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. — *Misure della polarizzazione catodica e anodica dei metalli in presenza di basi organiche. I: Zinco* [1]. Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota recentemente presentata a questa Accademia [2], ho riferito sopra le anomalie che sulla deposizione catodica dello zinco determina la presenza, nella soluzione, di sali di varie basi organiche. Queste anomalie sono accompagnate da corrispondenti variazioni nel potenziale elettrolitico del metallo deposto, delle quali mi propongo di render conto nella presente Nota preliminare.

Riassumo anzitutto brevemente ciò che già si sa dai precedenti studî su questo argomento o su argomenti affini.

Che aggiunte di sostanze organiche, apparentemente indifferenti, influenzino in vario senso la deposizione catodica dei metalli, è cosa da lungo tempo conosciuta e utilizzata nell'industria.

La bibliografia relativa può vedersi riportata, con varia estensione, nel più dei lavori che citerò (come ad es. quelli del Freundlich, del Marc, di Mathers e Overton o nella *Galvanostegie* di Schlötter); ma il primo lavoro scientifico, veramente fondamentale, in proposito può considerarsi quello di M. Le Blanc [3], il quale ha mostrato, con misure quantitative, come la maggior parte dei processi elettrodici (equilibrio fra un metallo e suoi ioni, equilibrio fra diverse forme di ossidazione di uno ione), che alla misura statica appariscono come reversibili, dando potenziali ben definiti, manifestino una polarizzazione più o meno spinta sotto corrente, e, in particolare, che questa polarizzabilità viene accresciuta da piccole quantità di « veleni », ai quali, in generale, sono più sensibili i processi già di per sè più polarizzabili. Citiamo, fra gli esempî tipici, gli elettrodi a rame, che sono « avvelenati » da piccole quantità di gelatina, e da minori ancora di stricnina, brucina, atropina (1 p. su 10000 di soluzione normale di $CuSO_4$); mentre nel caso della chinina si è constatata un'azione anche nelle proporzioni di 1 su 1000000. Dal nostro punto di vista, questo parallelismo fra colloide e alcaloidi è assai degno di nota.

Nella stessa direzione del Le Blanc ha lavorato lungamente, e con successo, il suo allievo Reichinstein [4], i cui studî son troppo ricchi di risultati perchè se ne possa render adeguato conto in una comunicazione pre-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.
(2) Seduta del 6 dicembre 1914.
(3) *Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation*, Halle 1910.
(4) *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1909 a 1913.

liminare come la presente. Limitiamoci a notare che egli si è occupato soprattutto di studiare processi normali, cioè in assenza di « veleni ».

Recentemente il Freundlich, traendo occasione dalla constatazione, fatta dal Marc, che i colloidi ostacolano i fenomeni di cristallizzazione, ha voluto esaminare da questo punto di vista la influenza, spesso favorevole, che i colloidi esercitano sulle qualità dei depositi catodici, raffinandone la grana (poichè i cristalli del metallo, ostacolati nel loro crescere, resterebbero più piccoli, e quindi più numerosi per un dato volume); e ha creduto di dimostrare un parallelismo (1) fra questa proprietà e la assorbibilità dei colloidi, misurata dalla loro azione protettrice su altri colloidi (« numero di oro »).

Il Marc stesso, poco dopo il Freundlich, ha applicato ai processi catodici (2) i risultati dei suoi studî; ed ha elettrolizzato sali di zinco e di piombo in presenza di varii colloidi (idrati di carbonio e albuminoidi), con risultati, sperimentalmente, assai interessanti, che in complesso confermano la presupposta relazione fra assorbibilità e affinamento di grana nei depositi catodici, ma sui quali si riserva concludere dopo ulteriori studî. Degna di particolare nota è l'osservazione [la quale si accorda bene con precedenti osservazioni del Le Blanc (3)] che anche i processi anodici subiscono rilevanti e singolari influenze dalla presenza di colloidi, a segno tale che, ad es., un anodo di piombo, il quale in soluzione acetica si scioglie quantitativamente come PbO, per aggiunta di gomma si scioglie per un ammontare assai inferiore (poco sopra il 50 %) come PbO, mentre il rimanente ossigeno si svolge libero senza formazione di PbO_2.

