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

Chimica-fisica. — *Sul potere elettromotore delle amalgame di calcio* [1]. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Il potere elettromotore delle varie amalgame venne ripetutamente studiato, sia per l'interesse diretto della sua misura, sia per le relazioni fra esso e la struttura delle amalgame solide. Da quest'ultimo lato vennero indagate le forze elettromotrici di pile ad amalgame di sodio [2], di potassio [3] e, soprattutto, di cadmio, zinco, bismuto, stagno, piombo [4].

Il potere elettromotore delle amalgame dei metalli alcalino-terrosi non ci è noto se non in pochi casi riguardanti amalgame liquide assai diluite [5], e non possediamo finora alcun dato per quanto si riferisce ai composti solidi di queste amalgame.

Non intendo qui riandare lo svolgimento della teoria e delle ricerche sul potere elettromotore delle leghe metalliche binarie in rapporto alla natura delle fasi che le compongono: rimando alla letteratura in proposito [6].

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

(2) F. Haber e M. Sack, Zeit. Elektrch., VIII (1902), 245; M. Sack, Zeit. anorg. Ch., *34* (1903) Bd. 37.

(3) M. Reuter, Zeit. Elektrch., VIII (1902), 801.

(4) T. W. Richard e G. Lewis, Zeit. phys. Ch., *28* (1899), 1; H. C. Bijl, Zeit. phys. Ch., *41* (1902) 641; N. A. Puschin, Zeit. anorg. Ch., *36* (1903), 232; W. J. v. Heteren, Zeit. anorg. Ch. *42* (1904), 138; T. W. Richard e H. Wilson, Zeit. phys. Ch., *72* (1910), 129.

(5) M. Le Blanch, Zeit. phys. Ch., *5* (1890), 480; A. Schöller, Zeit. Elektrh., *5* (1898), 259; A. Coehn e W. Kettembeil, Zeit. anorg. Ch., *38* (1904) 198; W. Kettembeil, ibid., 213; H. G. Byers, Amer. Chem. Soc., *30* (1908), 1584; Mc. P. Smith, Zeit. anorg. Ch., *58* (1908), 390.

(6) M. Laurie, Philos. Mag. *33* (1892) 94; W. Ostwald, Lehrbuch, II_1, pag. 906; W. Nernst, Zeit. phys. Ch., *22* (1897), 539; M. Herschkonitsch, Zeit. phys. Ch., *27* (1898), 125; A. Ogg, Zeit. phys. Ch., *27* (1898) 285; F. Haber, Zeit. Elektrh., VIII (1902), 511; N. S. Puschin, loc. cit.; W. Reinders, Zeit. phys. Ch. *42* (1903), 225; M. Sack, loc. cit., pag. 324; Puschin, Zeit. anorg. Ch., *56* (1908), 1.

La discussione teorica completa della quistione venne compiuta da W. Reinders in base alla legge delle fasi ed alla teoria osmotica della pila, stabilendo le condizioni di reversibilità dell'elettrodo costituito dalla lega binaria e dalle soluzioni contenenti entrambi i cationi metallici.

Le ricerche sulla tensione delle leghe vennero finora compiute trascurando l'influenza del componente più nobile: ponendo cioè le varie leghe a contatto di soluzioni contenenti soltanto il catione più elettroaffine. Ciò deve aver portato, in diversi casi, ad una alterazione delle superfici metalliche; e fu certamente causa di errori, come osservava recentemente G. Tammann (Lehrbuch der Metallographie [1914], pag. 338).

Ricorderò a proposito che nel caso delle amalgame dei metalli alcalini od alcalino-terrosi l'influenza della tensione del mercurio è trascurabile, almeno in elettroliti non

Prima di procedere all'esposizione delle esperienze da me compiute, ricorderò che le misure succitate di Haber e Sack, Sack, sulle forze elettromotrici delle amalgame di sodio, e quelle di Reuter sulle amalgame di potassio, non ci offrono se non dati relativamente incerti sui composti più ricchi di mercurio: questi autori deducevano l'esistenza di $NaHg_6$ e KHg_{12}, composti che d'altra parte non vennero confermati dalle ricerche termiche sui sistemi relativi. Invece le ricerche di Bijls sulle amalgame di cadmio costituiscono una delle conferme sperimentali più evidenti della teoria sulle variazioni della tensione delle leghe binarie in rapporto alla loro struttura.

