

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

Possiamo perciò concludere che tutti i chimici che si sono occupati della preparazione dei sali di Roussin sono giunti sempre ed unicamente ad ottenere sali della formola generale:



tipo che abbiamo visto costantemente formarsi anche con metodi e con condizioni di preparazione molto differenti.

Tale formola rappresenta per ora unicamente la composizione centesimale dei sali di Roussin; non è da escludersi che possa essa subire delle modificazioni, specialmente per quel che riguarda l'esistenza in essa di sette gruppi NO. La presenza dei gruppi NO nelle molecole dei nitrosolfuri è stata, come si è visto, ammessa generalmente da tutti i chimici a partire da Roussin, ma, come vedremo in seguito, trovasi ancora basata su prove del tutto superficiali ed insufficienti.

Abbiamo poi visto che tutti i nitrosolfuri (di Na, K, NH<sup>4</sup>, Rb, Cs, Tl<sup>1</sup>), anche se ottenuti per precipitazione e perciò pochissimo solubili (RbCs, T, I<sup>1</sup>), hanno generalmente nella loro composizione almeno una molecola di acqua. Si considera per ora quest'acqua come di cristallizzazione, ma niente può escludere che essa, con la sua presenza costante, non intervenga a far parte della costituzione dei nitrosolfuri, nè può essere un criterio per ammetterla come acqua di cristallizzazione il fatto che essa si allontana generalmente a 100°, quando già a 70°-80° i nitrosolfuri cominciano a decomporsi svolgendo prodotti nitrosi. Come d'altro lato non è improbabile che entri in giuoco nella costituzione dei nitrosolfuri, ad es., qualche altro atomo di ossigeno, la cui presenza non porterebbe che sbalzi inapprezzabili nelle percentuali di composti a così alto peso molecolare.

Tutto ciò non potrà essere chiarito che dallo studio della costituzione (e dalla determinazione della grandezza molecolare) di questi singolari composti, studio che, come vedremo, può affrontarsi per numerose vie sia di indole genetica che analitica. Di esso torneremo prossimamente ad occuparci, paghi per ora di aver potuto nettamente delimitare il materiale di studio per le nostre successive ricerche.

**Chimica.** — *Equivalento elettrochimico del Tellurio.* Nota di GINO GALLO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Il Tellurio da me impiegato nelle esperienze che ho descritto in una Nota precedente (1), era stato provveduto da Kahlbaum e fu sottoposto a purificazione per fusione con KCN puro, precipitazione dalla soluzione di questo con corrente d'aria, lavaggio, trasformazione in nitrato basico e TeO<sub>2</sub>,

(1) V. pag. 23.

e  $\text{TeO}_2$ , precipitazione dal Te con corrente di  $\text{SO}_2$  dalla soluzione cloridrica di lavaggio, essiccamento, fusione in atmosfera di H e infine distillazione ripetuta per tre volte nel vuoto.

Il Te si presenta allora cristallizzato in aghi, con lucentezza e splendore metallico, di colore simile a quello dell'Ag.

Ad imitazione del lavoro eseguito da Hittorf<sup>(1)</sup> sul Cr, e da Marino<sup>(2)</sup> sul Va, io credetti opportuno e necessario di ricercare prima con quale grado di combinazione il Te passi in soluzione nei diversi elettroliti, sotto l'influenza di una corrente esterna<sup>(3)</sup>. Allo scopo di stabilire quantitativamente il grado di ossidazione che si originava nella cellula elettrolitica in cui il Te funzionava da anodo in elettroliti in cui alla temperatura ordinaria esso si mostra indifferente, ricorsi presso a poco alla disposizione proposta da Hittorf<sup>(4)</sup>, inserendo nel circuito di 4 accumulatori la cellula a forma di un tubo a V con anodo di Te e catodo di Pt, due voltometri ad Ag, ed un reostato. Quando la corrente era passata per un tempo sufficiente, determinavo la perdita di peso dell'anodo, mentre d'altra parte pesava la quantità di Ag deposto. Nella maggior parte dei casi però la cellula si polarizzava, e la intensità di corrente andava diminuendo sempre più, fino a mantenersi costante ad un valore assai basso; talvolta, come nel caso dell' $\text{H}_2\text{SO}_4$ , il Te diventava completamente inattivo, e l'anodo stesso aumentava di peso. Ho potuto constatare che questa inattività era dovuta alla formazione di un ossido molto basso di Te, probabilmente  $\text{TeO}$ , che ne rivestiva la superficie, impedendo il passaggio della corrente, fatto presso a poco analogo a quello dell'Al, che impiegato come elettrodo in un voltmetro, non lascia passare la corrente alternata che quando funziona da catodo. Io potevo però con HCl bollente asportare lo strato di ossido formatosi, e riottenere la superficie lucente ed attiva del Te metallico. Nei casi quindi in cui si aveva formazione di ossido, per poter stabilire la perdita di peso dell'anodo corrispondentemente alla quantità di Ag deposta, pesavo una I volta l'anodo appena terminata l'elettrolisi, ed una II dopo trattamento con HCl, ritenendo quest'ultimo come il vero valore della perdita di peso. Quantunque questo metodo di determinazione possa sembrare poco esatto, la coincidenza fra i valori trovati e quelli calcolati è troppo evidente perchè possa essere casuale.

