

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

si trova il centro di depressione, per mezzo di una perpendicolare condotta alla sinistra di questa direzione; il basso, alto e costante valore barometrico ci fa sapere se il centro si avvicina, si allontana o staziona; ed il senso della rotazione delle successive direzioni del vento ci permette di sapere da qual lato si trova situata la traiettoria del centro.

Concludendo, possiamo dire come la previsione delle piene dei fiumi in Sicilia apparisce molto probabile ad ottenersi usufruendo delle osservazioni pluviometriche. Ma è necessario che si impiantino delle stazioni pluviometriche in varie località del bacino del fiume e che si conoscano i rapporti tra la piena e le piogge.

Sopra quest'ultimo argomento ci proponiamo di ritornare quanto prima.

Chimica. — *Nuova determinazione del tellurio per via elettrolitica* (1). Nota di G. GALLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La determinazione quantitativa del tellurio per via elettrolitica, fu tentata da pochi. Le prime notizie in proposito si hanno in alcuni lavori di Schucht (2) e di Schicht (3) nel 1880, i quali dicono che il tellurio per azione della corrente, in soluzione acida o alcalina, si depone in principio, ma dopo qualche tempo si stacca e viene a galleggiare alla superficie, mentre all'anodo si formano dei depositi metallici.

Più tardi, nel 1900, Norris, Fay, Edgerly (4) trattando della preparazione del tellurio, fanno un piccolo accenno ad un tentativo di deposizione elettrolitica del tellurio in soluzione nitrica, cloridrica, e di tellurito alcalino. Gli autori dicono che per il tellurio furono applicati gli stessi metodi che si impiegano per la determinazione elettrolitica dell'antimonio, data la spiccata analogia del tellurio con questo elemento, ma che però il deposito è sempre amorfo, fioccoso, e non suscettibile quindi di determinazione quantitativa.

Il primo e l'unico finora che propose un metodo per la determinazione elettrolitica del tellurio, fu G. Pellini in una Memoria apparsa recentemente nella Gazzetta Chimica (5).

L'autore parte dall'anidride tellurosa, TeO_2 . la discioglie in HCl concentrato, e vi aggiunge quindi 100-120 cc. di una soluzione satura a freddo di bitartrato ammonico. Elettrolizza poi in capsula di Classen a superficie

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica applicata ai materiali da costruzione della R. scuola per gli ingegneri di Roma.

(2) Jahresbericht der Chemie. Ann. 1880, pp. 174 e 1143.

(3) Id. Id. p. 1144.

(4) Chemical News, 82, pag. 203 (1900).

(5) Gazz. Chim. ital., ann. XXXIV, part. I, fasc. II, pag. 128 (1904).

matta, con una densità normale di corrente 0,02-0,014 amp. alla temperatura di 55-65°. In tali condizioni si richiede il tempo di un'ora pel deposito in media di gr. 0,016 di tellurio. Lava quindi il deposito con acqua bollita e raffreddata in corrente CO₂.

Con questo metodo il Pellini ottenne buoni risultati, quando però la quantità di tellurio deposto non oltrepassi i 17 centigrammi circa, e quando s'interrompa l'elettrolisi non appena compiuta la deposizione. Però, soggiunge, sarebbe desiderabile, come si propone di studiare, che l'aderenza del deposito si potesse ottenere in condizioni più favorevoli.

Per uno studio che mi sono proposto di intraprendere sul tellurio, mi si presentò la necessità di impiegare questo mezzo di determinazione. Senza togliere per nulla il valore che spetta al metodo proposto dal Pellini, dovetti constatare però che non sempre l'operazione è di sicura riuscita; data poi la piccola quantità di tellurio, che, secondo le indicazioni del Pellini, si può deporre per restare nel campo di una determinazione quantitativa, il metodo stesso era insufficiente per il mio scopo.

È per questo quindi che io mi studiai di ricercarne un altro, il quale mi permettesse un affidamento più certo nel risultato finale, non solo, ma anche, e specialmente, la possibilità di poter determinare una quantità di tellurio maggiore.

Due erano le difficoltà che dai primi tentativi m'accorsi di dover superare: I. Il poter ottenere un deposito compatto ed aderente in modo da permetterne il lavaggio senza perdita alcuna; II. Impedire l'alterazione del deposito stesso.

È noto infatti come il tellurio di recente precipitato subisca una rapida alterazione in contatto dell'aria, alterazione che consiste essenzialmente in una ossidazione. Di questo io ho potuto convincermi, perchè spesso, raccogliendo nelle mie esperienze preliminari, il tellurio che si staccava durante l'elettrolisi o il lavaggio in un crogiuolo di Gook, la quantità totale di tellurio che si otteneva dall'aumento di peso della capsula e del crogiuolo era spesso superiore a quella calcolata.

