

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Elettrochimica. — *Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti* ⁽¹⁾. Nota di M. G. LEVI e M. VOGHERA, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

In una Nota precedente presentata alla R. Accademia dei Lincei nella seduta del 5 novembre 1905, ci siamo occupati della formazione elettrolitica dell'iposolfito sodico, partendo da soluzioni di solfito e di solfuro ed elettrolizzandole in condizioni diverse. Alla fine di quella stessa Nota noi accennavamo alla possibilità che oltre ad iposolfito si venisse a trovare nel nostro liquido anodico anche del tetratioato, e che la presenza di questo e la sua conseguente decomposizione con deposito di zolfo potesse condurci a calcoli sbagliati di rendimento in iposolfito, facendoci calcolare come derivante da iposolfito quello zolfo che in realtà derivava da tetratioato.

Accennavamo ancora però ad alcune valide ragioni, per le quali la formazione di tetratioato nei nostri casi era resa assai poco probabile. Prima di continuare ora il nostro studio sulla formazione elettrolitica dell'iposolfito, riportiamo i risultati di una serie di esperienze eseguite allo scopo di vedere se, in condizioni confrontabili con quelle delle nostre precedenti esperienze, e confrontabili tra loro, l'ossidazione dell'iposolfito a tetratioato fosse trascurabile di fronte a quella di solfito a solfato o a ditionato e di iposolfito pure a solfato: non era il caso nel nostro studio di riferirci alle esperienze di Thatcher già citate nel nostro precedente lavoro, essendo le nostre condizioni di esperienza molto diverse dalle sue.

Ossidazione elettrolitica del solfito sodico. — Si adoperò per questo scopo una cella senza diaframma contenente 400 cc. di una soluzione al 10% di solfito sodico (calcolato anidro) alcalina per carbonato sodico: gli elettrodi erano di platino liscio con superficie di 12 cm. q.; si adoperò un'intensità di corrente di 2 Amp., la temperatura sali gradatamente sino a 40°. L'elettrolisi venne continuata per 6 ore, ad ogni ora si prelevavano 5 cc. di soluzione, si portavano a 100 e di questa soluzione si titolavano 10 cc., previa acidificazione con acido acetico, con soluzione titolata di iodio; la diminuzione di titolo in iodio della soluzione elettrolizzata, ci rappresenta evidentemente la quantità di solfito che è sparita dalla soluzione trasformandosi in solfato o in ditionato. Come risulta dalla tabella seguente in 6, ore di elettrolisi il 90% del solfito esistente in soluzione venne trasformato: nell'ultima colonna della tabella è data, in per cento della quantità totale, la

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, finito nel febbraio 1906.

quantità di solfito trasformata in eguali intervalli di tempo di 1 ora. Diciamo trasformata e non ossidata, quantunque nelle nostre condizioni di elettrolisi paragonabili a quelle di A. Friessner già ripetutamente citate nel nostro precedente lavoro, non si possa parlare che di ossidazione poichè il solfito non viene affatto ridotto al catodo.

Tempo in minuti	Tensione agli elettrodi	Cc. di soluzione di iodio corrispondenti a 1 cc. di soluzione	Differenze	Ossidazione per ogni ora espressa in % della quantità primitiva.
0	5.5 volt	19.2		
60'	5.2	15.4	3.8	
120'	5.1	12.1	3.3	19.8
180'	5.8	9.1	3.0	17.1
240'	5.8	6.7	2.4	15.6
300'	5.7	4.3	2.4	12.5
360'	5.5	1.9	2.4	12.5
				<u>12.5</u>
				90.0

Ossidazione elettrolitica dell'iposolfito. — Per avere un elettrolisi di confronto con soluzione di iposolfito, le cose non erano così semplici come per il solfito; infatti, nel caso dell'iposolfito, oltrechè la velocità di trasformazione anodica, era anche importante a conoscersi l'eventuale quantità di tetrationato e di solfato che contemporaneamente potevano formarsi per ossidazione; quindi una complicazione per l'analisi, alla quale poi se ne aggiungeva subito un'altra per il fatto che l'iposolfito viene ridotto al catodo con formazione di idrogeno solforato e di solfito secondo l'equazione



ed i prodotti di questa reazione vanno ad influire sui risultati della titolazione con iodio. Per raggiungere ciononostante alla meglio il nostro scopo, operammo nel seguente modo: l'elettrolisi fu fatta con diaframma contenente il catodo immerso in soluzione di idrato sodico al 15%, all'anodo si pose soluzione di iposolfito mantenuta sempre alcalina per idrato sodico: in tal modo, nessun prodotto che possa reagire con lo iodio può passare dal catodo all'anodo. Si elettrolizzò con 2 Amp. e con gli stessi elettrodi delle esperienze precedenti.