Le misure delle forze elettromotrici delle amalgame dei metalli alcalini od alcalino-terrosi, eccettuati i casi di grandi diluizioni di questi metalli nel mercurio, non si possono compiere in generale in soluzioni acquose, per la loro ben nota reazione con l'acqua.

Haber, Sach e Reuter, per le amalgame di sodio e di potassio usarono un artificio già noto [1]: raffrontarle cioè in soluzioni in alcool metilico di $NaOH$ o $LiCl$ raffreddate a — 80°. A questa temperatura le amalgame di sodio e potassio si mantengono relativamente inalterate a contatto dell'alcool metilico. Alla temperatura di 25° si ebbero le misure più recenti di G. N. Lewis e Ch. A. Kraus [2] sull'amalgama 0,206 % Na in soluzioni di NaI in etilamina.

Per le amalgame di calcio ho scelto dapprima un metodo consimile a quello di Haber: operando cioè la misura in soluzioni metilalcooliche di $CaCl_2$ raffreddate a — 80°. Avendosi a questa temperatura le amalgame completamente solidificate l'indagine poteva offrire qualche indicazione sui composti che eventualmente si fossero formati alle temperature più basse.

Le amalgame vennero preparate con il metodo descritto nella Nota precedente, e mantenute, prima della misura, per 78-100 ore alla temperatura di 220°. Le misure vennero limitate al tratto del sistema studiato termicamente. L'alcool metilico usato era assoluto; il cloruro di calcio anidro e puro [3]. Le coppie delle serie I e II vennero costruite usando dei tubi ad H del tipo solitamente adoperato. Le soluzioni vennero mantenute, durante la misura, in atmosfera di idrogeno, depurato e secco; e per il riempimento, con esse, degli elettrodi, vennero seguìte le norme descritte di W. Isgarischew [4]

---

anormali, come si può trascurare l'influenza del componente nobile in tutti quei casi in cui esista una grande disparità fra le tensioni dei due metalli (Vedi Reinders, loc. cit., pag. 228).

(1) Dorn e Wöllmer, Wied. Ann., *60* (1897), 468.

(2) Journ. Am. Chem. Soc., *32* (1910), 1459.

(3) Il $CaCl_2$ venne preparato da cloruro cristallizzato: che venne anidrificato e fuso in presenza di cloruro ammonico.

(4) Zeit. Elektrch., *18* (1912), 569.

per gli elettrodi da lui usati ad alcool metilico. Le pile vennero immerse nella poltiglia anidride carbonica solida-acetone, che era contenuta in un largo tubo di Dewar. Dopo che la soluzione aveva assunto la temperatura di — 80°, veniva posta in essa l'amalgama. Il contatto con l'amalgama venne stabilito mediante una punta di platino che veniva immersa completamente nella massa della lega (30 gr. per ogni misura). Le misure vennero compiute col metodo di compensazione, usando come campione una coppia a cadmio, tarata, ed uno o due accumulatori (in serie).

Le amalgame di calcio diluite mostrarono anomalie simili a quelle osservate da Haber e Sack per le amalgame di sodio: nel caso attuale osservai però valori assai più costanti; essi oscillarono sempre entro 0,08 Volta (nel sodio si hanno oscillazioni che possono raggiungere fino 0,5 Volta). Le amalgame oltre i 10 at. % di Ca dettero valori quasi costanti o costanti; la forza elettromotrice cresceva lentamente e si mantenne infine costante per 1 ora circa. Le misure vennero in ogni caso prolungate per un periodo di 2-3 ore. I dati riportati nelle tabelle I e II si riferiscono a due serie distinte di prove, e riportano i valori massimi osservati.