Dopo parecchi tentativi infruttuosi, io credo di aver superato queste difficoltà operando nel seguente modo:

Il tellurio puro bidistillato nel vuoto, veniva pesato nella capsula di Classen a superficie matta. Si aggiungevano quindi 10 cc. di H₂SO₄ concentrato, e si riscaldava debolmente fino a scomparsa della colorazione rossa ed a formazione incipiente di fumi bianchi. Il tellurio, come è noto, si scioglie nell'H₂SO₄ concentrato provocando una bellissima colorazione rosso porpora, che scompare col riscaldamento, mentre si ha formazione di SO₂ e acido telluroso (H₂TeO₃) che per raffreddamento cristallizza (1). Si lasciava

(1) Metzner, Moissan, *Traité de Chimie Minérale*, tom. I, 1904, pag. 500.

raffreddare, e quindi si aggiungevano alla massa bianca, con precauzione in principio, alcuni centimetri cubici di acqua bollita e raffreddata in corrente di CO_2 ; quindi ancora 100-150 cc. di una soluzione di *pirofosfato di sodio*, o di potassio, al 10 %, fatta previamente bollire, e raffreddata in corrente di CO_2 . Si riscaldava quindi lentamente, agitando la massa bianca con un bastoncino di vetro fino a soluzione completa, e, raggiunta la temperatura di 60-62°, temperatura che doveva essere mantenuta costante per tutto il tempo dell'operazione, si incominciava l'elettrolisi, impiegando come anodo un filo di platino, avvolto a spirale, con una densità normale di corrente $\text{ND}_{100} = 0,025$ amp. e con una differenza di potenziale agli elettrodi di 1,8-2 volt. L'acqua che a mano a mano evaporava, veniva con un sistema qualunque automaticamente sostituita, con acqua (bollita e raffreddata in corrente di CO_2) che si faceva arrivare lungo il filo di Pt costituente l'anodo. In tal modo si concorreva a mantenere al disopra della capsula un'atmosfera costantemente inerte.

Una buona precauzione che io osservavo, era anche quella di aggiungere di tanto in tanto un po' della soluzione di pirofosfato, in modo che invece di permettere che i bordi del deposito rimanessero scoperti, procuravo che il volume del liquido nell'interno della capsula andasse lentamente ma progressivamente aumentando, raggiungendo in tal modo l'utile scopo che lo spessore dello strato di tellurio depositato andasse progressivamente e gradatamente decrescendo verso il limite suo superiore.

La fine dell'elettrolisi, veniva riconosciuta, come fece il Pellini (1), saggiando 1 o 2 cc. del liquido addizionato con qualche goccia di HCl e scaldato, con un po' di soluzione di SnCl_2 . Se anche dopo un minuto il liquido osservato per riflessione sopra un fondo bianco non presenta imbrunimento alcuno, l'elettrolisi è finita. La reazione col SnCl_2 è dovuta, come è noto, alla riduzione dell'acido telluroso, ed è così sensibile, che secondo il Fischer (2) permette il riconoscimento di una parte di tellurio in 600,000 parti di liquido.



ed è importante notare, che, dopo aggiunta di HCl, questa reazione non è ostacolata per niente dalla presenza del pirofosfato di Na.

Terminata l'elettrolisi, si lavava senza interrompere la corrente o con H_2O , come il solito, bollita e raffreddata in corrente di CO_2 , o meglio con soluzione di SO_2 . Si lavava ancora una volta dopo interruzione della corrente e decantazione del liquido della capsula, si ripeteva due volte il lavaggio con alcool

(1) Loc. cit.

(2) Gmelin-Krant, vol. II, par. II, pag. 936.

assoluto, si disseccava la capsula per 10 minuti a 100, quindi, dopo averla conservata per almeno due ore in essiccatore in cui si praticava il vuoto, si pesava.

La seguente tabella contiene i risultati delle determinazioni eseguite.

Le prime quattro esperienze furono fatte con densità di corrente troppo forti, e infatti i risultati non sono troppo soddisfacenti, perchè una piccola parte di tellurio qualche volta si staccò verso la fine dell'elettrolisi e durante il lavaggio; i risultati sono invece migliori nelle ultime cinque determinazioni, in cui adottai una densità di corrente minore, tanto che impiegando anche circa 40 centigrammi di tellurio, l'errore varia da un massimo di grammi 0,0006 a 0.

In queste condizioni infatti, si evita sempre anche il più piccolo distacco del deposito, sia durante l'elettrolisi, che durante il lavaggio. L'alterazione del tellurio è completamente evitata.

