

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

la monticellite, là ove si individualizzò l'augite a rappresentare il pirosseno. Sicchè considerando la relativa facilità colla quale, nello studio dei giacimenti, si rivelano le condizioni di formazione di molti minerali in questi grandi laboratori naturali rappresentati dai vulcani, si vede il profitto che si può trarre da un'estesa serie di osservazioni di questo genere.

Mineralogia. — *Nuove forme e nuovo tipo cristallino dell'anatasio della Binnenthal.* Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRÜWER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Equivalente elettrochimico del Tellurio* ⁽¹⁾ ⁽²⁾.
Nota di GINO GALLO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Fin da quando nel 1833 il Faraday ha scoperto la sua famosa legge sull'elettrolisi, essa ha trovato sempre la più rigorosa conferma nella pratica. Se non si tien conto dei primi tempi in cui essa fu messa in dubbio e combattuta addirittura dal Berzelius in causa della mancanza di un concetto chiaro sulla differenza esistente fra *quantità* di elettricità, ed *energia* elettrica, si può dire che ben poche leggi si dimostrarono sempre così rigorosamente esatte nel campo sperimentale.

Dal lavoro del Matteucci nel 1835 ⁽³⁾, di Renault nel 1867 ⁽⁴⁾ via via fino alle classiche esperienze di Lord Rayleigh e M. Sidewich ⁽⁵⁾ e di Kohlrausch ⁽⁶⁾ nella determinazione in misure assolute dell'equivalente elet-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola per gli Ingegneri di Roma. Novembre, 1904.

(2) Il dott. Pellini in una Nota apparsa recentemente in questi Rendiconti (vol. XIII, 2° sem. 1904, pag. 275), afferma di aver egli iniziato studi analoghi a questi, ancora nel tempo in cui io mi trovavo presso l'Istituto chimico di Padova. È vero infatti, che in quel tempo il sig. Pellini si occupava della determinazione del peso atomico del Tellurio impiegando il processo di ossidazione e di riduzione, ma quando io intrapresi qui in Roma il presente lavoro, non ero affatto a conoscenza che il sig. Pellini avesse incominciato a lavorare su un processo elettrolitico di determinazione del Tellurio stesso. Ciò non ostante io non credo con questo di avere invaso il suo campo, perchè dal contesto di questa Nota sarà facile di vedere, meglio forse che non dalla mia prima comunicazione sull'argomento, che lo scopo delle mie ricerche, quantunque istituite sullo stesso metallo, è molto diverso da quello che egli si prefigge.

(3) Matteucci, Ann. de chem. et phys., t. 58, II serie, 1835.

(4) Renault, Ann. de chem. et phys., t. XI, II serie, 1867.

(5) Lord Rayleigh e Sidewich, Philos. Trans., 175-458, 1884.

(6) Kohlrausch, Wied. Ann., 55-288, 1895.

trochimico dell'Ag, e dell'H, nei casi più svariati sia con elettroliti allo stato di fusione, che allo stato di soluzione, fu confermato che « la massa elettrica è sempre esattamente proporzionale alla massa degli ioni messi in libertà, e che questi, per masse elettriche uguali, stanno nel rapporto dei loro equivalenti chimici »⁽¹⁾. Le apparenti divergenze sono semplicemente causate da influenze perturbatrici, o da reazioni secondarie.

L'unità di elettricità, il Coulomb, isola da una soluzione di nitrato di Ag, secondo le esperienze di Kohlrausch e di Lord Rayleigh mmg. 1,1181 di Ag, e poichè il peso at. dell'Ag è = 107,938, si richiederanno $\frac{107,938}{0,0011181} = 96537$

Coulomb, perchè migri 1 gr. equivalente di argento. Per effetto della legge di Faraday, 96537 Coulomb esprimono quindi la quantità di elettricità che può essere trasportata da 1 gr. equivalente di qualsiasi ione. Reciprocamente 1 Coulomb per attraversare un elettrolita richiede $\frac{1}{96537} = 0,00001036$ gr.

equivalente di un ione qualunque. Moltiplicando quindi per questo numero il peso equivalente espresso in grammi di un ione qualunque, si ottiene la quantità di questo ione messo in libertà da 1 Ampère-secondo. I numeri così ottenuti, si chiamano *equivalenti elettrochimici*.

In tutti i trattati di elettrochimica viene riportata una tabella nella quale sono esposti i pesi atomici, i pesi equivalenti, e gli equivalenti elettrochimici degli elementi più importanti, *equivalenti elettrochimici calcolati* secondo il modo anzidetto. Ora è strano, che, per quanto io mi sappia, oltre agli equivalenti elettrochimici dell'Ag, dell'H e del Cu, non si sia finora tentato di determinare sperimentalmente anche gli equivalenti elettrochimici di altri elementi.

L'importanza che può avere la misura di tali equivalenti apparisce manifesta se si tien conto che in base alla loro esatta determinazione, si può arrivare al peso atomico dell'elemento corrispondente, o almeno decidere entro quali limiti esso possa aggirarsi.

