

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Per cui, se indichiamo con R_1 ed r_{01} rispettivamente i valori delle distanze del punto (a, b, c) e del punto (x_0, y_0, z_0) da un punto arbitrario della σ_1 , ed attribuendo significati analoghi ad R_2 ed r_{02}, \dots , ad R_m ed r_{0m} , e, inoltre, designando con $\Omega_{01}, \Omega_{02}, \dots, \Omega_{0m}$ i valori degli angoli solidi, secondo cui si vedono, dal punto (x_0, y_0, z_0) , rispettivamente le $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_m$, avremo che l'espressione

$$\Omega_{01}(R_1^2 - r_{01}^2) + \Omega_{02}(R_2^2 - r_{02}^2) + \dots + \Omega_{0m}(R_m^2 - r_{0m}^2)$$

porgerà un valore approssimato dell'integrale

$$\int_{\sigma} (R^2 - r_0^2) \frac{d\left(\frac{1}{r_0}\right)}{du} d\sigma.$$

L'approssimazione potrà, evidentemente, essere spinta oltre quanto ci piace, aumentando convenientemente il numero delle parti in cui viene scomposta la superficie del pianeta.

Meccanica. — *Sopra l'equilibrio astatico e sull'equivalenza di due sistemi astatici.* Nota di MATTEO BOTTASSO, presentata dal Corrisp. R. MARCOLONGO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Sulla deposizione catodica dei metalli in presenza di basi organiche. I. Zinco* ⁽¹⁾. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una mia Nota recente ⁽²⁾, studiando la deposizione elettrolitica dell'antimonio in presenza di colloidi, ho avuto occasione di osservare che il deposito che si ha in presenza di chinina è assai simile, per le sue proprietà, a quello ottenuto con gelatina, ed ho accennato che simile comportamento era da attendersi anche da altre basi organiche. Colla presente Nota preliminare rendo conto delle esperienze finora eseguite a verifica di quella supposizione.

Piuttosto che sull'antimonio, ho sperimentato sullo zinco, che, pur essendo capace di dare ottimi depositi catodici è particolarmente sensibile, come è noto, alle influenze perturbatrici. Come elettrolito ho scelto la soluzione ⁽³⁾

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

⁽²⁾ Gazz. Chim., 44, 2, 1914 (404-419).

⁽³⁾ Schlötter, Galvanostegie, 109.

di 150 p. di solfato di zinco cristallizzato, e 50 di solfato di ammonio in 1000 di acqua, che si distingue da altre, consigliate in galvanostegia, per la sua composizione relativamente semplice, e che con densità di corrente d di 0,0136 ampères per cm^2 dà, sia a temp. ord., sia a 60° , un buon deposito uniforme e macrocristallino. Un pò di acido solforico libero, sino al 4 per 1000 di soluzione, non ha sensibile influenza sulla bontà del deposito, solo avendosi a 60° rendimento un pò minore, per sviluppo di idrogeno. L'elettrolisi si faceva in Becher su 130 a 160 cc. di questa soluzione « fondamentale », rimescolata continuamente con un agitatore in vetro da un Universalrührer. Come anodo si usò una bacchetta di zinco purissimo Merck « senza arsenico »; come catodo una lamina di ottone delle dimensioni di $3 \times 1,8$ cm. Per ragioni pratiche se ne lasciarono scoperte ambedue le faccie, e quella rivolta verso la parete era, naturalmente, zincata un pò meno dell'altra direttamente opposta al catodo, onde nel calcolo della densità media di corrente (colla formula semplice $d = \frac{\text{ampère}}{\text{cm}^2 \text{ area}}$) possiamo prendere in cifra tonda un'area 1,5 volte quella di una faccia, cioè $8,1 \text{ cm}^2$, con approssimazione sufficiente, dato che una abbastanza larga variazione della corrente (del $\pm 20\%$) non aveva mai influenza riconoscibile. Come catodo si usò l'ottone, sia per ottenere una sicura aderenza dello zinco deposto, sia per realizzarne una facile e sicura avvivatura (che ha tanta importanza) immergendo il catodo, dopo eventuale trattamento con HCl, in un miscuglio di acido nitrico (1 p.), solforico (3 p.) ed acqua (2 p.), lavando poi abbondantemente. Non si fece uso di diaframmi.

