

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

**Elettrochimica.** — *Sulla preparazione elettrolitica delle leghe antimonio-rame e antimonio-bismuto* <sup>(1)</sup>. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e LUCIA TONINI, presentata dal Socio PATERNÒ <sup>(2)</sup>.

In continuazione del lavoro con cui uno di noi aveva esaminato la deposizione dell'antimonio esplosivo in presenza di colloidì <sup>(3)</sup>, abbiamo recentemente preso a studiare la deposizione elettrolitica di leghe antimoniali da soluzioni cloridriche. I risultati ottenuti finora, sebbene debban tuttavia essere completati da saggi ulteriori, ci sembrano abbastanza interessanti per essere comunicati in questa Nota preliminare.

Lo scopo col quale sono state iniziate le presenti ricerche è stato di vedere se, quando l'antimonio si depona allo stato di lega dalle sue soluzioni cloridriche, mantiene ancora quella sua caratteristica inclusione di tricoloruro che è già stata oggetto di tanti studi <sup>(4)</sup>. Come secondo metallo è, naturalmente, necessario sceglierne uno che, secondo quanto ci mostra la metallografia, non dia solo miscugli eutettici, ma anche composti o soluzioni solide coll'antimonio, mentre d'altra parte i principi dell'elettrochimica mostrano che la elettropositività dei due metalli non deve esser troppo diversa. Ciò limita assai la scelta, talchè sembra possan prendersi in considerazione quasi solo rame e bismuto, di cui il primo dà i composti  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ , mentre il secondo è completamente solubile nell'antimonio solido.

Ecco quanto si è osservato col rame. I primi saggi preliminari avendo subito mostrato la necessità di operare colla sua forma al minimo, e a temperatura alta, si usò sempre come solvente l'acido cloridrico al 20%; che riunisce al minimo di volatilità un notevole potere solvente verso il cloruro ramoso, lavorando alla temperatura del bagno maria bollente e con catodo rotante (un grosso filo di ottone nichelato o argentato). La densità di corrente (come è usuale nella preparazione elettrolitica delle leghe) fu tenuta elevata, e cioè a circa 0,2 Amp per  $\text{cm}^2$ , mentre la quantità totale dei due metalli, sciolti come cloruri nella soluzione, si aggirava sempre intorno al 7% in volume, variando solo da caso a caso il rapporto ponderale fra i due elementi.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 5 ottobre 1923.

<sup>(3)</sup> A. Mazzucchelli, *Gazz. chim. ital.*, 44, II, 1914, (404-419).

<sup>(4)</sup> V. Cohen, *Zeit. f. physik. Chemie*, 52, 1905, (129-170), ove è riportata la bibliografia anteriore.

Nei depositi così ottenuti, e che potevan contenere solo rame, antimonio, e forse cloro (dal tricloruro dell'antimonio esplosivo) dopo accurata lavatura con soluzioni di acido tartarico, acido cloridrico, acqua distillata, per eliminare del tutto le acque madri, si ricercava e dosava il cloro sciogliendo un campione pesato in miscuglio di acidi nitrico e tartarico, addizionati di un sufficiente eccesso di nitrato d'argento, e nel filtrato, dopo eliminato l'argento, si dosava ponderalmente il rame come solfocianato, l'antimonio deducendosi per differenza.

Su i depositi che si ottengono per rapporti estremi, quando cioè uno dei due metalli è in forte difetto rispetto all'altro, non abbiamo per ora fatto che pochi saggi, anche perchè, data la piccola quantità di liquido su cui dovevamo lavorare (circa 150 cc.) il metallo in difetto si sarebbe esaurito troppo presto, mentre, per avere un deposito sufficientemente spesso e ben separabile, era necessario deporre almeno 1,5-2 gr. di lega; ma comunque le poche esperienze eseguite non han dato risultati di speciale interesse. Ma tanto più notevoli sono i risultati che si hanno quando i due metalli sono in proporzioni non troppo diverse.

