

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

Riporto qui i risultati ottenuti senz'altro:

Antrachinone. Tempo impiegato per cadere da 250 a 160 Volta:
337", 337", 336".

Naftolo. Idem:
225", 225".

Naftalina. Idem:
504", 526", 517".

Alizarina. Idem:
138", 135", 135".

Fluorene (presenta una viva fluorescenza roseo-violetta) idem:
124", 120", 120".

Ho voluto finalmente vedere l'influenza dell'impurità dell'Antracene sul suo effetto foto-elettrico; già dalle misure effettuate sulle tre prime qualità si può notare che l'effetto foto-elettrico, sebbene cresca colla purezza, non varia molto con essa; ad ogni modo ho voluto sperimentare anche sull'Antracene cosidetto *crudo* (della Fabbrica in Höchst $\frac{2}{3}$), che ha l'aspetto di una terra di colore verde-bruno. Sottoponendolo alle stesse condizioni degli altri corpi precedentemente studiati, ho trovato:

63", 65", 64".

Come si vede, l'effetto foto-elettrico è ancora molto sensibile; ad ogni modo di tutte le qualità sperimentate da me, presenta l'effetto nel massimo grado quella che dai suoi caratteri fisici risulta essere la più pura di tutte.

Meteorologia. — *La pioggia a Roma*. Nota del dott. FILIPPO EREDIA, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Mineralogia. — *Appunti di mineralogia sarda. Bournonite del Sarrabus*. Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

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

Influenza del polisolfuro nel liquido catodico. — In un'elettrolisi eseguita per incidenza durante il corso del nostro lavoro ci accorgemmo che avendo adoperato un solfuro piuttosto impuro per polisolfuro, la quantità di iposolfito formatasi era assai maggiore del solito, pur essendo rimaste identiche alle solite le condizioni d'esperienza: la cosa si presentava possibilissima per non dire probabilissima; basti pensare che mentre per soluzioni di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, finita nel febbraio 1906. V. pag. 322.

solfuro Na_2S un F di elettricità migra con 16 di zolfo per soluzioni di un polisolfuro per es. Na_2S_5 , dovrà logicamente migrare con 80 di zolfo, cioè con una quantità di zolfo 5 volte maggiore, e se lo zolfo-ione complesso può o tale quale, o scomponendosi successivamente in ioni più semplici, reagire tutto col solfito, si deve necessariamente arrivare ad un rendimento elettrolitico in iposolfito 5 volte maggiore. Il fatto si verifica realmente come risulta dalle due elettrolisi di cui più sotto riportiamo i risultati. L'esperienze furono eseguite usando come liquido catodico nel diaframma una soluzione di polisolfuro preparata sciogliendo a caldo lo zolfo in una soluzione concentrata di solfuro e come liquido anodico una soluzione alcalina di solfito sodico. Dopo l'elettrolisi si trovava all'anodo una piccola quantità di solfuro ed anche questa probabilmente dovuta alla presenza dell'alcali all'anodo; segno evidente questo che il polisolfuro non era venuto per nulla a contatto col solfito. In realtà se questo fosse successo, allora si avrebbe avute una formazione chimica di iposolfito per semplice reazione tra solfito e polisolfuro; questa reazione è assai più rapida di quella tra zolfo e solfito come noi stessi avemmo occasione di osservare.

Da un miscuglio di 20 cc. della nostra soluzione di polisolfuro e di 50 cc. della nostra soluzione di solfito ottenemmo a 18° in 18 ore (in recipiente chiuso) gr. 5,5 di iposolfito e da un miscuglio analogo tenuto per sole 5 ore a 58° , circa la stessa quantità.

Escludendo che nelle elettrolisi eseguite sia avvenuta mescolanza di liquidi, ne riportiamo ora i risultati:

	I.	II.
Durata ore	6	6
Intensità di corrente	2 Amp.	2 Amp.
Densità anod. "	<u>16.6 Amp.</u>	<u>16.6 Amp.</u>
	1 dmq.	1 dmq.
Temperatura	$18^\circ\text{-}38^\circ$	$20^\circ\text{-}37^\circ$
Tensione agli elettrodi	5.8 Volt	5.6 Volt
Rame devosto	gr. 13.8	gr. 14.4
Ampère-ora	11.6	12.1
Iposolfito trovato	gr. 20.584	gr. 27.217
" teorico	gr. 34.22	gr. 35.69
Rendimento	60 %	76 %

I rendimenti sono calcolati in base alla quantità teorica di iposolfito che è di gr. 2,95 di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ per Amp.-ora quando si parta dal solfuro Na_2S ; calcolati in tal modo essi risultano molto rilevanti; se però si pensa che in questa elettrolisi la quantità di zolfo migrante all'anodo per ogni Ampère-ora è molto maggiore, si capisce subito anche come realmente il rendimento sia assai minore al calcolato.