A proposito di questo lavoro, farò notare come la assai maggiore attività della gelatina di fronte alla gomma arabica e alla destrina, constatata dal Marc nel caso del benzoato e del nitrato di piombo, si accorda bene cogli analoghi risultati da me ottenuti, coll'elettrolisi del cloruro di antimonio, in uno studio intrapreso con un altro scopo (4). Quivi pure ho osservato (fenomeno a cui non ho accennato allora, e su cui mi riservo di tornare) che, sebbene nelle mie condizioni sperimentali (soluzione fortemente cloridrica) la dissoluzione dell'anodo sia in ogni caso quantitativa (poichè non si svolge affatto cloro), tuttavia il processo subisce una certa influenza per opera dei colloidi, nel senso che la superficie dell'anodo, che in soluzione pura è attaccata in modo disuguale, che ne pone in rilievo la struttura cristallina, in presenza di albuminoidi e altre sostanze resta perfettamente liscia, come quella del metallo fuso in lingotti.

(1) *Zeitschr. f. Elektroch.*, *18*, 1912 (885-891).
(2) *Zeitschr. für Elektroch.*, *19*. 1913 (430-444).
(3) loc. cit.
(4) Gazz. chim., *44*, 2, 1914 (404-419).

Un ricco corredo di esperienze si trova in una recente Nota di Mathers e Overton [1] circa la influenza delle più svariate sostanze organiche sul deposito catodico del piombo. In questo lavoro, di carattere prevalentemente tecnico, interessa, dal nostro punto di vista, la osservazione che la chinina, in quantità superiore all'1 ‰, ne raffina la grana come i colloidi (peptone, gelatina, glicogeno, etc.).

Più scientifico è l'indirizzo dello studio di Pring e Tainton sulla elettrodeposizione dello zinco con forti correnti [2]. L'azione della destrina, della gomma arabica, e, meno largamente, della gelatina, è quivi studiata in relazione alla concentrazione, alla densità di corrente, all'acidità, ecc. Vi sono pure misure di potenziale elettrodico.

Lo studio del Newbery sulla sopratensione [3], sebbene si occupi soprattutto della sopratensione dell'idrogeno su diversi metalli, e dell'influenza che vi hanno il tempo, la densità di corrente, e la presenza di colloidi, merita pure menzione, perchè vi è studiata anche la sopratensione della deposizione catodica dello zinco per opera degli stessi fattori.

Ed ora passiamo ai miei risultati. Ho misurato i potenziali, sia di lavoro (cioè durante il passaggio della corrente di densità nota) sia di riposo (senza corrente), di catodi di ottone zincati, e spesso anche di anodi di zinco massiccio (Merck, « senza arsenico ») nella soluzione « fondamentale » usata nella Nota precedente (150 p. solfato di zinco crist. e 50 solfato di ammonio in 1000 aq.), sia pura sia addizionata di alcune delle basi (le più attive) su cui avevo già sperimentato, e anche di gelatina per avere un termine di confronto.

Si operò a temperatura ordinaria (verso 11°), in contatto dell'aria, con soluzioni continuamente agitate, senza uso di diaframmi. Il potenziale elettrodico fu misurato col solito metodo di compensazione, usando come pila campione una Weston, e si misurò la differenza di potenziale fra l'elettrodo e un amalgama di zinco al 9 % sotto una soluzione equivalente-normale di solfato di zinco (prodotti Merck). Nei valori ottenuti è perciò incluso il contatto fra la soluzione normale di $ZnSO_4$ e quella fondamentale, che del resto non dovrebbe esser rilevante, e in ogni caso si elimina dai valori comparativi. I valori riportati esprimono senza eccezione la f. e. m. direttamente misurata della pila [4]:

$$\underset{9\%}{Zn_x}\,Hg \,\Big|\, Zn\,SO_4\,\frac{N}{1} \,\Big|\, \text{soluzione mista} \,|\, \text{elettrodo di lavoro.}$$

(1) Ch. Ztg. 1913 (341-344).
(2) Journ. chem. Soc., *105*, 1914 (710-724).
(3) Journ. chem. Soc., *105*, 1914 (2416-2433).
(4) Cfr. Abegg, *Messungen elektromotorischer Kräfte*. Halle, 1911, pag. 114.

