

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 LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

che il magnetometro viene ad essere completamente libero. Essendo il disco posto nella direzione del meridiano magnetico del luogo, il piano passante per gli aghi è nel piano del disco. Concentrando, per esempio, in un punto del disco posto a destra della fenditura un fascio di luce proveniente da una lampada ad arco da 20 amp. si rivela, per mezzo di un raggio luminoso riflesso su una scala a 10 metri di distanza dallo specchietto del magnetometro, un brusco spostamento di 4 cm. Riscaldando con lo stesso fascio un punto del disco posto a sinistra della fenditura, si ha spostamento in senso contrario.

La deviazione che si ottiene è piccola, ma si può di molto ampliare intercettando periodicamente il fascio luminoso che riscalda il disco; in modo che la zona del disco rimanga illuminata quando l'ago si sposta nel senso in cui tendono a farlo deviare le correnti termoelettriche.

5. Un altro fenomeno, che forse non va trascurato in queste ricerche, è la variazione di permeabilità che i corpi subiscono col variare della temperatura. Così pel bismuto, indicando con χ' la suscettività magnetica riferita alla massa, si ha:

$$10^6 \chi' = -1,35 \{1 - 0,00115 (t - 20)\},$$

formola dovuta al Curie e applicabile per temperature t comprese fra 20° e 273°.

Dunque pel bismuto il diamagnetismo diminuisce con l'aumentare della temperatura; ne viene di conseguenza che, quando del cilindro di bismuto si riscalda la zona A o la zona B, per la diminuzione del diamagnetismo nasce una forza che agisce in senso contrario a quella dovuta al flusso di calore.

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

In una Nota precedente (2) mi sono occupato del potere elettromotore delle amalgame di calcio, verso soluzioni metilalcoliche di cloruro di calcio, a — 80°, soprattutto per un'indagine sulla costituzione di queste leghe concomitante a quella già compiuta con l'analisi termica (3).

Ho notato allora l'interesse ad estendere le ricerche alle amalgame degli altri metalli del gruppo del calcio per stabilire i rapporti esistenti fra le tensioni dei metalli stessi e quelle dei loro composti col mercurio. E ad estendere le misure stesse a solventi che avessero permesso di operare

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano.

(2) Questi Rendiconti, 1914, II, 606.

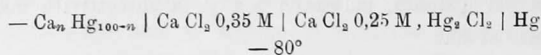
(3) Ibidem., pag. 599.

a temperature diverse per avere un quadro più completo delle variazioni della tensione in rapporto alla costituzione della lega, come pure per un tentativo di determinare in base alle forze elettromotrici le variazioni di energia che accompagnano la formazione dei composti metallici offertici dalle amalgame stesse.

AMALGAME DI CALCIO.

I. *Forze elettromotrici in alcool metilico.* — Le misure delle forze elettromotrici riportate in questa Nota vennero compiute con un potenziometro graduato al 0,0001 di Volta e con un galvanometro (1) a riflessione Siemens e Halske; usando come campione un elemento a cadmio tarato.

Le misure qui sotto riportate, per le amalgame di calcio in alcool metilico, sono quelle della Nota precedente cui vennero ora aggiunte alcune nuove misure che nella tabella seguente sono segnate con asterisco.



N.	Ca % in peso	Ca % in atomi	I		II		ϵ_H medio
			F. E. M.	ϵ_H	F. E. M.	ϵ_H	
1	0,25	1	— 1,373	— 1,158	—	—	—
2	0,51	2,5	— 1,661	— 1,446	—	—	—
3	1,06	5	— 1,702	— 1,485	— 1,674	— 1,459	— 1,473
4	1,60	7,5	—	—	— 1,616	— 1,401	—
5	2,17	10	— 1,672	— 1,457	— 1,708	— 1,493	— 1,475
6	2,77	12,5	— 1,757	— 1,542	— 1,753	— 1,538	— 1,540
7	3,40	15	— 1,820	— 1,605	— 1,812	— 1,597	— 1,601
8	4,06	17,5	— 1,815	— 1,600	— 1,812	— 1,597	— 1,599
9	4,75	20	— 1,796	— 1,581	— 1,804	— 1,589	— 1,585
10	5,48	22,5	—	—	— 1,892 *	— 1,677 *	—
11	6,24	25	— 1,948	— 1,733	— 1,968 *	— 1,753 *	— 1,743
12	7,90	30	— 2,019	— 1,804	—	—	—

Tensione del calcio a — 80°:

— Ca Ca Cl ₂ 0,25 M Ca Cl ₂ 0,25 M, Hg ₂ Cl ₂ Hg	F. E. M.	ϵ_H
a) Calcio amalgamato	— 2,194	— 1,979
b) Calcio non amalgamato *	— 2,202	— 1,987

(1) Il galvanometro, data la forte resistenza interna delle coppie che vennero studiate in piridina, venne scelto con resistenza propria e sensibilità sufficienti.