A determinati intervalli di tempo si analizzavano delle porzioni di soluzione determinando da una parte il titolo in iodio, e dall'altra la quantità di zolfo precipitabile per aggiunta di acido cloridrico secondo il nostro solito metodo: i due numeri ci davano facilmente la quantità di iposolfito trasformata e quella eventuale di tetrationato. La soluzione di iposolfito adoperata conteneva il 4-2% di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Riportiamo nella tabella seguente i risultati ottenuti:

Tempo in minuti	Temperatura	Tensione agli elettrodi in Volta	Cc. di soluzione di iodio corrispond. a 1 cc. di soluz. anodica.	Zolfo calcolato per 100 cc. di soluzione anodica (1)	Zolfo trovato in 100 cc. di soluzione anodica.	Iposolfito presente in 100 cc. di soluzione anodica (2).	Ossidazione in % della quantità primitiva per ogni intervallo di tempo.
0	—	—	cc. 2	gr. 0.542	—	gr. 4.201	—
60'	26°	6.7	" 1.78	0.482	0.477	3.736	11.07 %
120'	33°	6.5	" 1.50	0.406	0.384	3.147	14.01
180'	36°	6.6	" 1.16	0.314	0.289	2.434	16.9
245'	34°	6.6	" 0.76	0.205	0.162 (?)	1.590	20.09
305'	34°	6.8	" 0.34	0.092	0.074	0.713	20.8
							82.87

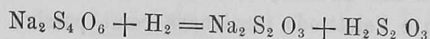
Dal confronto specialmente dei numeri contenuti nelle colonne V e VI, risulta subito il fatto seguente: la quantità di zolfo trovata è sempre inferiore alla quantità teorica che avrebbe dovuto dare l'iposolfito presente; in quasi tutte le determinazioni le differenze in meno sono così rilevanti da non essere nemmeno tollerabili in una comune determinazione analitica; questo è dovuto principalmente al fatto che le determinazioni venivano necessariamente eseguite su piccoli volumi di soluzione anodica (si riportavano poi col calcolo a 100 cc.), il che evidentemente veniva ad aumentare l'inevitabile errore in meno del nostro metodo d'analisi. Se si pensa però che, qualora fosse stato presente del tetrionato, si avrebbe dovuto trovare sempre più zolfo di quello corrispondente al solo iposolfito, si capisce subito come i nostri numeri sieno sempre dimostrativi e costituiscano una nuova prova dell'assenza di tetrionato nei prodotti anodici delle nostre elettrolisi. I risultati nostri confermano poi ancora quelli già citati di Thatcher (3) dai quali risulta come per la formazione di tetrionato dall'iposolfito, sieno necessari potenziali all'anodo piuttosto bassi e precisamente come il processo $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ si compia a potenziali compresi tra — 0,75 e — 0,95 Volt, mentre in tutte le nostre elettrolisi, data la forte intensità di corrente e la elevata tensione agli elettrodi, il potenziale anodico fu sempre necessariamente molto più elevato. Inoltre il fatto stesso che noi tenevamo sempre agitato il liquido anodico con idrogeno dovrebbe, sempre secondo i risultati di Thatcher, impedire assolutamente la formazione di tetrionato nel senso che quello eventuale che si

(1) Lo zolfo è calcolato supponendo che la soluzione anodica contenga soltanto iposolfito e precisamente quello che risulta dalla titolazione con iodio.

(2) L'iposolfito è calcolato come $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

(3) Zeitschr. f. phys. Chemie, 47, 1904, pag. 641.

fosse formato, si sarebbe anche immediatamente ridotto ad iposolfito secondo la reazione



e l'acido iposolforoso formatosi sarebbe stato neutralizzato dall'alcali sempre presente.

Da una parte, quindi, la facile e rapida ossidabilità del solfito, e dall'altra la quasi assoluta impossibilità di trasformazione dell'iposolfito a tetratoato nelle nostre condizioni di elettrolisi, convincevano sempre più che la formazione di tetratoato non poteva per nulla alterare le nostre conclusioni; continuammo quindi lo studio sistematico della nostra formazione elettrochimica di iposolfito in relazione ai diversi fattori che la possono influenzare.

Influenza del materiale costituente l'anodo. — Furono eseguite diverse elettrolisi con elettrodi di platino platinato, di nickel, di ferro, di piombo e di piombo perossidato per vedere se e quale influenza esercitasse sul rendimento in iposolfito il materiale anodico. Le elettrolisi vennero sempre eseguite con diaframma, con catodo di platino e con anodi di metalli diversi sempre della superficie di 12 cmq. La soluzione di solfuro veniva fatta con sale cristallizzato che non dava o quasi reazione di polisolfuro. Si tenne sempre una concentrazione di circa il 30 % di sale cristallizzato con 5 molecole d'H₂O; la soluzione anodica di solfito fu sempre al 17 % circa; la temperatura oscillò sempre intorno a 25°.