Dove si misurarono i potenziali di lavoro, il capillare dell'elettrodo normale fu sempre tenuto aderente alla superficie dell'elettrodo misurato, per evitare di includere nelle misure la caduta di potenziale della corrente polarizzante dentro la cellula.

E notiamo che ho voluto misurare i potenziali sotto corrente non ostante le ragioni, buone in generale, che il Newbery [1] adduce contro quest'uso, perchè, trattandosi di fenomeni essenzialmente cinetici (ritardo nella velocità di deposizione dello zinco) era interessante di conoscere i parametri in pieno stato cinetico. Mi riservo più tardi, se ne avrò la necessità (e i mezzi sperimentali), di usare i dispositivi del Newbery o del Le Blanc, il quale, del resto, col suo metodo oscillografico, misura pure i potenziali di lavoro.

Per brevità riporto i risultati in forma di tabelle.

Soluzione fondamentale senza aggiunte.

	Anodo di Zn	Catodo zincato	Catodo di Hg
A) prima della corrente	— 0.075 ⇌ 0.005	--	—
B) sotto corrente $d = 0{,}0069 \frac{A}{cm^2}$	— 0,131 a — 0,146	+ 0,075	— 0,072
(lavoro) $d = 0{,}0103$ »	—	+ 0,076 a + 0,078	—
$d = 0{,}0116$ »	—	+ 0,089	—
$d = 0{,}0222$ »	—	+ 0,091	—
C) senza corrente (riposo) . . .	— 0,053 a — 0,097	— 0,031 (per lo più)	— 0,086

I valori riportati risultano da numerose esperienze, poichè in generale si usava partire dalla soluzione pura, farvi passare la corrente per un certo tempo, determinare i potenziali elettrodici, e poi fare le opportune aggiunte. Nel caso del catodo di ottone zincato, il valore riportato sotto *C* è quello osservato nel più dei casi; ma una volta si trovò un valore di — 0,052, e un'altra quello di — 0,118, senza ragione apparente. Teoricamente, i valori dell'anodo sotto *A*, e quelli dell'anodo e catodo sotto *C*, dovrebbero essere identici; ma le divergenze non possono sorprendere, trattandosi di elettrodi polarizzati, mentre si sa che la polarizzazione va studiosamente evitata per ottenere potenziali elettrodici ben definiti; fra i tre valori, il più attendibile è quello dello zinco deposto elettroliticamente sul catodo, dove la presunzione di assoluta purezza è maggiore.

Per quanto concerne i potenziali di lavoro, Newbery [2] trovò, per un catodo sotto la corrente $d = 0{,}100$, un potenziale superiore (più *unedel*) di

[1] loc. cit.

[2] loc. cit., pag. 2423.

+ 0,19 a quello dello stesso in riposo: valore che sta bene in serie coi miei [p. es. + 0,09 − (− 0,03) = + 0,12 con d = 0,022]. Notiamo, pure, che, dopo interrotta la corrente, il potenziale di lavoro del catodo passava a quello di riposo con una certa lentezza, la differenza di potenziale coll'elettrodo normale passando per zero solo dopo una sessantina di secondi; ma dopo un quarto d'ora si giungeva sempre a valori non ulteriormente variabili, che son quelli registrati. Il potenziale di lavoro, invece, si stabiliva appena chiusa la corrente; e non variava entro 10-20 minuti, tempo massimo dedicato alla sua misura.

Il potenziale del catodo di mercurio, dove lo zinco si scioglieva come amalgama, fu determinato in relazione ad alcune osservazioni, di cui oltre. Esso conteneva in ogni caso una piccola quantità di zinco (poche unità per mille), anche prima dell'elettrolisi, a fine di impartirgli un potenziale definito, praticamente coincidente con quello dell'amalgama saturo. Il potenziale di lavoro è, in esso, appena diverso da quello di riposo: conseguenza, questa, della maggiore uniformità della superficie metallica liquida.