In particolare, quando la percentuale del rame oscilla fra il 20 e il 50% del metallo totale disciolto, si ha un deposito fragile, omogeneo (anche a un ingrandimento moderato), di un bel colore violaceo, simile in tutto a quello del composto  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , che si ottiene per solidificazione dei miscugli binari fusi<sup>(1)</sup>, la cui composizione è data dalle seguenti analisi, eseguite su campioni provenienti da analisi diverse. In esse la percentuale di tricloruro di antimonio è calcolata ammettendo che il cloro dosato esista sotto tale forma.

$\text{SbCl}_3$ %	Cu %	Sb % (per differenza)
0,82	48,2	51,0
0,74	51,0	48,3

Come si vede, i valori, sebbene oscillanti, restan sempre vicini a quelli calcolati pel composto  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  ( $\text{Cu} = 51,4\%$ ,  $\text{Sb} = 48,6$ ). Non possiamo indicare una relazione fra questi scarti e le proporzioni relative dei due metalli nelle soluzioni elettrolizzate, forse perchè, non essendosi finora potuto operare al riparo dell'ossigeno atmosferico, esse contenevano piccole ma variabili quantità di sale ramico, che può avere agito da depolarizzante catodico. Ma comunque sembra giustificata la conclusione che effettivamente in questo caso si sia separato elettroliticamente tale composto, differenziandosi, in questo, dai risultati usuali delle deposizioni elettrolitiche, dove, a pari composizione, le proprietà delle leghe ottenute sono diverse da quelle preparate per fusione<sup>(2)</sup>.

(1) Parravano e Viviani, Gazz. chim. ital., 40, II, 1910, (445-450).

(2) G. Tammann, *Metallographie*, II ed., (347).

Queste conclusioni sono confermate dai risultati ottenuti con soluzioni ancora più ricche in rame, e cioè intorno al 90 %. Si ottiene infatti un deposito fragilissimo, di un color grigio grafite, che contiene ancora più rame del precedente. È chiaro che se il color violaceo di questo fosse dovuto a un misto dei colori del rame e dell'antimonio esistenti in fasi separate (ipotesi che non può escludersi, sapendosi come è ingannatrice la sola ispezione del colore), qui il violaceo dovrebbe essere ancora più vivo, e tendere al rosso rame; mentre d'altra parte è notevole che appunto il secondo composto  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  mostra tale colore grigio, e il nostro deposito, a sua volta, corrisponde approssimativamente alla composizione di questo, come è mostrato nelle seguenti analisi: (per  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  si ha  $\text{Cu} = 61,3\%$ ,  $\text{Sb} = 38,7\%$ ).

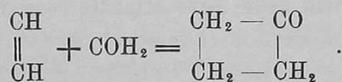
$\text{SbCl}_3\%$	$\text{Cu}\%$	$\text{Sb}\%$ (per differenza)
0,27	66,7	33,0
0,14	62,1	37,8
0,13	65,6	34,3

I risultati dei due depositi, violetto e grigio, si confermano dunque vicendevolmente, e inducono a credere che effettivamente nelle nostre condizioni si ottenga la separazione elettrolitica dei due composti  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ . L'esame metallografico, che è in corso, ci dirà se e fino a che punto se ne può effettivamente rintracciare la presenza come fasi distinte.

Meno dimostrativi sono i risultati ottenuti per le soluzioni miste dei cloruri di antimonio e bismuto, mancando qui la esistenza di composti intermedi definiti. Tuttavia è un fatto che i depositi ottenuti contengono ambedue i metalli, in proporzioni che variano nello stesso senso della composizione delle soluzioni. Le leghe sono fragilissime, ciò che ne renderà poco agevole l'esame metallografico.

**Chimica.** — *Composto di aldeide cinnamica ed amilene* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. NEVENKA ALUJEVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il prof. Paternò nei suoi studi sulla *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce*, ha trovato che i composti carbonilici, aldeidi ed acetoni, si combinano direttamente all'amilene, dando luogo ad una serie interessantissima di composti, che possono considerarsi come derivati dall'ossido di trimetilene e corrispondenti al composto più semplice, che dovrebbe formarsi per combinazione della formaldeide con l'etilene:



<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Roma.