Finora ho esaminato le seguenti basi, che erano a mia disposizione: chinina, cinchonina, chinolina, dimetilavilina, α -naftilammina, lutidina, anilina, piridina; si è inclusa pure, per confronto, la gelatina, la cui azione è ben nota.

E cominciamo da questa. Nelle proporzioni fra 1 e 5 p. per 10 000 di soluzione, con $d = 0,0136$, essa determina la formazione di un buon deposito, liscio, uniforme, senza cristallizzazione riconoscibile, a occhio, e anche migliore a 60° che non a temp. ordinaria. Per elettrolisi un poco prolungata, il deposito è scabro per piccolissime verruche, che sono orientate secondo linee parallele alla direzione che nella soluzione agitata aveva la corrente liquida.

A differenza del deposito ottenuto senza aggiunte, questo è quasi intaccato, a temp. ord., dall'HCl al 20%. come fa lo zinco amalgamato. Sciogliendolo in coppia col platino, resta verso la fine come una sottile vernice di zinco, assai lucida e ancor più lentamente solubile, che è ricoperta da un sottil velo brunastro, non aderente, evidentemente di sostanza organica acclusa. Han dunque piuttosto ragione gli osservatori precedenti ⁽¹⁾ che han constatato assorbimento delle aggiunte organiche da parte dei depositi cato-

(¹) Ved. la Galvanostegie di Schlötter.

dici, anzichè il Marc ⁽¹⁾ che non ha potuto constatarlo, forse per la insufficiente sensibilità del metodo adoperato.

La chinina, sciolta come bisolfato, fu sperimentata nelle proporzioni di 1, 5, 10, 50, 100 parti di base per 100.000 di soluzione. Colle quantità più piccole si ha nei primi secondi un deposito uniforme, lucido, senza apparente cristallizzazione, che quasi subito si copre di una patina brunastra; ma ben presto il metallo comincia a deporsi a striscie, grigio-opache, o lucenti, composte di minuscoli sferocristalli [secondo la tendenza, che hanno i cristalli dei metalli deposti elettroliticamente, a crescere nel senso della corrente elettrica ⁽²⁾], lasciando scoperta la maggior parte del catodo. Essi sono facilmente solubili in HCl; ma il primo strato uniforme resiste meglio. Con quantità maggiori, il più del catodo di ottone resta nudo, e lo zinco si depone in grumetti cristallini, a striscie, parallele (qui, e in tutti gli altri casi ove sono state osservate) alla direzione in cui circolava il liquido agitato nel Becher: si ha pure un certo sviluppo di idrogeno. Questa anomalia è ancor più spiccata colla quantità massima di chinina; e non varia qualitativamente coll'aumentare della densità di corrente, ma è ancor più netta a 60°.

L'uso di un catodo già zincato, in soluzione pura, non fa variare i risultati; ma se, viceversa, si trasportano nella soluzione pura i catodi che han già servito nella mista, si osserva un fenomeno interessante: su tutta la superficie di ottone lucido, e apparentemente inalterato, non si depone affatto zinco, ma si ha un vivace sviluppo di idrogeno, con tutte le apparenze di una vera passività catodica, mentre poco e scarso zinco si depone sui grumi. Insistendo, naturalmente, si finisce collo zincare tutto. Questo mostra che la causa delle anomalie non deve cercarsi nel liquido, ma bensì nel catodo, che è stato reso passivo da un velo di chinina assorbita, la cui esistenza è rivelata dal velo bruno di cui sopra, e più dal fatto che ripetendo le elettrolisi nelle soluzioni più povere (e più esauribili), i depositi diventano gradualmente normali, per riassumere l'aspetto anormale quando si aggiunge altra poca chinina. È questa la ragione per cui in queste esperienze occorre osservare il solo comportamento iniziale, quando la soluzione non è sensibilmente variata nella sua composizione.

In modo essenzialmente simile si comportò il bisolfato di cinchonina. Una parte su 100000 di soluzione manifesta già una certa azione sulla qualità del deposito, ed è netta con quantità quintupla, dove si notò che le basse densità di corrente favoriscono un deposito uniforme, senza apparenza cristallina, mentre densità maggiori determinano la formazione di grani cristallini isolati: il che mostra che piccolissime quantità di alcaloide migliorerebbero

⁽¹⁾ Z. El. Ch., 19, 1913, pag. 341.

