

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*

Serie VIII, vol. XLII, fasc. 5 - Maggio 1967

Elettrochimica. — *Preparazione e comportamento di soluzioni di solfammato rameoso e di nuovi composti rameosi* (*). Nota di ROBERTO PIONTELLI, BRUNO MAZZA E PIETRO PEDEFERRI, presentata (**) dal Corrisp. R. PIONTELLI.

SUMMARY. — Concentrated Cu(I)-sulfamate solutions may be obtained by chemical or electrochemical methods applied to $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ baths, in particular by reaction of these baths on metallic copper, or by electrolyzing them in continuous or alternative current.

From these solutions, crystalline, quite stable, new cuprous compounds may be separated.

These may be utilized in all of the application fields of the cuprous compounds, for instance to prepare Cu_2O , metallic copper powder and so on.

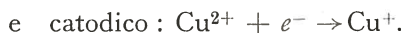
The high Cu(I) content attainable in sulfamate baths has allowed a thorough investigation of the cuprous-ions participation in electrode processes (overvoltages, current efficiency, throwing power, anodic slimes and so on).

I campi di applicazione dei sali rameosi sono sempre più vasti ed importanti. Basterà qui ricordare gli impieghi: in preparati fungicidi, anticrittogamici, anti-alghe; in catalizzatori per numerosissime reazioni organiche; in agenti stabilizzatori; come additivi; nel trattamento di miscele gassose per eliminare idrocarburi od ossido di carbonio; nella preparazione di semiconduttori, materiali per ottica, smalti; quali materie attive in generatori elettrochimici.

Per tutte queste applicazioni, sono specialmente utilizzati, per ragioni di comodità di preparazione e costo, l'ossido rameoso (Cu_2O) ed il cloruro rameoso (Cu_2Cl_2), che, peraltro, presentano molti inconvenienti ed, in particolare: la forte instabilità di fronte agli agenti atmosferici e la scarsissima solubilità.

Nel corso di ricerche sistematiche sulle possibili applicazioni elettrometallurgiche dei bagni di solfammato rameico $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ (1), abbiamo rilevato tutta una serie di anomalie chimiche ed elettrochimiche, senza dubbio attribuibili alla formazione di elevati tenori di rame disciolto in forma rameosa (2).

Tale formazione può aversi, anzitutto, per reazione del solfammato rameico su rame metallico, in assenza di corrente imposta, secondo la: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^+$ ed inoltre tramite processi elettrochimici per corrente imposta:



(*) Istituto di Elettrochimica, Chimica Fisica e Metallurgia del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 13 maggio 1967.

(1) Inizialmente studiate da L. CAMBI e R. PIONTELLI, « Rend. Ist. Lomb. Scienze e Lettere », 72, I (1938-39) e successivamente da vari altri Autori.

(2) I metodi di preparazione e le varie possibili applicazioni sottoindicati, formano oggetto di pratiche brevettuali in corso.

Mentre l'intervento di questi processi era in sè ovvio, in quanto, in piccola misura, essi si manifestano anche in bagni solforici, e benché la presenza del gruppo amminico nell'anione solfamminico potesse far prevedere una sua maggiore attitudine a fungere quale legante in complessi; l'entità della stabilizzazione della forma rameosa, da parte dell'ambiente solfamminico, è risultata superiore alle previsioni.

Ai fini della preparazione di soluzioni ad elevato tenore in rame rameoso, è opportuno partire da soluzioni (oltreché, ovviamente, disaerate e sottratte all'azione atmosferica): a tenori elevati di ioni rameici (ad esempio fino oltre 2 M), con pH tra 2,5 e 3,5, preferibilmente contenenti solfammati di metalli alcalino-terrosi, o di ammonio.

Per la preparazione in assenza di corrente applicata; basta far reagire la soluzione anzidetta, a temperature preferibilmente oltre 70°C, su rame metallico, che è opportuno presenti un'ampia superficie d'attacco.

Naturalmente, un'ampia serie di riducenti possono essere sostituiti al rame.

Ad esempio, partendo da soluzioni sature in $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, a 90°C, pH 3, in presenza di polvere di Cu, si raggiungono tenori di Cu (I) oltre 0,9 M ⁽³⁾.