Riassumiamo nella tabella seguente i risultati ottenuti, facendoli seguire dalle necessarie osservazioni riguardanti le singole elettrolisi ed il risultato generale delle stesse.

Materiale costituente l'anodo . . .	Platino platinato	Nickel	Piombo	Piombo perossidato	Ferro
Durata dell'elettrolisi in ore (circa) . . .	6	8	8 1/2	7 1/2	6 1/2
Intensità di corrente in Ampères . . .	2	2	2	2	2
Densità anodica " per 1 dmq.	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6
Tensione agli elettrodi in Volta	5.7	7,9-5,9	6.9	—	6.6
Rame depositato gr.	14.6	19.33	20.01	18.43	15.32
Ampère-ora	12.3	16.3	16.9	15.5	13
Iposolfito trovato gr.	9.004	2.218	4.938	2.969	1.777
" teorico "	36.28	48.085	49.85	45.72	38.35
Rendimento per %	24.8	4.6	9.9	6.4	4.6

Per quanto riguarda l'anodo *platinato* non c'è niente da osservare, se non che durante tutta l'elettrolisi si osservò all'elettrodo un abbondante sviluppo d'ossigeno che lasciò prevedere un discreto rendimento in iposolfito,

come in realtà si ottenne. L'*anodo di nickel* prima di essere adoperato venne riscaldato ad una fiamma; all'inizio dell'elettrolisi si aveva all'anodo sviluppo d'ossigeno e l'elettrodo funzionava come passivo senza che tracce visibili del nickel passassero in soluzione; dopo un po' di tempo cominciò a formarsi del solfuro di nickel e la soluzione agli elettrodi si abbassò contemporaneamente da 7,9 Volt a 5,9 Volt. Per l'analisi, si separò per filtrazione il solfuro precipitato e nel filtrato si determinò lo zolfo nel solito modo: il precipitato di solfuro venne poi disciolto in acqua regia ed il nickel determinato come ossido risultò corrispondente e gr. 0,342.

Per l'*anodo di piombo* non si osservò alcun fatto speciale, sonochè dopo l'elettrolisi il piombo apparve ricoperto di uno strato scuro di perossido e forse in parte anche di solfuro.

L'*anodo di piombo perossidato* venne preparato elettrolizzando una soluzione diluita di acido solforico fra elettrodi di piombo che fungevano alternativamente da anodi e da catodi; si ottenne in questa maniera uno strato resistente e continuo di PbO_2 .

Dopo l'elettrolisi col solfito e solfuro, l'anodo appariva ricoperto di uno strato nero di solfuro di piombo. Per l'*anodo di ferro* si osservò, durante tutta l'elettrolisi, abbondante formazione di solfuro, finchè si dovette sospendere, essendo enormemente aumentata la resistenza della cella. Uno sguardo generale ai risultati ottenuti ci dice subito che la nostra reazione non può andare che con elettrodi di platino e che si ottengono migliori risultati col platino platinato che col platino liscio; in tutti gli altri casi in cui l'elettrodo viene attaccato, il rendimento è naturalmente minore, minimo per l'anodo di nickel e di ferro per i quali è massima la formazione del solfuro metallico.

Influenza della concentrazione in solfito. — Vennero eseguiti due elettrolisi usando come liquido anodico soluzioni di solfito meno concentrate delle precedenti e mantenendo sempre costante la solita concentrazione in solfuro: si elettrolizzò naturalmente sempre in modo che restasse presente un eccesso di solfito di cui ci si accorgeva all'atto del trattamento con HCl. Riportiamo i risultati ottenuti che non esigono ulteriori spiegazioni: il diminuire della quantità di solfito presente fa diminuire notevolmente il rendimento fino quasi ad annullarlo.

	I.	II.
Liquido anodico	350 cc. soluz. Na_2SO_3 al 8,5% + 20 cc. soluz. $NaOH$ al 40%	350 cc. soluz. Na_2SO_3 al 4,2% + 20 cc. soluz. $NaOH$ al 40%
Anodo	platino liscio	platino liscio
Durata dell'elettrolisi	ore 6	4
Intensità di corrente	2 Amp.	2 Amp.