Soluzione fondamentale + 5.10^{-5} *chinolina (come solfato).*

	Anodo	Catodo zincato
A) prima della corrente . .	− 0,070	− 0,091
B) sotto corrente d = 0,0089	—	+ 0,20 a + 0,26
d = 0,0113	—	+ 0,27, poi + 0,25
C) senza corrente	− 0,065	− 0,050 a − 0,060

Il potenziale del catodo già zincato precedentemente, che in soluzione pura, come vedemmo, è — 0,031, assunse il valore di — 0,091, variando dunque di 0,06 nel senso « nobile », non appena aggiunto il solfato di chinolina, senza alcuna corrente. L'apparente anomalia (poichè una così piccola quantità di sale neutro non dovrebbe avere nessuna influenza) deve spiegarsi col fatto che lo zinco, metallo fortemente elettropositivo, decompone fin dal principio un po' del solfato di chinolina, causando la deposizione di un po' di base sull'elettrodo, come durante la polarizzazione catodica.

È notevole che il passaggio della corrente ha per effetto di riportare il potenziale di riposo del catodo a un valore un po' più vicino (C), anzichè più lontano, di quello nella soluzione pura, senza, purtuttavia, che possa pensarsi ad esaurimento, poichè lo stesso fenomeno si ripetè dopo nuove aggiunte di chinolina; sono piccole irregolarità, frequenti in fenomeni di natura cinetica.

Il potenziale di lavoro (B) del catodo (l'anodo non fu misurato) sale assai, ma irregolarmente, su quello di riposo; i due valori per $d = 0{,}0089$ furono osservati in due esperienze consecutive; i due valori per $d = 0{,}0113$ si osservarono durante una stessa elettrolisi,

Se, invece di un catodo già zincato in soluzione pura, si usa un catodo di ottone pulito, in maniera che si zinchi, fin da principio, in presenza di chinolina, si hanno risultati praticamente identici: ciò si spiega, trattandosi di alterazioni che interessano la superficie, non la massa del catodo.

Quantità maggiori di chinolina non diedero numeri sostanzialmente diversi, ciò che sta in relazione col fatto che piccole quantità di sostanza sono assorbite relativamente assai più di quantità maggiori, e che d'altronde il potenziale dei metalli varia in modo assai lento (logaritmicamente) colla loro massa attiva, influenzata qui, in modo per ora non precisabile, dalla base assorbita.

Soluzione fondamentate $+ 5.10^{-4}$ *chinina (come bisolfato).*

	Anodo	Catodo zincato
A) prima della corrente . .	— 0,031	— 0,110
B) sotto corrente $d = 0{,}0069$	—	+ 0,23 e più
$d = 0{,}0157$	—	+ 0,247
C) senza corrente	— 0,041; — 0,073	— 0,010; — 0,050

Anche in questo caso la sola presenza della base, senza corrente, fece variare notevolmente il potenziale del catodo (A), il cui valore normale è, come vedemmo, — 0,03. L'azoto, il cui potenziale normale è — 0,075, se ne risentì pure, ma in senso inverso, avendosi così, di fronte al fenomeno cinetico, la solita disuguaglianza fra due elettrodi, chimicamente pressochè identici. I potenziali di riposo (C) sono pure diversi, ma un po' meno: e notiamo che i valori notati per primi furon trovati costanti entro il primo quarto d'ora; gli ultimi furono osservati dopo 3 ore (in questo solo caso, senza agitazione).

I potenziali di lavoro del catodo (B) sono, anche qui, assai superiori (più *unedel*) di quelli di riposo, ma variano un po', a corrente pari, in esperienze ripetute, come è notato anche nella tabella.

Soluzione fondamentale + 1 % *chinina (come bisolfato).*

	Anodo	Catodo zincato
A) prima della corrente. . .	— 0,136	— 0,190
B) sotto corrente $d = 0{,}0069$	— 0,207 a — 0,198	+ 0,285 a + 0,303 ovvero + 0,070 a + 0,050
$d = 0{,}0308$	— 0,25	+ 0,30
C) senza corrente (riposo). .	— 0,125	— 0,067

Con questa quantità, relativamente fortissima, di chinina, i potenziali dei due elettrodi si mostrano sin dall'inizio (prima di qualsiasi passaggio di corrente *A*) notevolmente spostati in senso negativo, pel solito meccanismo spiegato nel caso della chinolina.