⁽²⁾ Tammann, Metallographie, 126.

in sè la qualità del deposito, ed è solo il loro accumularsi che ne determina la passività. È un'osservazione che potremo fare anche in altri casi.

Maggiore quantità di cinchonina non fa che rendere più evidenti i fenomeni in questione.

L'assorbimento dell'alcaloide per opera dello zinco è qui mostrato patentemente dal fatto che, sciogliendo questo in HCl, si constata sotto di esso la presenza di un velo rosso-vinoso, di qualche prodotto di trasformazione dell'alcaloide.

La straordinaria attività degli alcaloidi non è però ad essi esclusiva, chè si può trovare anche in basi di costituzione relativamente semplice.

Valga ad esempio la chinolina: l'aggiunta del 5 per 100000 di questa base (come solfato) ha già effetti rilevanti, deponendosi lo zinco in scarse verruche cristalline, lucide, poco aderenti, mentre sul resto dell'ottone scoperto si svolge idrogeno, sia a temp. ordinaria, sia a 60°. Con maggiori quantità i fenomeni divengono più evidenti, senza mutare sostanzialmente.

L'azione delle dimetilamilina (come solfato) è nulla all'1 per 100000, riconoscibile al 10, netta al 50. Qui, con densità di corrente assai piccola, si può ancora ottenere un deposito discreto; ma colla densità usuale di 0,0136 si ha, a temperatura ordinaria, un notevole sviluppo di idrogeno, e lo zinco si depone a righe di grumi neri: con densità di corrente di 0,050, il deposito è di un color nero violaceo, vellutato, pochissimo aderente. Staccato e seccato all'aria, svolge per riscaldamento vapori di acqua e dimetilamilina. A 60° invece si osserva, anche colle soluzioni più ricche (fino al 4 per mille, che fu la massima), un deposito eccellente, lucido, unito, senza accenni di cristallizzazione. La temperatura di transizione fra i due comportamenti fu trovata verso 35° colla soluzione al 2 per mille.

Non molto diversa, ma più debole, è l'azione della lutidina, e lo stesso può dirsi della difenilammina.

Inattiva è la anilina, il cui solfato può, anzi, addirittura essere sostituito a quello di ammonio nella soluzione fondamentale, senza alterarne il comportamento; e ugualmente si comporta la piridina, il cui uso anzi è già stato preconizzato, come favorevole, in soluzione cloridrica (¹).

Se ora vogliamo trarre una conclusione dai fatti osservati, mi sembra che l'analogia di funzione fra basi organiche e colloidi (in particolare, gelatina) presupposta al principio di questo lavoro, risulti, nonostante le apparenti divergenze, confermata.

Il comportamento qualitativo è difatti uguale in ogni caso. Per le più piccole aggiunte, e con deboli densità di corrente (o, che è lo stesso, nei primi momenti della elettrolisi), si ha un deposito uniforme, omogeneo, a grana fina (cioè senza cristalli *riconoscibili ad occhio nudo*); poi, continuando,

(¹) Schlötter, Galvanostegie, 110.

o con maggiori aggiunte o maggiore densità di corrente, lo zinco si separa irregolarmente, in verruche cristalline. Sola differenza quantitativa fra la gelatina e le basi, è che per la prima predomina quasi del tutto la prima fase, mentre nelle seconde si fa valere, quasi esclusivamente, la seconda.

Anche il comportamento del primo deposito uniforme (lenta solubilità in HCl) è uguale in tutti i casi.