Per stabilire le tensioni (ε_H) delle varie amalgame di calcio, ho determinato il potenziale dell'elettrodo $Hg \mid Hg_2Cl_2, CaCl_2\ 0{,}25\,M, CH_3.OH \mid$, usato costantemente nelle due serie di pile, accoppiandolo con l'elettrodo $Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl\ 0{,}02698\,n, CH_3.OH \mid$, $\varepsilon_H = +0{,}288$ a 25°, di Isgarischew (¹).

La coppia

$$\underbrace{Hg \,\Big|\, \begin{matrix} Hg_2Cl_2, KCl\ 0{,}02698\,n \\ CH_3.OH \end{matrix}}_{+25} \,\Big|\, \underbrace{\begin{matrix} CaCl_2\ 0{,}25\,M, Hg_2Cl_2 \\ CH_3.OH \end{matrix} \,\Big|\, Hg}_{-80^\circ}$$

ha fornito $\varepsilon = -0{,}070$. Da questo valore si deduce, per $Hg \mid Hg_2Cl_2, CaCl_2\ 0{,}25\,M, CH_3OH \mid$ a — 80°, $\varepsilon_H = +0{,}358$, in via approssimata trascurandosi il potenziale fra le due soluzioni metilalcooliche (compresovi l'effetto termoelettrico, essendo i due strati liquidi a temperature diverse) (²). Data però la grandezza dei potenziali misurati e lo scopo comparativo delle misure, tale approssimazione può essere sufficiente.

Nella tabella III ho riportato le forze elettromotrici di coppie aventi ad elettrodo normale costante l'elettrodo $0{,}1\,n$ KCl, a calomelano, che si trovava a temperatura ambiente: in questa tabella i valori ε_H sono pure approssimati, trascurando la differenza di potenziale fra le due soluzioni. Si ha però una concordanza soddisfacente, data la natura delle leghe studiate, con i valori ε_H delle serie I e II.

(¹) loc. citato. L'elettrodo venne preparato nel modo descritto dall'autore.

(²) Per l'effetto termoelettrico fra soluzioni vedi: W. Nernst [Zeit. phys. Ch., *4* (1889) 169]; W. Duane [Zeit. Elektr. Ch., III (1897), 164]; le osservazioni di Th. W. Richards, Zeit. phys. Ch., *24* (1897), 48] che pure lo ha trascurato in diverse misure.

$Ca_x Hg_y$ | $Ca Cl_2$ 0,25 M, $CH_3 . OH$ | $Ca Cl_2$ 0,25 M, $Hg_2 Cl_2$, $CH_3 . OH$ | Hg

— 80°

N.	% Ca atomi	% Ca gr.	F. E. M.	ε_H
1	1	0,25	— 1,373	— 1,025
2	2,5	0,51	— 1,661	— 1,303
3	5	1,06	— 1,702	— 1,344
4	10	2,17	— 1,672	— 1,314
5	12,5	2,77	— 1,757	— 1,399
6	15	3,40	— 1,820	— 1,462
7	17,5	4,06	— 1,815	— 1,457
8	20	4,75	— 1,796	— 1,438
9	25	6,24	— 1,948	— 1,598
10	30	7,90	— 2,019	— 1,661
11	100	100	— 2,194	— 1,836

