

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCÆI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica-fisica. — *Influenza delle basi organiche sul potenziale dell'elettrodo a idrogeno* (1). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNO.

In un lavoro recentemente presentato a questa Accademia (2), ho trovato che l'aggiunta dei sali di varie basi organiche influenza sensibilmente il potenziale di riposo di un elettrodo di zinco immerso nella soluzione del suo solfato. Ho già annunziato la mia intenzione di estendere queste ricerche agli altri metalli più comuni, su alcuni dei quali sto già lavorando; ma intanto si presentava di particolare interesse la questione, se analoghi fenomeni si manifestino anche nel caso dell'elettrodo a idrogeno, il quale occupa una posizione eccezionale pel fatto che i cationi H^+ che esso emette sono quelli stessi che, sommandosi col gruppo amminico delle basi organiche, danno origine ai cationi di queste. Con la presente Nota rendo conto dei risultati ottenuti in proposito.

Nelle mie esperienze ho misurato, col solito metodo di compensazione, mediante un elettrometro capillare che dava 0,001 V., e una pila Weston come normale, il potenziale dell'elemento



L'elettrodo a idrogeno era del tipo di Böttger (3) (ma con elettrodi in platino, invece che di oro); la lamina di platino era stata platinata elettroliticamente con la nota soluzione di Lummer e Kurlbaum; l'idrogeno era ottenuto da zinco e acido solforico, e veniva depurato attraverso una soluzione di $KMnO_4$, acidulata con ac. solforico. Il potenziale assumeva un valore costante, in meno di una diecina di minuti. Non si tenne conto della tensione di vapore dell'acqua alla temperatura ambiente (verso 14°) nè della pressione barometrica giornaliera, poichè quasi tutte le misure furono fatte in modo comparativo, prima misurando il potenziale dell'elettrodo a idrogeno in soluzione solforica pura, e poi aggiungendo il solfato organico, e ripetendo la misura. L'elettrodo a mercurio era contenuto in un recipiente della forma consueta (4), unito mediante un sifone, da cui si faceva gocciare un po' di liquido alla fine di ogni misura, col bicchierino dove era l'elettrodo a idrogeno, e nel quale si facevano le aggiunte.

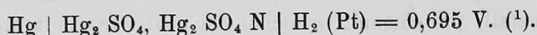
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

(2) Seduta del 20 dicembre 1914.

(3) Z. ph. Ch., 24, 260.

(4) Ostwald, Messungen.

Siccome ambedue gli elettrodi erano immersi nella stessa soluzione, non esisteva forza elettromotrice di contatto liquido, la quale peraltro doveva manifestarsi dopo che si era aggiunto al liquido dell'elettrodo a idrogeno una soluzione titolata del solfato organico, o anche (a seconda della convenienza pratica) il solfato allo stato solido. Per avere una idea dell'importanza di questa f. e. m., feci saggi comparativi, diluendo un poco l'acido dell'elettrodo a idrogeno, o addizionandovi un po' di solfato potassico (elettrolito estraneo, ma sicuramente senza influenza sul potenziale elettrodico), ovvero diluendo e aggiungendo solfato potassico contemporaneamente, come è espresso dagli schemi seguenti, di cui il primo corrisponde all'elemento senza alcune aggiunte:

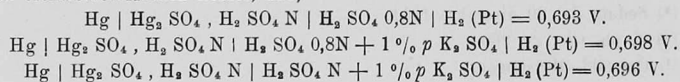


Come si vede, si tratta di variazioni abbastanza piccole: e poichè nelle misure effettive le diluizioni e le aggiunte di solfati organici ebbero luogo per un ammontare assai minore, possiamo con sicurezza affermare che divergenze dal valore normale della f. e. m. superiori a quelle sopra riportate sono senz'altro da attribuire ad azione specifica delle varie basi sul processo elettrodico.