(1) Hittorf, Zeitschr. f. phys. Chem., XXV, 729.

(2) Marino, Zeitschr. f. anorg. Chem., 39-152.

(3) Una Nota preliminare su questa parte fu già da me pubblicata nei Rendiconti della Società chimica di Roma, nella seduta del 24 luglio u. s.

(4) Loc. cit.

Elettrolita	Durata in ore	Media Ag depositato	Variazione di peso dall'anodo I pes.	Variazione di peso dell'anodo dopo trattamento con HCl II pes. (°)	Calcolato (Te = 127.6)	
					Te 1/4	Te 1/6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\frac{N}{10}$ . . . . .	6	0.3485	+ 0.011	- 0.1100	- 0.1032	—
HCl N . . . . .	5 $\frac{3}{4}$	1 0110	- 0.2014	—	—	0.1993
KCl 10 % . . . . .	23	0.6011	- 0.0519	- 0.1231	—	0.1184
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 % . . . . .	6 $\frac{1}{2}$	0.4495	+ 0.006	- 0.1382	- 0.1327	—
KNO <sub>3</sub> 10 % . . . . .	6 $\frac{1}{2}$	0.8396	- 0.0106	- 0.1609	—	0.1654
NaOH 6 % . . . . .	5	1.3630	- 0.4075	—	- 0.4828	—
HCl (10 cc.) + pirofosf. di Na 10 % . . . . .	22	0.2616	- 0.0500	—	—	- 0.1515
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 cc.) + pirof. di Na 10 % . . . . .	22	0 1026	- 0.0247	- 0.0305	- 0.0303	—
NaOH (6 %) + pirof. di Na 10 % . . . . .	6 $\frac{1}{4}$	0.5248	- 0.1405	- 0.1468	- 0.1550	—
KCN 5 % . . . . .	3 $\frac{1}{2}$	0.4915	- 0.1213	- 0.1405	- 0.1452	—
HF 10 % . . . . .	7	1.4835	- 0.4328	—	- 0.4292	—
HF + pirof. di Na 10 % a 60° . . . . .	5	0.8763	- 0.2548	—	- 0.2591	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + pirof. di Na 10 % a 60° . . . . .	4 $\frac{1}{2}$	0.6986	- 0.0047	- 0.1987	- 0.1972	—

(°) In questa colonna la linea in bianco sta ad indicare che in quel caso l'anodo, in seguito a trattamento con HCl, non ha subito perdita alcuna.

Da questa tabella si deduce che per azione della corrente elettrica, il Te non passa mai in soluzione come ione bivalente, ma quasi sempre come ione tetravalente, e qualche volta anche come ione esavalente, ciò che dai rapporti voltametrici si è potuto stabilire in soluzione di HCl-KCl e KNO<sub>3</sub>. La forma più stabile di combinazione che dà quindi il Te è = TeX<sub>4</sub>.

La deposizione del Te al catodo in condizioni tali da rendere possibile una determinazione presenta delle difficoltà. Prima il Pellini (1) arrivò a deporre circa 17 centg., operando a caldo in presenza di HCl e bitartrato NH<sub>4</sub>. Successivamente io studiai di poter ottenere un deposito più abbondante ed in condizioni più favorevoli, ciò che ho potuto ottenere in presenza di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e pirofosfato di Na (2). In seguito a questa mia Nota il Pellini (3) si affrettava a pubblicare nel settembre scorso la seconda Nota, alla quale io accennai in principio di questo lavoro (V. nota, pag. 23). In essa il Pellini introduce delle opportune modificazioni al suo metodo primitivo, impiegando esso pure

(1) Gazz. chim. ital., XXXV, P. I, fasc. II, pag. 128.

(2) Gallo, Rendiconti della R. Accademia Lincei, vol. XIII, 1° sem., 1904, fasc. 12.