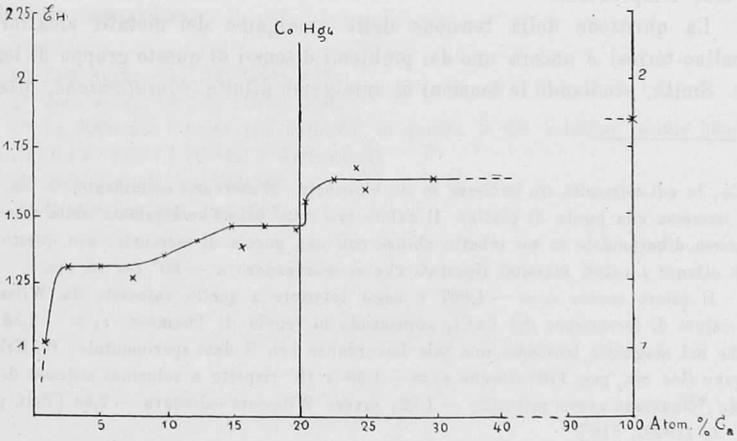
N.	% Ca atomi	% Ca gr.	F. E M.	ε_H
1	5	1,06	— 1,674	— 1,316
2	7,5	1,60	— 1,616	— 1,258
3	10	2,17	— 1,708	— 1,350
4	12,5	2,77	— 1,753	— 1,395
5	15	3,40	— 1,812	— 1,454
6	17,5	4,06	— 1,812	— 1,454
7	20	4,75	— 1,804	— 1,446

$Ca_x Hg_y$ | $Ca Cl_2$. 0,25 M, $CH_3 . OH$ | K Cl 0,1 n, $Hg_2 Cl_2$, H_2O | Hg

— 80° + 16°

N.	% Ca atomi	% Ca gr.	F. E. M.	ε_H
1	15,8	3,80	— 1,720	— 1,393
2	20,5	4,80	— 1,863	— 1,526
3	22,5	5,50	— 2,007	— 1,670
4	24,25	6,00	— 2,007	— 1,670
5	100	100	— 2,232	— 1,895

Il diagramma seguente riunisce i valori ε_H ottenuti [1]:



[1] L'elettrodo a calcio metallico (a — 80°) ha presentato qualche difficoltà alla misura per il contatto: le misure riportate si riferiscono ad elettrodi costituiti da un regoletto

Il diagramma pone nettamente in evidenza la variazione brusca della tensione a 20 % at. di Ca con un aumento di circa 0,2 Volta: cioè indica la presenza di una nuova fase solida oltre questa percentuale, in accordo con i dati dell'analisi termica precedentemente esposti, confermando la presenza del composto $CaHg_4$. Nel tratto invece dai 10 ai 15 at. % si nota pure un'altra variazione della tensione di circa 0,14 Volta, per quanto in modo meno netto: ciò indicherebbe un composto diverso da $CaHg_4$ nel tratto da 0 a 10 at. % ($CaHg_9$). L'analisi termica però non presenta questo composto: potrebbe forse darsi che la sua temperatura di formazione fosse vicina a quella eutettica (— 41°), in modo che i due arresti si siano sovrapposti.

Si deve però tener presente che nel campo delle amalgame diluite di sodio, potassio, si hanno frequenti anomalie nelle forze elettromotrici a temperatura di — 80°. Queste amalgame allo stato solido si presentano con tensioni non costanti, più nobili di quello che non richiederebbe il composto del metallo alcalino in esse contenuto. Haber e Sack ammisero la formazione di uno strato superficiale ricoprente (*Deckschit*) di mercurio solido. A — 80° non è affatto scomparsa la tendenza a reagire con l'alcool metilico del sodio, calcio e loro amalgame [1]; si ha soltanto una diminuzione della velocità di reazione. Questa tendenza deve condurre ad una decomposizione alla superfice dell'elettrodo, producendo fenomeni di passività. Questa influenza è tanto più manifesta (Haber e Sack), quanto maggiore è la quantità di mercurio libero nella amalgama [2].

Per queste ragioni l'interpretazione dell'anomalia qui manifestata non può per ora essere fatta in modo assoluto; e sto estendendo le misure del potere elettromotore delle amalgame qui discusse, in solventi diversi e a diverse temperature.