L'elettrodo a calcio della coppia *a*) era costituito da una sbarretta di calcio amalgamata ad una estremità ed immersa, da questo lato, in un blocchetto di mercurio solidificato che recava il contatto di platino. Nella coppia *b*) si aveva invece una sbarretta di calcio su cui era applicato un contatto di ottone, isolato opportunamente dalla soluzione metilalcolica. Tanto la coppia *a*) quanto la *b*) mantennero la tensione costante, raggiunto il valore massimo riportato, per diverse ore.

I valori ϵ_H surriportati vennero calcolati in base all'elettrodo a cloruro di potassio e calomelano, studiato da Isgarischew ⁽¹⁾ ($\epsilon_H = + 0,288$ V. a 25°) in alcool metilico. Tale elettrodo venne opposto a quello da me usato, a cloruro di calcio:

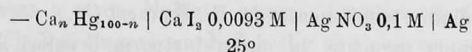
— Hg Hg ₂ Cl ₂ , Ca Cl ₂ 0,25 M KCl 0,0269 M,		F. E. M.	+ Hg Hg ₂ Cl ₂ ,	
Hg ₂ Cl ₂ Hg +			Ca Cl ₂ 0,25 M	
1)	25°	25°	} $\epsilon_H(25^\circ) = + 0,253$ V.	} $\epsilon_H(80^\circ) = + 0,215$ "
2)	— 80°	25°		
		— 0,0346 V.		
		— 0,0725		

Debbo far qui notare che, per una svista nella trascrizione, nella Nota precedente, vennero invertiti i segni della coppia 2). I potenziali ϵ_H di quella Nota ⁽²⁾, dedotti in base all'elettrodo a calomelano e cloruro di calcio, vanno quindi sostituiti con gli attuali.

Le coppie 1) e 2) mantennero costante la tensione per un periodo di parecchi giorni: i valori su riportati rappresentano determinazioni nuovamente compiute.

II. *Forze elettromotrici in piridina.* — La piridina usata era quella pura del commercio, che venne mantenuta su potassa fusa per qualche giorno e poi rettificata: la frazione adoperata bolliva a 114°,7-115°. Lo ioduro di calcio era anidro, fuso; la soluzione piridica (0.0093 M) usata era pressochè saturata a 15°, ed il suo titolo venne stabilito con l'analisi.

Gli elettrodi erano costruiti sul tipo di quelli adoperati per le soluzioni metilalcoliche da Isgarischew: le soluzioni piridiche vennero pure mantenute in atmosfera di idrogeno secco e depurato:



N.	Ca % in atomi	F. E. M.	N.	Ca % in atomi	F. E. M.
1	1	— 1,846	7	15	— 1,840
2	2,5	— 1,842	8	17,5	— 1,758
3	5	— 1,824	9	20	— 1,816
4	7,5	— 1,824	10	22,5	— 2,040
5	10	— 1,836	11	25	— 1,995
6	12,5	— 1,828	—	—	—

⁽¹⁾ Zeitschr. Elektroch. 18 (1912), 569.

⁽²⁾ loc. cit., pag. 609, tavole I e II.

L'elettrodo a nitrato d'argento usato venne scelto in base alle misure di Abegg e Neustadt, sulle f. e. m. di coppie pure in piridina, dalle quali si rileva la costanza di un tale elettrodo (1). Dalle coppie da me misurate in piridina non è possibile di dedurre, in modo sia pure approssimato, i singoli potenziali ϵ_H , non possedendosi finora alcun elettrodo a potenziale noto in piridina.

Le amalgame di calcio in piridina mostrarono potenziali quasi costanti: le tensioni si elevarono gradatamente fino al valore massimo riportato, per poi discendere lentamente. Fecero eccezione, mostrandosi assai meno costanti, le amalgame dal n. 8 in poi della tabella su esposta. Maggiore variabilità ebbi nel comportamento delle seguenti coppie a calcio: il valore iniziale come è indicato, si abbassava velocemente:

— Ca Ca I ₂ 0,0093 M Ag NO ₃ 0,1 M Ag		F. E. M. a 25°	
Calcio amalgamato	}	— 2,160 dopo 4 ore	— 1,980 V.
" "		— 2,224 " 5 "	— 2,020
" non amalgamato		— 2,130 " 5 "	— 1,640

È da notarsi che a lungo le amalgame, come il calcio, si ricoprivano di un velo nerastro di una sostanza insolubile in piridina.