(3) Loc. cit.

l' $H_2SO_4$ , e conservando il bitartrato  $NH_4$ . Adotta poi la disposizione di Gook e Medway (1) del catodo rotante costituito da un bicchiere cilindrico di Pt, o superficie opaca, mosso da un motorino ad aria calda, ed elettrolizza alla temperatura di  $60^\circ$ . Riporta quindi tre determinazioni, in una delle quali arriva a deporre in tempo relativamente breve fino a gr. 1,12 di Te.

Ancora prima di questa nota io avevo osservato che anche il metodo da me proposto, in causa della presenza di  $H_2SO_4$ , non si poteva applicare impiegando un anodo di Te, perchè abbiamo veduto infatti nella determinazione della forma di combinazione, che con l' $H_2SO_4$  solo, o in presenza di pirofosfato di Na, l'anodo di Te si ricopre ben presto di uno strato inattivo che interrompe in breve tempo la corrente. Dall'esame della tabella a pag. 8, si deduce che ciò non avviene in presenza di HCl, NaOH ed HF; ma mentre coll'impiego dei primi due, non si può ottenere un deposito di Te aderente al catodo, coll'impiego del HF il deposito è invece di un'aderenza e di una compattezza tale da non lasciare nulla a desiderare, e la quantità che si può deporre, molto maggiore.

L'operazione, a differenza dei metodi proposti finora, si fa semplicemente alla temperatura ordinaria, essendo evitata in questo modo la sorveglianza continua che si rende necessaria nei metodi suddetti, per mantenere la temperatura costante a  $60^\circ$  e per sostituire l'acqua che evapora. Così l'operazione può continuare anche di notte.

Io operavo così: una quantità pesata di  $TeO_2$  pura, veniva disciolta in poco HF nella capsula di Classen a superficie opaca; si diluiva con  $H_2O$  distillata e si elettrolizzava alla temperatura ordinaria con una densità di corrente  $ND_{100} = 0,06 - 0,05$  A.

Quando, mediante la nota reazione con  $SuCl_2$ , si può escludere la presenza del Te, nella soluzione, si interrompe la corrente, si lava il precipitato con acqua bollita e raffreddata in corrente di  $CO_2$ , quindi con alcool si essicca a 100, si conserva per due ore circa nel vuoto, e quindi si pesa.

Numero	$TeO_2$ pesata gr.	Te = 127.6		Differenza gr.	Densità normale di corrente per 100 cmq.	Deviate in ore	Aspetto del deposito
		Calcolato gr.	Trovato gr.				
1	0.4624	0.3697	0.3694	- 0.0003	0.06-0.05	9	Grigio-nero opaco
2	0.7429	0.5940	0.5938	- 0.0002	"	15	" "
3	0.7995	0.6393	0.6390	- 0.0003	"	16	" "
4	0.9610	0.7671	0.7664	- 0.0007	"	19 $\frac{1}{4}$	" "
5	1.0043	0.8019	0.8025	- 0.0004	"	20 $\frac{1}{2}$	" "
6	1.9891	1.5903	1.5890	- 0.0013	"	40	" "

(1) Gook e Medway, Zeitscr. f. anorg. chem. 35-414.

Ma nessuno dei tre metodi proposti può adattarsi alla determinazione dell'equivalente elettrochimico, in quanto che la presenza dei singoli elettroliti necessari per ottenere il Te ben aderente implicano una causa di errore nella suddetta determinazione. Fra essi è preferibile certo il metodo all'HF perchè il più semplice e poi perchè il Te che funzioni come anodo in soluzione di HF, non si ossida affatto, ma conserva la sua superficie brillante e metallica fino a soluzione completa.

In seguito a numerose prove eseguite, io ho preferito di procedere nel seguente modo alla preparazione dell'elettrolita. Una certa quantità di  $\text{TeO}_2$  pura veniva disciolta entro capsula di Pt, in HF, e la soluzione veniva quindi evaporata ripetutamente a secco a bagnomaria, riprendendo ogni volta con acqua, allo scopo di eliminare l'eccesso di HF. Infine si riprendeva con un certo volume di acqua, ed il liquido lattiginoso che si ottiene per l'ossifluoruro che così si forma, si tratta agitando e riscaldando a goccia a goccia con HF fino a soluzione completa. La soluzione così ottenuta si sottoponeva una prima volta all'elettrolisi con anodo di Te, ottenendosi così un deposito di Te troppo basso, relativamente all'Ag, e ciò per la presenza dell'HF.