Per via elettrochimica, anche con corrente alternata, circolante fra elettrodi di Cu, nelle condizioni di composizione e di T precedentemente indicate, si ottengono concentrazioni in Cu (I) ancora dello stesso ordine, con rendimenti di corrente di formazione di Cu (I) praticamente teorici, sia nella semionda catodica (per la $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$), sia in quella anodica (per la $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$), fino quasi ai tenori di Cu (I) più elevati raggiungibili.

Le soluzioni così ottenibili presentano tutte le reazioni caratteristiche dei composti rameosi.

Si può provocare la dismutazione del rame rameoso, sia per diluizione (essendo il pH mantenuto sufficientemente basso per impedire la formazione idrolitica di Cu_2O), sia per acidificazione con acidi forti, che provochino la precipitazione di acido solfamminico cristallino.

Si può, inoltre, per semplice aggiunta di solfammato di sodio, provocare la precipitazione di un composto cristallino pochissimo solubile di formula bruta $\text{CuNH}_2\text{SO}_3 \cdot 2 \text{NaNH}_2\text{SO}_3$ ⁽⁴⁾.

Un analogo composto, peraltro assai più solubile, è ottenibile per aggiunta di solfammato potassico, e raffreddamento al disotto di 40°C.

La disponibilità di soluzioni rameose ad elevata concentrazione ha consentito inoltre la separazione di nuovi composti rameosi organici.

(3) Soluzioni rameose esenti da Cu^{2+} sono ottenibili, ad esempio, aggiungendo alle soluzioni concentrate di solfammati vari (esclusi quelli di Na e K) una sospensione di Cu_2O ed acidificando con acido solfamminico.

(4) Un controllo analitico della composizione stessa e di quella del sale potassico è stata effettuata dal prof. L. Giuffré, nel laboratorio di analisi dell'Istituto di Chimica industriale di questo Politecnico, diretto dal prof. G. Natta. Ci è grato di ringraziare entrambi per la preziosa collaborazione.

Mentre è in corso lo studio chimico-fisico delle soluzioni, per definire gli aspetti quantitativi delle reazioni in gioco e lo studio strutturale delle soluzioni stesse e dei nuovi composti, è fin da ora possibile menzionare alcune salienti proprietà dei composti con sodio e potassio.

Anzitutto, quella di dismutare, con separazione di rame metallico in polvere, per azione di acidi forti, e di idrolizzare, con separazione di Cu_2O , per azione di acqua.

I nuovi composti sono insolubili in alcool metilico ed etilico, nonché in etere; mentre si sciolgono in eccesso di solfammati vari, ad esempio di Ca, Mg, Fe, Cu.

L'ossidazione atmosferica dei composti è relativamente lenta, soprattutto a temperatura ambiente ed in assenza di umidità.

Con questo, si dispone ora di composti rameosi, i quali, oltre ad essere di facile preparazione, sono agevolmente manipolabili e conservabili.

I raggi X provocano passaggio alla forma rameica, per cui si presenta interessante lo studio dei nuovi composti, dal punto di vista del loro comportamento di fronte alle radiazioni di vario tipo.

Le particolarità del comportamento delle soluzioni solfammiche del rame, oltreché aprire una nuova importante strada preparativa, hanno consentito lo studio di vari classici problemi dell'elettrochimica del rame, finora non approfonditi, in quanto, nelle soluzioni, precedentemente disponibili per un siffatto studio, si verifica una predominanza troppo spinta dell'una o dell'altra forma di ossidazione. Il fatto che, invece, in soluzioni solfammiche, l'importanza delle due forme è dello stesso ordine di grandezza, consente una analisi (tuttora in corso e di cui sarà data ampia notizia) assai più agevole dei problemi:

α) di cinetica dei processi elettrolici, in condizioni di concorrenza tra le varie possibili reazioni;

β) di rendimento di corrente;

γ) degli aspetti morfologici dell'attacco anodico, in relazione anche alla formazione anodica del cosiddetto « polverino ».

A quest'ultimo riguardo, ricorderemo che, utilizzando elettrodi monocristallini a superficie orientata, è stato possibile mettere in evidenza una notevole anisotropia dei processi di attacco, e come, almeno in molte condizioni, il polverino debba ritenersi residuo di un attacco incompleto.