La tensione rapidamente decrescente del calcio, come quella incostante delle amalgame a più elevato tenore di calcio, in piridina, richiamano il comportamento analogo già osservato da altri autori per alcuni metalli e alcune amalgame in questo solvente. T. W. Rischards e R. N. J. Thomas (2), ritornando sulle esperienze di Cady (3), sulle tensioni delle amalgame diluite di litio in piridina, notavano l'incostanza delle tensioni stesse. Abegg e Neustadt (4) osservarono una diminuzione rapida della f. e. m. di coppie, in piridina, ad elettrodo di zinco in soluzione di cloruro di zinco, come pure per la tensione del litio nella soluzione del nitrato nello stesso solvente. Infine io ho osservato un fenomeno simile per il sodio, che nella soluzione piridica di ioduro si trasformava però rapidamente nel composto d'addizione Na(C₅H₅N)₂ studiato recentemente da B. Emmert (5).

Nel diagramma seguente, la curva I riporta i valori ϵ_H delle singole amalgame di calcio in alcool metilico a — 80°; la curva II risulta dalle f. e. m. delle varie coppie in piridina a 25°.

(1) Z. phys. Chm. 69 (1910), 492.

(2) Z. phys. Chem. 72 (1910), pag. 182.

(3) Journ. phys. Chm., 2 (1898), 551; 3 (1899), 107. Debbo notare a proposito che H. Cady si occupò in questi lavori anche di pile ad amalgame diluite di calcio a diversa concentrazione, con soluzioni di ioduro di calcio in piridine.

(4) loc. cit.

(5) Berichte 1914, pag. 2598.

Entrambi i diagrammi precedenti pongono in evidenza il composto CaHg_4 .

Nella curva I osserviamo il fatto, già da me discusso⁽¹⁾, della variazione della tensione a circa $12\text{Ca}:88\text{Hg}$; che invece non si manifesta nella curva II delle coppie in piridina. La fase solida $1\text{Ca}:7-9\text{Hg}$ si formerebbe quindi a temperatura inferiore e 25° : infatti, a temperatura ambiente, le amalgame rispondenti a quella concentrazione si mantengono anche a lungo semifluidi. Dato, però, che l'analisi termica, fino a -75° , -80° , non ha mai rivelato alcun altro composto oltre CaHg_4 , mentre invece accenna alla presenza di fenomeni di miscibilità parziale allo stato solido fra questo com-

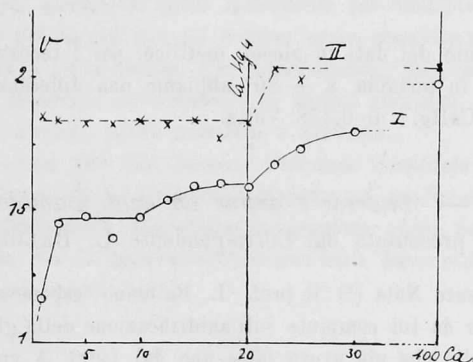


FIG. 1.

posto ed il mercurio⁽²⁾, si presenta come probabile l'ipotesi che la deviazione su accennata si debba alla presenza di soluzioni solide. A 25° il campo delle concentrazioni, in cui l'amalgama risulterebbe costituita da cristalli misti, sarebbe più ristretto; e l'osservazione del primo flesso potrebbe sfuggire all'osservazione, dato anche il comportamento poco costante degli elettrodi ad amalgame più concentrate in calcio, che si osserva in piridina.

Fenomeno consimile si verifica anche nelle amalgame di sodio: nella curva delle tensioni a -80° in alcool metilico Haber e Sack⁽³⁾, Sack⁽⁴⁾ osservarono un flesso a circa NaHg_6 , mentre l'analisi termica presenta il composto NaHg_4 ⁽⁵⁾. Nel diagramma di Schöller vi è però un indizio della presenza di cristalli misti fra NaHg_4 e mercurio, ed è probabile che l'andamento delle tensioni sia dovuto a questo fatto. Si comprende, poi, come queste curve delle f. e. m. possano assumere un andamento poco netto e nella posizione e nella forma dei flessi, a causa dell'incompleto stabilirsi dell'equi-

⁽¹⁾ loc. cit., pag. 160.

⁽²⁾ Cambi e Speroni, questi Rendiconti, 1914, II, 604-605.

⁽³⁾ Z. Elektroch. VIII (1902), 245.

⁽⁴⁾ Z. anorg. Chem. 34 (1903), 37.

⁽⁵⁾ Schöller, Z. anorg. Chem. 23 (1900), 439.