La determinazione esatta di questi equivalenti elettrochimici presenta, è vero, delle grandi difficoltà, ed è appunto in queste che risiede forse la causa dell'abbandono (ingiusto abbandono però) in cui furono sinora lasciati; ma è logico d'altra parte ammettere, dal momento che tali difficoltà si sono potute superare per l'Ag, per l'H e pel Cu, che non sia esclusa la possibilità di eliminarle anche in altri casi. Queste difficoltà sono di vario genere e si possono riassumere nelle seguenti: I. Evitare le reazioni secondarie agli elettrodi e nell'interno dell'elettrolita. II. Evitare la decomposizione contemporanea di altri elettroliti. III. Determinare la forma di combinazione dell'elettrolita e quindi la valenza dell'elemento in questione. IV. Stabilire la densità di corrente e la temperatura più convenienti.

(¹) Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 1903.

Naturalmente la via più ovvia per arrivare allo scopo sarà quella di ricorrere alla disposizione di un voltmetro allo scopo di mantenere costante il numero di ioni nella soluzione, e di confrontare il peso di un dato elemento che viene decomposto da una determinata quantità di elettricità, col peso di un altro elemento deposto dalla stessa quantità di elettricità in un voltmetro campione.

Uno dei pesi atomici che fu, e che è più caldamente discusso, e che ha perciò solleticato la laboriosità di molti sperimentatori, è senza dubbio il peso atomico del *Tellurio*. Esso è stato determinato la prima volta da Berzelius nel 1813, che lo trovò uguale a 129,2. Più tardi nel 1835 lo stesso A. riprese le sue determinazioni e trovò per peso atomico 128,28. Nel 1857 Hauer (1) mediante la preparazione e l'analisi del bromuro doppio di Fe e K indica come peso atomico il numero 127,93. Nel 1879 il Wills (2) ottiene dei risultati assai variabili, Clarke (3), Meyer e Seubert hanno continuato lo studio di tale questione che fu ripresa più recentemente dal Brauner (4), Staudenmeyer (5), Metzner (6), Pellini (7), Steiner (8), Gutbier (9), Köthner (10) ed altri. Dalla precedente relazione apparisce quali numerose ricerche abbia eccitato la determinazione del peso atomico del Tellurio. L'interesse che spetta a queste ricerche è soprattutto teorico. Si sa infatti che nella classificazione del Mendeleiew, il Tellurio deve avere un peso atomico minore di quello dell'Iodio, fissato dai lavori classici dello Stass e da altri A. e dal Ladenburg (11) a 126,85. Orbene, ad eccezione delle misure di Clarke e di quelle di Meyer e Seubert, tutti gli altri osservatori hanno trovato dei valori superiori a 127.

Tutti questi comuni metodi analitici richiedono una lunga serie di operazioni chimiche e meccaniche (precipitazioni, filtrazioni, evaporazioni, cristallizzazioni, ecc.), che rendono i risultati delle analisi dipendenti troppo dalla abilità dell'operatore; la determinazione dell'equivalente elettrochimico invece, quando sia accuratamente eseguita, ha il grande vantaggio di presentare un numero molto minore di cause d'errore, in quanto che con esso per lo più i corpi che si vogliono determinare si possono ottenere *direttamente*, e non sotto forma di altre combinazioni.

(1) Hauer, Journ. prak. Chem., 79, 98, 1858.

(2) Wills, Ann. chem. pharm., Lieb., 202, 242, 1890.

(3) Clarke, Constant. of natur. Pr. V. Washington, 1882-83.

(4) Brauner, Berich. chem. Gesells 16, 3054, 1883; id. Journ. chem. Soc., 382, 1889, e id. Journ. chem. Soc., 67, 549, 1895.

(5) Staudenmeyer, Zeitr. f. anorg. Chem., 10, 189, 1845.

(6) Metzner, Compt. Rend., 126, 1716, 1898.

(7) Pellini, Berich. chem. Gesells., 34, 3807, e Gazz. chim. ital., XXXII, P. I, 1902.

(8) Steiner, Berich. chem. Gesells., 34, 570.

(9) Gutbier, Ann. chem. pharm. Lieb. 320, 52, 1904.

(10) Köthner, Liebigh's Ann. 319, 1, 58.

(11) Ladenburg, Berich., chem. Gesells. 35, 2275.

Io mi sono proposto di procedere con questo metodo alla determinazione del peso atomico del Tellurio.

Parte sperimentale.

Come voltmetro campione io ho impiegato un voltmetro di Ag nella modificazione proposta da Richard, Collins ed Heimrod (1).