E ora riporto senz'altro in forma di tabelle i risultati ottenuti: nella testata è indicata la composizione del liquido intorno all'elettrodo a idrogeno, quale veniva a risultare dopo l'aggiunta della soluzione titolata o del solfato organico solido; nella colonna *Tempo* sono indicati i minuti decorsi dopo l'aggiunta; nell'altra « F. E. M. » il risultato ottenuto col metodo di compensazione. Nei casi (e sono i più) dove, prima di aggiungere la base, si determinò la f. e. m. dell'elemento in stato normale (e cioè secondo lo schema I), il valore ottenuto è riportato coll'indicazione s. a.

I.		II.	
$\text{H}_2 \text{SO}_4, 0,974 \text{ N} + 0,3\% \text{ p. bisolfato chinina}$		$\text{H}_2 \text{SO}_4 \text{ N} + 0,5\% \text{ p. bisolfato cinconina}$	
Tempo	F. E. M.	Tempo	F. E. M.
—	0,692 s. a.	—	0,700 s. a.
8	0,624	15	0,682
30	0,621	50	0,682
165	0,666		

⁽¹⁾ Lo stesso valore fu osservato da Wilsmore a 25° (ved. Abegg-Auerbach, Messungen elektromotorischen Kräfte, 118).



III.

$H_2SO_4 N + 0,5\% p. \text{ solfato brucina}$

Tempo	F. E. M.
—	0,696 s. a.
15	0,668
25	0,674
35	0,678
45	0,678

IV.

$H_2SO_4 N + 0,5\% p. \text{ solfato veratrina}$

Tempo	F. E. M.
—	0,696 s. a.
5	0,692
17	0,692
25	0,692
40	0,692

V.

$H_2SO_4 0,92 N + 0,7\% p. \text{ solfato conina}$

Tempo	F. E. M.
—	0,696 s. a.
3	0,690
20	0,692
40	0,692
70	0,696
90	0,696

VI.

$H_2SO_4 0,97 N + 0,56\% p. \text{ solfato idrastina}$

Tempo	F. E. M.
—	0,696 s. a.
20	0,696
30	0,696
40	0,696

VII.

$H_2SO_4 0,975 N + 0,6\% p. \text{ solfato chinolina}$

Tempo	F. E. M.
—	0,695 s. a.
5	0,676
7	0,682
13	0,685

VIII.

$H_2SO_4 0,975 N + 0,73\% p. \text{ solfato lutidina}$

Tempo	F. E. M.
—	0,695 s. a.
13	0,694
51	0,693

IX.

$H_2SO_4 0,955 + 0,70\% p. \text{ solf. dimetilanilina}$

Tempo	F. E. M.
13	0,686
25	0,686

X.

$H_2SO_4 N + 0,5\% p. \text{ solfato fenilidrazina}$

Tempo	F. E. M.
15	0,650
25	0,653
30	0,667
75	0,672
85	0,679
105	0,682

XI.

$H_2SO_4 N + 0,5\% p. \text{ saponina}$

Tempo	F. E. M.
—	0,697 s. a.
10	0,697
20	0,698
30	0,698

XII.

$H_2SO_4 N + 0,5\% p. \text{ gelatina}$

Tempo	F. E. M.
15	0,696
25	0,696

XIII.

$H_2SO_4N + 1\%$ amido solubile

Tempo	F. E. M.
15	0,696
45	0,696
50	0,696

Ai numeri precedenti possiamo far seguire brevi osservazioni.

Le basi organiche hanno effettivamente una azione sul potenziale dell'elettrodo a idrogeno, rendendolo più *nobile*, appunto come si era precedentemente osservato nel caso dello zinco. La loro attività varia poi specificamente da sostanza a sostanza (si confrontino, fra gli alcaloidi propriamente detti, le tabelle I, II, III, di fronte alle IV, V, VI); è però notevole che, fra le basi di costituzione più semplice, la chinolina e la dimetilalanilina (VII, IX), che influenzano molto la deposizione catodica dello zinco, si mostrano pure assai attive di fronte all'elettrodo a idrogeno. Eccezionalmente attiva è la fenilidrazina, per la quale peraltro si può sospettare una azione depolarizzante propriamente chimica.