Se per es. si fosse sicuri che il nostro polisolfuro corrisponde completamente alla formola Na_2S_5 e se ammettiamo che per azione della corrente avvenga la scissione in 2Na e S_5'' e che questo solfo-ione complesso reagisca completamente col solfito, la quantità teorica di iposolfito per 1 Amp.-ora diventa $5 \times 2,95 = 14,75$ gr. e quindi il rendimento 5 volte minore di quelli sopra riportati, eguale cioè a circa il 15 % come in generale s'era sempre trovato. Parrebbe quindi che con la complessità del ione solfo aumenti bensì la quantità assoluta di iposolfito formato, ma non venga sensibilmente a variare il reale rendimento elettrochimico.

Ad un dato sicuro però non possiamo pervenire, perchè non sappiamo esattamente quale fosse il polisolfuro da cui si partiva, e non sappiamo neppure come esso si scinda sotto l'azione della corrente e come reagisca l'eventuale solfo-ione complesso.

Misure di potenziale anodico. — A complemento delle nostre ricerche sulla formazione elettrochimica dell'iposolfito, sarebbe stato utile determinare per quali valori di potenziale anodico la reazione $\text{S}'' + \text{SO}_3'' + 2\text{H}^+ = \text{S}_2\text{O}_3$ abbia preferibilmente luogo, e tale determinazione noi abbiamo tentato di fare adottando il solito dispositivo a compensazione con l'elettrometro capillare e misurando la forza elettromotrice dell'elemento

Anodo | soluzione anodica || soluzione $\text{KCl} \frac{\text{N}}{10}$ | elettrodo a calomelano.

L'elettrodo di riferimento era stato preparato con tutte le cure e finiva con la punta del sifone in un bicchierino contenente soluzione di $\text{KCl} \frac{\text{N}}{10}$, nello stesso bicchierino pescava, chiuso da un piccolo tampone di carta bibula, un altro sifone riempito di soluzione di KCl e pescante nello spazio anodico della nostra solita cella elettrolitica con l'imboccatura esattamente di fronte e vicinissima all'anodo; si sospese naturalmente l'agitazione con idrogeno. In tutte le elettrolisi che più sotto riportiamo, perchè servano se non altro di complemento alle altre, eseguiamo a determinati intervalli di tempo le misure di potenziale anodico con l'aiuto dell'elettrodo campione, giungendo specialmente per piccole intensità di corrente a curve regolarissime. Pur troppo però non ci riuscì in alcun modo dall'esame di esse di giungere a qualche conclusione possibile. Tentammo di metterci successivamente (vedi poi elettrolisi IV e V) nelle condizioni più favorevoli (anodo platinato - polisolfuro al catodo - piccola alcalinità per Na_2CO_3 all'anodo) e più sfavorevoli (anodo liscio - solfuro al catodo - molta NaOH all'anodo) per la formazione di iposolfito, senza trovare nei potenziali anodici differenze attribuibili alla nostra reazione. Abbiamo ancora tentato in esperienze che inutilmente riporteremo, di elettrolizzare per un po' di tempo con NaOH al catodo e solfito all'anodo sostituendo poi alla soda il solfuro, oppure con solfito all'anodo e al catodo sostituendo poi al solfito catodico, il solfuro ed in ge-

nerale cercando in modi diversi di provocare quasi improvvisamente la formazione di iposolfito, ma senza giungere mai a variazioni un po' regolari e costanti del potenziale anodico: evidentemente sono troppe e troppo complicate le reazioni che avvengono e che possono avvenire nello spazio anodico per permettere un'osservazione sicura: inoltre bisogna sempre tener conto che anche nelle migliori condizioni di rendimento in iposolfito, prepondera sempre su tutte le altre reali e possibili reazioni, l'ossidazione del solfito a solfato o a ditionato, ed è di queste reazioni che risente principalmente l'influenza il potenziale anodico.

In ogni modo riportiamo nelle seguenti tabelle le diverse elettrolisi eseguite, in qualcuna delle quali si ottennero dei discreti rendimenti in iposolfito e che servono a confermare e a completare i risultati finora ottenuti: aggiungiamo ancora le misure di forze elettromotrici unicamente come dati sperimentali, senza pretendere di ricavare da essi la conclusione che si sarebbe desiderata. Notiamo che sopra i valori delle forze elettromotrici è sempre indicata la combinazione misurata, facendo precedere l'elettrodo funzionante da anodo.

I) Elettrolisi con diaframma:

Liquido catodico	soluzione di solfuro
" anodico	soluzione di solfito alcalina per Na ₂ CO ₃
Anodo	platino platinato 3 × 4 cm.
Intensità	2 Ampère
Durata	5 ore
Rame deposto nel voltmetro . . .	gr. 11.17
Ampère-ora	9.4
Iposolfito trovato	gr. 7.086
" teorico	gr. 27.73
Rendimento	25.5 %

Tempo in minuti'	Tensione agli elettrodi in Volt	F. E. M. della pila	
		Anodo liq. anodico KCl $\frac{N}{10}$	elett. a calom.
10	6.5		1.223
25	6.1		1.193
40	5.9		1.122
55	5.7		1.057
70	5.5		1.022
85	5.5		1.013
110	5.5		1.009
123	5.5		0.892 (?)
145	5.5		0.945
175	5.5		0.949
205	5.5		0.982
235	5.5		0.988
265	5.5		1.013
295	5.3		0.994