L'anodo del voltmetro costituito da un bastoncino di Ag, della lunghezza di 5 cm. e dello spessore di 1 cm., viene introdotto in un piccolo cilindro, di porcellana porosa di Pukal. Il cilindretto viene sospeso per mezzo di due fili Pt ad un anello di vetro, e la soluzione nell'interno del cilindro viene mantenuta, mediante un sifone, ad un livello inferiore di quello del liquido esterno. L'elettrolita consta di una soluzione di Ag NO_3 al 10 % preparato di fresco. Sia l'Ag, che l' Ag NO_3 erano stati da me preparati allo stato di purezza. Terminata l'elettrolisi si lava un paio di volte con acqua pura, aspirando ogni volta con una pipetta; un terzo riempimento vi si lascia per una o due ore, ed un quarto per una notte. Al mattino si ripete ancora una volta il lavaggio con H_2O , si tratta due volte con alcool assoluto, si essicca in istufa a 160° , si lascia per due ore in essiccatore in cui si pratica il vuoto, e quindi si pesa. Le acque di lavaggio vengono tutte raccolte in crogiuolo di Gook e l'eventuale aumento di peso di questo viene aggiunto poi al peso dell'Ag deposto.

La bilancia impiegata era un'ottima bilancia Sartorius, a braccia corte, sensibile ad $\frac{1}{20}$ di mmg.

Mentre negli altri voltmetri comuni anche delle piccole differenze nella grandezza dell'anodo o del catodo determinano grandi differenze nei risultati, invece le più svariate modificazioni nel voltmetro a cella porosa non modificano i risultati, in quanto che le reazioni anodiche che costituiscono i più importanti fattori perturbatori vengono eliminate per il fatto che il liquido reso impuro dai prodotti secondari rimane chiuso nella cella.

Da esperienze eseguite poi dagli stessi autori, fu riscontrato che il deposito di Ag può trattenere sempre, nonostante i lavaggi, un po' d'acqua madre, la cui quantità raggiunge in media il valore di 0,018 %.

Io impiegai sempre due voltmetri ad Ag in serie; la media dei due precipitati veniva quindi sottoposta a due correzioni: la prima per ridurre la pesata al vuoto; la seconda per dedurre dal peso trovato il peso dell'acqua madre che viene trattenuta in proporzione del 0,018 %.

Come esperienza preliminare io volli verificare se l'equivalente elettrochimico del Cu, determinato colle necessarie precauzioni, corrisponda all'equivalente elettrochimico dell'Ag ottenuto nelle suddette condizioni, nelle pro-

(1) Richard, Collins ed Heimrod, *Zeitscr. f. phys. Chem.*, 32-321.

Numero	Durata in ore	Peso del Cu sulla lamina maggiore	Peso del Cu sulla lamina <	Ag nel I volt.	Ag nel II volt.	Cu corretto	Ag = media corretta nel vuoto e per l'acqua madre	Equi- valente del Cu'' Ag = 107.93	Peso atomico del C	Media
1	1.35'	0.21765	0.21795	0.73945	0.7396	0.21805	0.73937	31.83	63.66	63.58
2	2.5'	0.27015	0.27120	0.9207	0.9209	0.27153	0.92062	31.82	63.65	
3	1.25'	0.18976	0.18995	0.6459	0.6457	0.19001	0.64571	31.76	63.52	
4	2.55'	0.39545	0.39575	1.34595	1.34615	0.39585	1.34578	31.75	63.50	

Si vede dunque che il peso atomico del Cu così dedotto si avvicina assai a quello che fu determinato analiticamente e che fu trovato = 63.60.

Chimica. — *Sui sali di Roussin.* Nota di I. BELLUCCI e D. VENDITORI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Pochi argomenti della chimica minerale sono stati oggetto di così numerose ricerche come i nitrosolfuri di ferro, composti ai quali è tuttora legato il nome di Roussin che li scoprì nel 1858.

Sono tanti i metodi di preparazione finora adoperati per ottenere questi nitrosolfuri, tante le formole e le interpretazioni diverse date loro anche in Memorie recenti, che oggidì in quel campo regna una grande confusione specie per quel che riguarda l'incertezza circa i vari tipi di nitrosolfuri che esistono realmente.

L'intraprendere tuttavia, come noi abbiamo fatto, uno studio sulla costituzione dei sali di Roussin, per quanto il problema si mostri ben arduo a risolversi completamente, presentava e presenta, a parer nostro, una notevole importanza potendo da esso derivarne nuove conferme o nuove vedute sulla vera funzione che nella costituzione dei sali inorganici esercitano le molecole di biossido di azoto (NO). La presenza di queste molecole, finora singolarmente ristretta ad alcuni pochi composti complessi derivati dai tre omologhi ferro, rutenio ed osmio, trovasi infatti esplicita in massimo grado nei nitrosolfuri doppi di ferro, in alcuni dei quali suole ammettersi fino ad oggi l'esistenza di ben sette molecole di NO (es. $Fe^4(NO)^7S^3K$).

A rendere più difficili le nostre ricerche, oltre l'accennata complessità delle molecole dei nitrosolfuri, si aggiungeva d'altro lato la stabilità molto limitata di questi sali, i quali, anche nelle ordinarie condizioni, hanno grande tendenza a decomporsi, specie sotto l'influenza della luce. Ed è ciò che spiega in gran parte come lo studio della costituzione dei sali di Roussin non abbia fino ad oggi attirato che in modo del tutto superficiale l'attenzione dei chimici, tanto che può ben dirsi che a tale riguardo esiste una completa lacuna.