Agiscono dunque sempre i medesimi fattori, ma con intensità diversa. Il meccanismo generale del processo, secondo me, è questo: La sostanza organica che è presente nelle vicinanze del catodo, e che per di più, nel caso dei solfati organici, ci viene apportata dalla corrente per scarica dei loro cationi, è assorbita dai granuli metallici che si separano inizialmente allo stato di alta dispersione, e ne affina la grana (« migliorando » il deposito) per le ragioni esposte da Müller e Bahntje. Continuando però la elettrolisi, questa sostanza organica tende a rivestire quasi di una vernice più o meno impermeabile il catodo, e ne determina la passività, tranne che in punti casualmente favoriti. In questi, la deposizione dello zinco può continuare, e vi si determina quindi un tale aumento della densità di corrente che tutta la sostanza localmente presente nel liquido resta esaurita, e il deposito di zinco può indefinitamente continuare: si hanno così le piccole verruche cristalline. E difatti noi le vediamo disposte in strisce parallele alla corrente liquida, perchè la superficie a valle riceve dalla superficie a monte un liquido già impoverito di alcaloide. Dipende dunque dalla quantità di sostanza organica assorbita inizialmente, dalla sua più o meno grande capacità di ridisciogliersi, in parte, nel liquido rimescolato, dalla sua più o meno grande « impermeabilità », se la prima influenza favorevole si mantiene o cede il luogo, più o meno presto, a una azione nociva. Compito dei miei lavori futuri sarà di sostituire proprietà fisiche definite a questi termini usati qui in senso generico.

Nei saggi finora eseguiti si è mostrato assai più influenzabile il processo catodico che non l'anodico (che sarà, del resto, meglio esaminato in seguito). Le basi dunque ostacolano più la deposizione che non la dissoluzione elettrolitica dello zinco. Si può dunque supporre che un elettrodo di zinco in una delle soluzioni precedenti si comporti unipolarmente, come ad es. il rame nel cianuro di potassio, e si disciolga irreversibilmente; e difatti ho già osservato che, facendo passare la corrente alternata stradale (42 periodi) attraverso due elettrodi di zinco immersi nella soluzione fondamentale col 5 per 10000 di solfato di chinolina, si osserva su di essi un continuo svolgimento di idrogeno.

È noto che nei bagni elettrolitici concreti lo zinco si depona invece dell'idrogeno, che ha un potenziale elettrolitico assai minore, a causa della forte sopratensione di quest'ultimo, la quale ne innalza il potenziale di scarica oltre quello del metallo. Se nei casi precedenti torna a liberarsi idrogeno,

devesi cioè a una diminuzione della sopratensione dell'idrogeno per l'alterata superficie, o ad una sopratensione sopravvenuta nello zinco e tale da superare ormai il potenziale di scarica dell'idrogeno (eventualmente aumentato anche esso, ma in grado minore)? Misure di potenziale agli elettrodi, durante il passaggio della corrente e in stato di riposo, mi han permesso di risolvere la questione, mostrando che è vera la seconda ipotesi: il potenziale di deposizione dello zinco, cioè, manifesta una sopratensione per effetto delle basi. Quantità assai piccole di solfati di chinina, chinolina, dimetilanilina, spostano il potenziale di lavoro del catodo (a corrente costante) di valori abbastanza elevati, fra $+0,130$ e $+0,180$ volts, nel senso elettropositivo; e valori ancor più forti (intorno a $+0,5$) si hanno con catodi di mercurio. È notevole che già il potenziale di riposo (cioè senza corrente) di un elettrodo di zinco si risente della presenza di basi, variando però in senso inverso (più nobile), e cioè di $-0,05$ a $-0,08$ volts. Ma di queste misure, per attuale mancanza di spazio, renderò conto in una prossima Nota, ove mi occuperò pure dei risultati degli studiosi che han lavorato precedentemente su questo argomento o su affini: principali tra essi il Le Blanc (1909), il Reichinstein (1909-1913), il Marc (1913), Mathers e Overton (1913), il Marie (1908), il Newbery (1914), Pring e Tainton (1914), ed altri ancora.

È mia intenzione estendere questi studi alla influenza di altre basi, per studiare il legame fra il loro comportamento catodico e altre proprietà: si può fin da ora pensare che possano aver influenza il peso molecolare elevato, la solubilità nell'acqua della base libera, la sua energia chimica, la sua capacità a formare complessi col catione metallico, ecc.

Si esaminerà pure da analogo punto di vista la deposizione catodica di altri metalli (Fe, Ni, Pb, Sn, Cu, Ag, Hg), e dell'idrogeno.

Se una stessa base avrà influenza diversa sui vari metalli, sarà il caso di vedere se non sia possibile, con opportune aggiunte, ottenere la deposizione elettrolitica di leghe che non si formino con soluzioni pure.

Chimica fisica. — *I coefficienti di temperatura della tensione superficiale in miscele binarie.* Nota di M. PADOA e A. MATTEUCCI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.