II) Elettrolisi con diaframma. Condizioni analoghe a quelle dell'elettrolisi precedenti:

Intensità	0.5 Amp.
Durata	10 ore
Rame deposto	gr. 5.72
Ampère-ora	4.8
Iposolfito trovato	gr. 4.671
" teorico	gr. 12.68
Rendimento	33 %

Tempo	Tensione agli elettrodi	F. E. M. Anodo liq. anodico $\text{KCl} \frac{\text{N}}{10}$ elettrodo a calom.
15	3.2	0.194
40		0.238
55		0.252
80		0.260
105		0.288
135		0.250
175		0.304
195	costante	0.311
230		0.335
290		0.380
350		0.407
405		0.427
465		0.459
525		0.513
600		0.521

III) Elettrolisi con diaframma. Condizioni analoghe alle precedenti:

Intensità	0.15 Amp.
Durata	10 ore
Rame deposto	gr. 1.99
Ampère-ora	1.6
Iposolfito trovato	gr. 1.822
" teorico	gr. 4.72
Rendimento	37 %

Tempo	Tensione agli elettrodi	F. E. M. elettrodo $\frac{\text{N}}{10}$ liq. anodico anodo
5	2.1	0.166
20	2.1	0.166
40	2.2	0.166
70	2.2	0.166
90	2.2	0.166
120	2.2	0.166
150	2.2	0.166
180	2.25	0.173
240	2.30	0.181
300	2.3	0.190
360	2.3	0.194
420	2.3	0.203
480	2.3	0.210
540	2.3	0.215
600	2.3	0.223

IV) Elettrolisi con diaframma. Condizioni analoghe alle precedenti.

Liquido catodico soluzione di polisolfuro
 Intensità 0.15 Amp.
 Durata 10 ore
 Rame deposto gr. 2.08
 Ampère-ora 1.75
 Iposolfito trovato gr. 5.348
 Iposolfito teorico { per Na_2S gr. 5.16
 per Na_2S_5 gr. 25.80
 Rendimento (per Na_2S_5) 20 %

Tempo	Tensione agli elettrodi	F. E. M.	
		elettrodo $\frac{\text{N}}{10}$	liq. anodico
15	1.8	anodo	0.132
30	1.8		0.137
45	1.75		0.142
60	1.7		0.144
75	1.7		0.145
90	1.7		0.145
120	1.7		0.146
180	1.7		0.158
240	1.7		0.173
300	1.7		0.183
360	1.7		0.190
420	1.7		0.200
480	1.75		0.210
540	1.8		0.219
600	1.8		0.229

V) Elettrolisi con diaframma. Condizioni analoghe alle precedenti:

Liquido catodico soluzione di solfuro
 " anodico soluzione di solfito alcalina per
 aggiunta di Na OH ; 1 cc = 3.1



Anodo platino liscio
 Intensità 0.15 Amp.
 Durata 10 ore
 Rame deposto gr. 1.94
 Ampère-ora 1.63
 Iposolfito teorico gr. 4.8
 " trovato tracce

Tempo	Tensione agli elettrodi	F. E. M.
		Anodo liq. anodico elettrodo $\frac{N}{10}$
15	2.50	0.546
30	2.54	0.561
45	2.56	0.578
60	2.62	0.600
90	2.64	0.618
120	2.66	0.631
150	2.69	0.654
180	2.66	0.633?
240	2.70	0.675
300	2.72	0.686
375	2.73	0.702
435	2.74	0.709
480	2.72	0.712
540	2.72	0.705
600	2.72	0.700

Da questi risultati viene ora messa in evidenza l'influenza della densità anodica di corrente sul rendimento, un po' meglio che nelle nostre prime esperienze: con piccole intensità si favorisce la formazione di iposolfito. Si può obiettare che nell'elettrolisi con 0,15 Ampère si sarebbe anche in condizioni di formazione di tetrionato e quindi i rendimenti potrebbero risultare un po' superiori ai reali, dato il metodo d'analisi: ma in realtà se anche la reazione $2S_2O_3'' + 2\Theta = S_4O_6''$ può avere luogo, non devono essere che piccolissime le quantità di tetrionato che si formano per le ragioni che già esponemmo nella nostra precedente Nota, ed inoltre anche l'errore portato nell'analisi non potrebbe essere che minimo per il fatto che il tetrionato non è così facilmente scomponibile, come si trova detto in qualche luogo, nè in soluzione acida, nè in soluzione alcalina (1).

Concludendo, possiamo affermare che le condizioni più favorevoli perchè si compia il processo $SO_3'' + S'' + 2\Theta = S_2O_3''$ che è stato oggetto del nostro studio, sono le seguenti: anodo di platino platinato, piccola densità anodica di corrente, soluzione concentrata di solfito alcalina sempre, ma nel minimo grado possibile e per carbonato alcalino. La presenza di polisolfuro nello spazio catodico aumenta la quantità assoluta di iposolfito che si forma.

(1) La scomposizione avviene bensì, ma non così rapidamente come noi stessi avevamo asserito a pag. 10 della nostra precedente Nota.