Il potenziale di riposo (dopo corrente, *C*) dell'anodo se ne differenzia poco, mentre quello del catodo è ora divenuto poco diverso da quello in soluzione pura.

I potenziali di lavoro (*B*) accennano a forte polarizzazione, quello dell'anodo essendo molto più nobile, quello del catodo, corrispondentemente, mostrando una forte sopratensione positiva. Ma i suoi valori sono assai irregolari; così le due serie di numeri riportati per la $d = 0{,}0069$, furono ottenuti in due successive esperienze, con tecnica identica.

Si tratta, come si vede, di irregolarità, per ora inesplicate, su cui mi riservo ulteriori studii.

Con aggiunta di solfato di dimetilanilina (4.10^{-3}) si ottennero valori assai irregolari, ma che essendo dello stesso ordine di quelli colla chinina all'1 %, è superfluo di riportare.

Soluzione fondamentale + 1.10^{-4} *gelatina.*

	Anodo	Catodo zincato
A) prima della corrente. . .	— 0,070	— 0,047
B) sotto corrente $d = 0{,}0069$	— 0,080	+ 0,145
$d = 0{,}0280$	— 0,134	+ 0,180
C) senza corrente	— 0,025	— 0,035 a — 0,055

Le esperienze colla gelatina furon fatte, come si è detto, per avere termini di confronto con gli alcaloidi. Anche senza scendere ad analisi mi-

nute, i numeri già mostrano che l'influenza sui potenziali è analoga a quella riscontrata nei casi precedenti, ma minore in valore assoluto: fatto che è da porre in relazione colla più moderata azione della gelatina, la quale, come si è visto nella Nota precedente, raffina la grana, senza però ostacolare la deposizione del metallo.

Esperienze fatte con quantità quintuple di gelatina, diedero polarizzazioni (anodica e catodica) un po' maggiori, senza variare gran che l'andamento complessivo.

Si fecero infine esperienze con catodi di mercurio (una grossa goccia di metallo in fondo al Becher, tenuta in continuo tremolìo dal moto dell'agitatore: ciò che era utile per rinnovarne un po' la superficie), per vedere se la diversa natura della superficie si facesse sentire. Ne ho riportato nella prima tabella i potenziali di lavoro e di riposo. Sotto corrente, in presenza dell'1 % di chinina, si mostrò straordinariamente polarizzabile, avendosi potenziali di — 0,606 per $d = 0,0069$, e un potenziale di riposo (a corrente interrotta) di — 0,272. Evidentemente, la superficie liscia del metallo liquido si presta ancor meglio dello zinco solido ad assorbire, polarizzandosi, l'alcaloide.

Le esperienze non possono continuarsi a lungo, perchè dopo poco tempo lo zinco liberato dalla corrente più non si scioglie nel mercurio, ma si separa alla sua superficie in scagliette, mentre si manifesta un vivace svolgimento di H_2 e il potenziale torna ai valori osservati col catodo solido.

Questo comportamento pone fuori di dubbio l'imbrattamento della superficie del mercurio per opera dell'alcaloide assorbito, sebbene all'occhio essa apparisse lucida come prima.

Altre elettrolisi con catodo di mercurio in presenza di solfato di chinolina diedero risultati analoghi, essendo solo un po' minori i valori assoluti dei potenziali.

Da queste misure risulta che le basi organiche, la presenza dei cui sali influenza (e per lo più in senso sfavorevole) la deposizione catodica dello zinco, hanno pure una correlativa azione sul potenziale elettrolitico di questo metallo, aumentandone la polarizzabilità, sia catodica sia anodica.

Mi riservo di estendere simili determinazioni agli altri metalli di cui, come ho annunziato nella precedente Nota, sto studiando la deposizione elettrolitica.