Numero	TELLURIO		Differenza in gr.	Densità di corrente per 100 cmq.	Temperatura	Durata in ore	Aspetto del deposito
	impiegato	trovato					
1	0.0651	0.0648	0.0003	0.045 amp.	60-62	2 1/2	nero-opaco
2	0.1881	0.1873	0.0008	0.04 "	"	6	grigio-nero
3	0.2011	0.2002	0.0009	" "	"	7 3/4	"
4	0.2088	0.2077	0.0011	0.05 "	"	5 1/2	grigio-opaco
5	0.2154	0.2154	0.0000	0.025 "	"	8 1/2	grigio-nero
6	0.2536	0.2535	0.0001	" "	"	10	"
7	0.3105	0.3100	0.0005	" "	"	13	"
8	0.3140	0.3138	0.0002	" "	"	13 1/2	"
9	0.4036	0.4030	0.0006	" "	"	17	"

Con questo metodo si possono deporre circa 25 mmgr. di tellurio in un'ora.

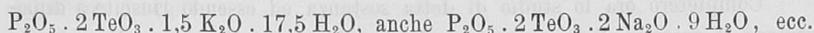
La capsula si pulisce dal deposito mediante trattamento con HNO₃ di media concentrazione.

Nei limiti delle esperienze da me eseguite, non è possibile stabilire la quantità massima di tellurio che può rimanere ben aderente; io sono arrivato a deporre in 17 ore gr. 0,4030 di tellurio, ma è prevedibile che, data la buona aderenza del deposito, aumentando convenientemente la durata dell'elettrolisi, se ne possa deporre una quantità ben più rilevante.

In qual modo agisca il pirofosfato di Na, purtroppo non è facile, per ora, rispondere, perchè non è facile spiegare razionalmente tutti i procedimenti analitici che vengono proposti nelle analisi elettrolitiche, ciò che fece dire giustamente al compianto prof. Cossa nel suo pregiato trattatino di

elettrochimica, come le opere di analisi elettrolitica si riducano finora ad essere una raccolta di ricette empiriche.

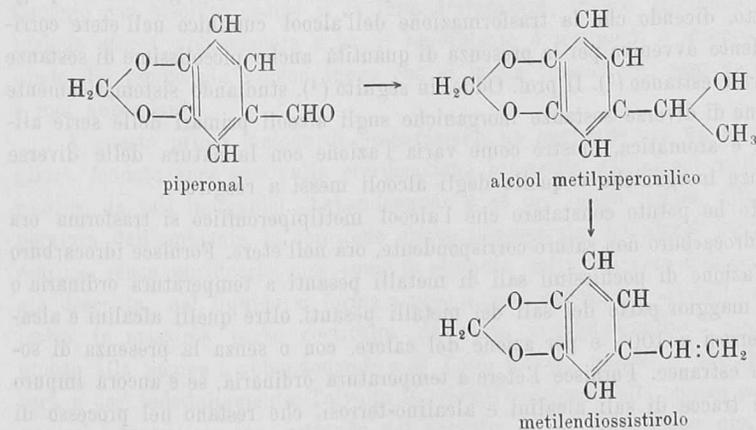
Secondo Weinland e Prause⁽¹⁾ l'acido tellurico si unisce coi fosfati, iodati, arseniati di sodio e di K per dare dei composti doppi, cristallizzati della forma per es.:



Non è improbabile che qualche cosa di simile avvenga fra l'acido telluroso ed il pirofosfato di Na, e che nella loro soluzione si determini la formazione di un ione complesso, o una reazione chimica locale, mediante cui il tellurio può venire separato allo stato metallico compatto.

Chimica. — *Sull'etere metilpiperonilico*⁽²⁾. Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ⁽³⁾.

Studiando la reazione fra aldeide piperonilica e iodometilato di magnesio⁽⁴⁾, intorno alla quale si avevano notizie incomplete e non concordi⁽⁵⁾, ebbi occasione di descrivere, oltre il prodotto immediato di essa reazione, che è l'alcool metilpiperonilico, l'idrocarburo non saturo — il piperoniletilene o metilendiossistirolo — che da esso facilmente deriva per disidratazione.



nonchè un polimero e altri derivati dell'idrocarburo stesso. Ottenni anche una

(¹) *Rerichte chem. Gesell.* 23-1015-1690 e *Zeits. f. anorg. chr.* 28-45-1901.

(²) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Cagliari.

(³) Presentata nella seduta del 4 giugno 1904.

(⁴) *Gazz. chim. ital.*, 34, I.

(⁵) *Bull. Soc. chim.*, 25, 275; *Annal. de Phys. et de Chim.*, 24, 477. Maggio 1904.