L'azione deprimente alle basi si manifesta sempre allo stesso modo: e cioè più energica nei primi tempi, per affievolirsi (più o meno lentamente) in seguito.

Ho limitato in ogni caso le misure a qualche diecina di minuti, perchè non sembra dover essere particolarmente interessante ciò che avviene dopo un tempo assai lungo; sapendosi, infatti, che i catalizzatori (in senso lato) alterano la velocità dei processi, ma non il loro equilibrio definitivo, è ovvio di indurte che al limite dovrà stabilirsi il potenziale normale. Del resto, misure di lunga durata potran sempre farsi, qualora se ne presenti la convenienza.

Ho fatto alcune misure con sostanze colloidali (gelatina, amido) o capaci di concentrarsi alla superficie libera dei liquidi (saponina, che dava abbondante schiuma di grosse bolle colla corrente di idrogeno), sia per avere un termine di confronto, sia in vista delle osservazioni, più che altro qualitative, di C. Marie (¹), il quale avrebbe trovato che la gelatina fa aumentare la tensione di deposito elettrolitica dell'idrogeno. Nel nostro caso le tre sostanze hanno una azione quasi nulla, ciò che può stare in relazione col fatto che la diffusione degli joni, e dei cristalloidi in genere, non è notevolmente influenzata dai colloidali.

(¹) Compt. rend. 147, 1908, (1400-1402).

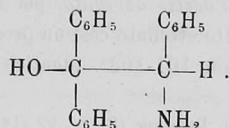
Per quanto concerne invece l'azione delle basi, non è facile darne una interpretazione completa: a una decomposizione elettrolitica del sale, con liberazione della base, che si deporrebbe sul catodo [come ho supposto nel caso dello zinco ⁽¹⁾], in questo caso non può evidentemente pensarsi. In quanto le variazioni della f. e. m. corrispondono a una diminuzione della massa attiva dell'H₂, esse accennano a una diminuzione nell'attività del nero di platino come trasportatore di idrogeno, e l'effetto perciò sarebbe da ravvicinarsi agli « avvelenamenti » dei metalli colloidali ⁽²⁾, processi, del resto, assai oscuri nel loro meccanismo, ma dove in ogni caso ha una parte assai importante l'assorbimento superficiale. Poichè nell'assorbimento dei sali da parte delle superficie solide spesso la parte basica viene più assorbita della acida (valga ad es. il noto caso dell'Mn O₂), è concepibile che anche in questo caso sia assorbita soprattutto la base libera.

Ma questo fenomeno potrà essere pienamente apprezzato solo in correlazione cogli studi che ho in corso sull'influenza delle basi sui potenziali elettrodici dei metalli; in questa Nota mi basta di aver reso noto il fatto sperimentale.

Mi è grato di ringraziare lo studente signor Di Giorgio, della cui zelante opera mi sono valso nella esecuzione delle misure sperimentali.

Chimica. — Sulla costituzione del trifenil-ammino-etil-alcool ottenuto per azione della luce ⁽³⁾. Nota di LYDIA MONTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nella Nota IX ⁽⁴⁾ *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce* il prof. Paternò descrisse un composto della formula C₂₀ H₁₉ ON che ottenne per azione della luce sopra una mescolanza di benzofenone e benzilammina. Per analogia con altre simili reazioni, ammise allora che questo composto si fosse formato per condensazione enolica fra il gruppo CO del benzofenone e il gruppo CH₂ della benzilammina, e che avesse la costituzione di trifenil-ammino-etil-alcool:



⁽¹⁾ loc. cit.

⁽²⁾ Cfr. Leblanc, *Die elektr. Kräfte der Polarisation*, Halle, 1910, (39).

⁽³⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽⁴⁾ *Gaz. Ch. It.*, 44 (1) 247 (1914).