La quistione della tensione delle amalgame dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi è ancora uno dei problemi discussi di questo gruppo di leghe. Mc. Smith, studiando le tensioni di amalgame diluite, *equiatomiche*, ottenne

---

di Ca, la cui estremità era immersa in un blocchetto di mercurio solidificato, in cui pure era immersa una punta di platino. Il calcio era stato prima amalgamato nella estremità immersa dibattendolo in un tubetto chiuso con una goccia di mercurio: con questo metodo ottenni i valori massimi riportati che si mantennero a — 80° per 15 ore.

Il valore medio $\varepsilon_H = -1{,}867$ è assai inferiore a quello calcolato da Wilsmore, dal calore di formazione del $CaCl_2$ applicando la regola di Thomson: $\varepsilon_H = -2{,}56$. Ma anche nel magnesio troviamo una tale discordanza con il dato sperimentale: W. Kristiakowsky (loc. cit., pag. 116) ottenne $\varepsilon_H = -1{,}59$ a 18° rispetto a soluzioni acquose di sali di Mg; Neumann aveva misurato — 1,52; invece Wilsmore calcolava — 2,54 [Zeit. phys. Ch., *35* (1900), 318].

(1) Nernst, Theoretische Chemie V Auf., pag. 691.

(2) Per i fenomeni di polarizzazione di elettrodi metallici richiamo le osservazioni di W. Kristiakowsky [Zeit. Eletkch., *14* (1908) 113].

la serie — Li, Ca, K, Rb, Cs, Na, Sr, Ba [1]. Ossia — Li, K, Rb, Cs; — Ca, Sr, Ba. Si avrebbe quindi una inversione nella serie delle tensioni, passando dai metalli alle loro amalgame.

Questi dati confermano quanto già Coehn e Kettembeil [2] avevano osservato sulle tensioni elettrolitiche di formazione delle amalgame di Ca, Sr, Ba dalle soluzioni sature dei cloruri; cioè: Ca, 2,10 Volta; Sr 1,83; Ba 1,62 [3].

Limitandomi per ora ad un confronto fra il sodio ed il calcio, a proposito delle osservazioni di Smith, ricorderò che il valore massimo della tensione del composto $NaHg_4$ verso la soluzione metilalcoolica di Na OH a — 80° è, secondo Sack [4] (in base ad H = 0), — 1,76.

A — 80° abbiamo quindi $Na\,Hg_4 \mid Na\,OH\ 1\,n\,.\,CH_3\,OH \mid : \varepsilon_H = -1{,}76$; e $Ca\,Hg_4 \mid Ca\,Cl_2\ 0{,}25\,M\,,\,CH_3\,.\,OH \mid : \varepsilon_H = -1{,}45$ (in media), mentre il sodio e il calcio verso le stesse soluzioni, ed alla stessa temperatura, hanno rispettivamente le tensioni (ε_H) di — 2,63 [5] e — 1,87.

Ciò può apparire in contraddizione con i dati di Mc. Smith ma egli osservò soluzioni diluite e da esse non si può trarre alcun dato riguardante i rapporti fra le tensioni dei composti solidi, che non possono essere manifestate se non dalle soluzioni sature di essi.

Sulle tensioni di soluzioni diluite equimolecolari debbono influire, in generale, i valori della tensione dei composti solidi e le variazioni di questa con la diluizione, variazioni che saranno anche in relazione con la solubilità dei varî mercuridi.

Gli argomenti qui adotti mostrano l'interesse ad una revisione del potere elettromotore delle amalgame dei metalli alcalini rispetto anche a quello dei metalli stessi, e di una estensione delle misure per quelle degli alcalino-terrosi. È mio intento stabilire per questa via anche le variazioni di energia nella loro formazione.

(1) Zeit. anorg. Ch., *58* (1908), 831.

(2) Zeit. anorg. Ch., *38* (1904), 199.

(3) La differenza è tanto più notevole, in quanto le tre soluzioni sature hanno i rapporti : 6,4 *n* : 3,3 : 1,7 (Coehn e Kettembeil).

(4) Sack, loc. cit., pp. 346-348.

(5) Reuter, loc. cit., pag. 808.