	I.	II.
Densità anod. "	$\frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ dmq.}}$	$\frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ dmq.}}$
Tensione agli elettrodi .	7.4 — 6 Volt	7.3 — 6.3 Volt
Rame deposto	gr. 13.88	gr. 9.55
Ampère-ora	11.7	8
Iposolfito trovato . . .	gr. 3.09	traccie
" teorico	gr. 34.5	—
Rendimento	9 %	—

La I di queste elettrolisi in cui la concentrazione del solfito era la metà della solita, diede già un rendimento molto più basso; è da osservare però che in questo caso c'era più alcali presente del solito e questo, come vedremo, influenza notevolmente il rendimento: nella II elettrolisi invece eseguita in condizioni di alcalinità confrontabili con la I il rendimento in iposolfito divenne quasi nullo.

Notevole il fatto che in tutte due le elettrolisi l'aumentata quantità di alcali presente fu la probabile causa di una notevole formazione di solfuro sodico all'anodo, che si dovette sempre separare con carbonato di cadmio. Queste elettrolisi confermano anche in parte il dubbio espresso a proposito dell'elettrolisi IV nella nostra Nota precedente, che cioè il basso rendimento ottenuto allora fosse dovuto, oltrechè alla più bassa temperatura, anche alla minore concentrazione in solfito.

Influenza dell'alcali presente nel liquido anodico. — Il fatto che aumentando l'alcalinità del liquido anodico aumentava notevolmente la quantità di solfuro presente nello spazio anodico dopo l'elettrolisi, faceva presupporre che si compiesse in queste condizioni a preferenza una reazione tra lo zolfo-ione migrante e l'alcali, e che quindi la presenza di quest'ultimo anche in piccola quantità portasse ad una diminuzione di rendimento in iposolfito.

La supposizione venne confermata dall'esito delle elettrolisi che qui riportiamo e che furono eseguite con elettrodi di platino liscio in condizioni diverse di alcalinità: nelle due prime elettrolisi si aggiunsero alla soluzione di solfito quantità diverse di soluzione di idrato sodico, nella III non si aggiunse affatto soda, ma il liquido restò tuttavia sempre alcalino per l'eccesso di carbonato sodico presente nella soluzione di solfito.

	I.	II.	III.
Titolo della soluz. anod. prima dell'elettrolisi;			
1 cc. corrisponde a . .	2.54 cc di $\text{HCl} \frac{N}{1}$	3.21 cc.	1.9 cc.
Intensità di corr. . . .	2 Amp.	2 Amp.	2 Amp.

	I.	II.	III.
Densità anod. " . . .	$\frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ dmq.}}$	$\frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ dmq.}}$	$\frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ dmq.}}$
Tensione agli elettrodi	5.6 — 6.1 Volt	5.6 Volt	5.7 Volt
Durata	6 ore	6 ore	6 ore
Rame deposto	gr. 14.1	gr. 13.7	gr. 14.4
Ampère-ora	11.9	11.5	12.1
Iposolfito trovato . .	gr. 3.664	gr. 1.936	gr. 6.118
" teorico	gr. 35.1	gr. 33.92	gr. 35.69
Rendimento	10.4 %	5.7 %	17.1 %

Mentre nelle due prime elettrolisi si trovò una forte quantità di solfuro all'anodo, non se ne trovò affatto nella III; quest'ultima diede anche il rendimento massimo in confronto di tutte le elettrolisi precedenti nelle quali si aggiungeva sempre un po' d'alcali nel liquido anodico: evidentemente è lo zolfo-ione che può reagire con l'idrato sodico, mentre non reagisce col carbonato che rende alcalina la soluzione di solfito.

Fisica. — *Ricerche su un nuovo elemento presentante i caratteri radioattivi del torio.* Nota di G. A. BLANC, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

Al primo Congresso internazionale di Radiologia riunitosi a Liegi nel settembre scorso, venivano da me comunicati ⁽¹⁾ i risultati di ricerche proseguite per più di un anno allo scopo di determinare la natura delle sostanze radioattive contenute nei sedimenti formati dalle acque delle sorgenti termali di Echaillon e di Salins-Moutiers in Savoia, dei quali avevo avuto già campo di occuparmi in una precedente Nota ⁽²⁾.

Questi sedimenti presentavano a differenza di quelli sino allora studiati da vari fisici la particolarità di emettere un'emanazione simile a quella dei sali di torio e capace come quest'ultima di produrre un'attività indotta riducentesi a metà in circa undici ore, analogamente a ciò che si osserva nel caso dell'attività indotta del torio.

Nella suddetta Nota al Congresso di Liegi annunciavo di essere riuscito a separare dalla massa dei sedimenti stessi alcuni prodotti i quali pur pre-

⁽¹⁾ G. A. Blanc, *Sur la nature des substances radioactives contenues dans les sédiments d'Echaillon et de Salins-Moutiers.* Comptes-Rendus, 1^{er} Congrès intern. de Radiologie, Liège 1905.

⁽²⁾ Philosophical Magazine, gennaio 1905.