sempre constatare nelle numerose *determinazioni dirette di antimonio* eseguite sulle stesse leghe, secondo il procedimento da me descritto nella mia Nota, precedentemente citata.

Colgo questa occasione per riferire, rispetto a tale procedimento, alcune lievi modificazioni che l'esperienza mi ha mostrato vantaggiose: Invece di un bicchiere da 300 cmc., è più conveniente usarne uno da 250 cmc., di forma alta, mentre, al contrario, per l'acqua da aggiungersi, si mostra più opportuno il volume di 35 cmc. anzichè di 25. Per ciò che

in bicchiere da 600 cmc.⁽¹⁾, coperto con vetro d'orologio, si riscalda quasi all'ebollizione, e quindi, mediante imbuto a rubinetto, vi si fanno arrivare, *con molta cautela*, 120 cmc. di acido cloridrico ($d = 1,19$).

Si fa bollire fintantochè il solfuro di stagno, dapprima precipitatosi, è completamente decomposto; si riduce allora il liquido a piccolo volume, si scalda ancora qualche minuto con poche gocce di acqua ossigenata, e, dopo

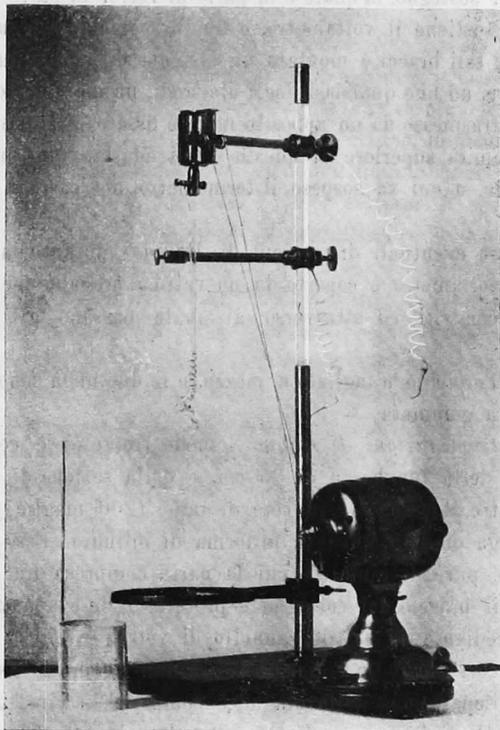


FIG. 2.

aggiunta di acido ossalico puro (gr. 20) e conveniente diluizione (fino a 500 cmc.), si porta all'elettrolisi.

riguarda l'elettrolisi, è poi consigliabile di far depositare anzitutto, per digestione a blando calore, i solfuri insolubili, mantenendo, in seguito, l'anodo immerso nel precipitato ed il catodo un po' al di sopra di quest'ultimo.

Un'ora prima di sospendere l'elettrolisi, si agiterà infine l'elettrolito con una bacchettina di vetro. Con queste lievi modificazioni, il procedimento si applica in modo soddisfacente anche quando si abbia un precipitato molto abbondante di solfuri, per es. alle leghe col 70-75% di piombo.

(¹) Il volume del liquido non deve superare 400-450 cmc.; diversamente, se ne svapora una parte.

Per le determinazioni elettrolitiche di stagno, le quali, come è noto, vanno eseguite a 60°-65° C., ho sempre fatto uso di un apparecchio da me ideato, che, senza essere così delicato come il maggior numero di quelli adoperati a questo fine, è, per la sua semplicità, meno costoso, e si presta anche bene alle determinazioni elettrolitiche, in genere, che debbano eseguirsi a caldo e con elettrodi rotanti⁽¹⁾.

L'asta del sostegno, la quale è in parte di vetro, in parte di ottone, porta un anello che sostiene il voltmetro, e due bracci che reggono gli elettrodi.

In uno di tali bracci è montato un sistema di piccole puleggie che permettono di dare, ad uno qualsiasi degli elettrodi, un movimento rotativo più o meno rapido, trasmesso da un apposito motore fissato alla base del sostegno.

Alla estremità superiore di questo è poi adattato un braccio, più sottile, smontabile, a cui va sospeso il termometro, nel caso di elettrolisi fatte a caldo.

Per evitare eventuali dispersioni di liquido, durante la rotazione dell'elettrodo, il voltmetro è coperto da un vetro d'orologio che si può solidamente fissare con viti, ed attraverso al quale passano gli elettrodi ed il termometro.

Il vetro d'orologio è tagliato a mezzo, e le due metà sono raccordate con un po' di carta gommata.

Per le *determinazioni di stagno* l'anodo (rotante) è costituito da un filo di platino della lunghezza di 35 cm. e della sezione di 1 mm., avvolto a spirale, mentre il catodo è in rete di rame (200 maglie per cmq.), alta cm. 6,5 e lunga cm. 16, piegata in forma di cilindro. Esso è sostenuto da un robusto filo, pure di rame, di cui la parte compresa fra l'orlo superiore della rete ed il braccio del sostegno è protetta dalle evaporazioni acide dell'elettrolito, mediante un sottile cannello di vetro.

Con una corrente della intensità di 2 amp. e della tensione di 3, 4-3, 6 volts, la separazione dello stagno è completa in circa 2 ore; mentre, con una corrente di 7 amp. e di 5,5-5,6 volts, lo stagno può venire separato in poco più di mezz'ora⁽²⁾.

I depositi riescono bene aderenti e di ottimo aspetto⁽³⁾.

(1) L'apparecchio che descrivo, e che ho adoperato nelle mie esperienze, è stato costruito dalla Ditta A. Carosi e figlio, via Panisperna, 78, Roma.

(2) La temperatura più opportuna è, come si disse, quella di 60°-65°, epperò, di tanto in tanto, conviene aggiungere all'elettrolito acqua calda, per mantenere il volume pressochè costante; per l'agitazione dell'elettrolito basta imprimere all'anodo una velocità di 500-600 giri al minuto.

(3) Per pulire il catodo, lo si tiene immerso in acido cloridrico conc. fino a quando l'effervescenza è quasi cessata, per il che bastano pochi minuti. Con una breve immersione, quindi, in una miscela di acido solforico conc., acido nitrico conc., ed acqua (parti eguali), il catodo riacquista subito lo splendore metallico. Si lava successivamente con acqua e con alcool, e si dissecca in stufa a 80°.