La soluzione che era stata sottoposta per una volta all'elettrolisi, veniva impiegata per 4 volte nel voltmetro a Te, per la determinazione dell'equivalente elettrochimico. È importante notare come per l'elettrolisi così del  $\text{TeF}_4$  anche escludendo la presenza dell'HF, il deposito di Te fosse aderente, compatto, lucente, molto simile a quello ottenuto per distillazione nel vuoto. Istituii in questo modo 3 serie di determinazioni sottoponendo, come si disse per ciascuna serie lo stesso elettrolita a 4 determinazioni successive. L'anodo di Te veniva preparato fondendo nel vuoto entro navicella di porcellana del Te in polvere, e il bastoncino così ottenuto veniva legato solidamente ad un grosso filo di Pt. Come catodo venne sempre impiegata la capsula di Classen a superficie matta; il lavaggio del precipitato venne fatto nel modo solito, e le pesate vennero ridotte al vuoto. Ogni determinazione, richiedeva due giorni; l'uno per il deposito del metallo, l'altro per lavaggi, essiccazione, conservazione nel vuoto e pesate. Tutti gli apparecchi erano diligentemente isolati dal tavolo del lavoro e i due voltmetri ad Ag e quello a Te erano riuniti in serie mediante fili aerei dal serrafilo di partenza a quello di arrivo della corrente dal quadro distributore. Nella I serie vennero disciolti 4 gr. di  $\text{TeO}_2$ , nella II 8, nella III 6. Naturalmente il tenore in  $\text{TeF}_4$  rimaneva entro certi limiti costante nelle soluzioni in seguito a ciascuna elettrolisi in quanto che l'anodo forniva quasi esattamente la stessa quantità di Te che veniva corrispondentemente deposta al catodo.

Serie	Numero	Durata in ore	Ag nel I voltam.	Ag nel II voltam.	Te deposto	Media dell'Ag corretto nel vuoto e per l'acqua madre	Te corretto nel vuoto	Equivalente del Te rispetto all'Ag = 107.93	Peso atomico del Te	Media
I Serie . .	1	8 1/2	0.7414	0.74115	0.2184	0.74117	0.218412	31.896	127.22	127.38
	2	8 3/4	1.03825	1.03820	0.3045	1.03801	0.304514	31.663	126.65	
	3	8	0.91725	0.91720	0.27255	0.91704	0.27256	32.077	128.30	
	4	9	1.0412	1.0417	0.3071	1.041101	0.307117	31.839	127.35	
II Serie . .	1	9 1/4	1.09095	1.0908	0.32195	1.09064	0.321952	31.857	127.42	127.64
	2	10	1.1630	1.1635	0.3458	1.16302	0.34582	32.04	128.16	
	3	9 1/4	0.96915	0.96885	0.28645	0.968903	0.28646	31.91	127.64	
	4	14	1.51925	1.5188	0.44765	1.518712	0.44767	31.82	127.28	
III Serie . .	1	9 1/2	0.90655	0.90695	0.26835	0.906561	0.26836	31.94	127.76	127.84
	2	9 3/4	0.9958	0.99565	0.29585	0.990511	0.29586	32.07	128.28	
	3	8 1/2	0.8661	0.8662	0.25655	0.86596	0.25656	31.97	127.90	
	4	9 1/4	1.1132	1.1129	0.3283	1.11282	0.328318	31.86	127.44	
Media = 127.61										

Dall'esame della tabella si deduce subito che i valori ottenuti concordano fra di loro più che non i valori che si possono ottenere coi comuni metodi analitici. Io credo quindi che, allorquando nella determinazione dell'equivalente elettrochimico ci possiamo mettere in condizioni tali da escludere con certezza qualunque causa di errore, ciò che può richiedere, come in questo caso, un lungo e laborioso periodo di preparazione, io credo che il metodo della determinazione del peso atomico, fondato sulla legge di Faraday, possa venire utilmente applicato.

Il valore da me ottenuto per il peso atomico del Te concorda ancora una volta in modo sorprendente colle ultime e più attendibili determinazioni che fissano il suo peso = 127,6. Per cui un'altra prova è venuta a confermare la sua esattezza, ed ad avvalorare d'altra parte la grave obbiezione che con tale elemento viene fatta alla classificazione del Mendeleiev. Ora io non voglio entrare in merito alla questione, mi accontento di avere con queste esperienze portato un debole contributo alla attendibilità che merita il numero 127,6 come vero peso atomico del Te, e ad esprimere col professore Piccini la speranza che metodi diversi e fra loro indipendenti finiscano per darci una tabella dei pesi atomici, tale che i diversi valori abbiano tutti presso a poco lo stesso grado elevato di probabilità.