

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCC.  
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Chimica. — *La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi* (1). Nota I di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Nei trattati di analisi chimica quantitativa per elettrolisi non è fatto cenno ad un metodo di determinazione del tellurio. La letteratura su questo argomento è assai scarsa. Soltanto è detto che il tellurio viene dalle soluzioni acide od alcaline molto più facilmente ridotto che il selenio (2).

Qualche cenno che più si avvicina al tentativo di una determinazione quantitativa si trova in lavori di Schucht (3) e di Schicht (4). Più tardi Schucht (5) dice che tanto il selenio come il tellurio vengono completamente e facilmente ridotti dalla corrente in soluzione acida od alcalina: però con l'impiego di una debole corrente il tellurio si deposita quasi sempre in modo che poi si stacca, e spesso vengono a nuotare nel liquido delle particelle di tellurio: con correnti intense il deposito è polverulento. Si formano inoltre dei depositi metallici all'anodo. Come avviene per l'arsenico e per l'antimonio, l'idrogeno che si separa al polo negativo si combina in parte col tellurio ridotto formando idrogeno tellurato, che rimane sciolto nel liquido, e, venendo in contatto per diffusione con l'ossigeno sviluppato all'anodo, vi forma un deposito polverulento di tellurio.

Più recentemente i signori Norris, Fay, Edgerly (6) a proposito di uno studio sulla preparazione del tellurio puro, fanno un piccolo accenno ad un tentativo di deposizione elettrolitica del tellurio. Esso venne depositato da soluzione nitrica, cloridrica e in soluzione di tellurito alcalino. Questi autori dicono che vennero applicati per il tellurio gli stessi metodi che si impiegano per l'antimonio, ma che in tutti i modi il deposito che si forma è amorfo fioccoso, cioè in condizioni sfavorevoli per una determinazione quantitativa (7).

Il tellurio è l'elemento più vicino nella serie elettrolitica all'antimonio, e le analogie spiccate con questo elemento facevano intravedere come ancora possibile la riuscita della sua determinazione malgrado i tentativi fatti dagli altri.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova.

(2) F. Peters, *Angewandte Elektrochemie*, Band II, pag. 120.

(3) Jahresbericht der Chemie, Anno 1880, pp. 174 e 1143.

(4) Jahresbericht der Chemie, Anno 1880, pag. 1144.

(5) Zeitschrift für analytische Chemie 22, pag. 495 (1883).

(6) Chemical News, vol. 82, pag. 203 (1900).

(7) Vedi anche Whitehead, Jour. Am. Chem. Soc. 17, 849.

Nelle assai numerose esperienze da me eseguite risultò che la condizione più sfavorevole era quella di avere un deposito tutto aderente per modo, che fosse possibile la lavatura del deposito senza alcuna perdita.

Io ritengo di essere riuscito nello scopo seguendo le norme che ora descriverò, benchè sia desiderabile, come mi propongo di studiare, che l'aderenza del deposito si possa ottenere in condizioni ancor più favorevoli.

La riduzione dell'anidride tellurosa in soluzione nitrica, cloridrica, solforica, si opera con facilità, ma il deposito che sul principio e per buona parte dell'elettrolisi si mantiene ben aderente, sulla fine si stacca in modo notevole. Non altrimenti avviene della elettrolisi dei telluriti alcalini. Anzi in questo caso, ed in presenza di una quantità un po' eccedente di base, si forma un po' di tellururo alcalino che poi viene scomposto dall'ossigeno che si svolge all'anodo ed il tellurio si deposita polverolento (1). Nella elettrolisi in soluzione di solfuro ammonico o sodico non si ha nessun risultato; il tellurio difficilmente si deposita al catodo aderente anche in principio, ma bensì polverolento. In generale venne osservato come le soluzioni acide si prestano all'elettrolisi meglio che le soluzioni alcaline.

I migliori risultati che io ho ottenuto furono dati dalla elettrolisi della soluzione dell'anidride tellurosa in acido cloridrico in presenza di sali organici, ossalato ammonico e specialmente in presenza di tartrato acido ammonico. L'azione del tartrato ammonico potrebbe essere in parte spiegata con la proprietà che il tellurio ha di formare composti analoghi al tartaro emetico, cioè tartrati doppi di K, Na, Li e di tellurite (2). Questo metodo venne impiegato da Classen e v. Reis (3) per la determinazione dell'antimonio. Il deposito di antimonio che si ottiene in tal modo è molto aderente: solo questo metodo non è molto pratico a causa della lunga durata dell'elettrolisi.

Una quantità pesata di anidride tellurosa pura (gr. 0,1-0,2) viene sciolta in cm<sup>3</sup>. 5 di acido cloridrico concentrato, poi si aggiungono circa 100-120 cm<sup>3</sup>. di soluzione satura a freddo di tartrato acido ammonico, e si versa il liquido nella capsula di Classen a superficie matta, aggiungendo acqua fino a raggiungere il volume totale di circa 160-170 cm<sup>3</sup>. Come anodo venne impiegato un filo di platino avvolto a spirale. Si elettrolizza con una densità di corrente  $ND_{100} = 0,02$  Ampère in principio dell'elettrolisi, che viene progressivamente ridotta a  $ND_{100} = 0,014$  quando l'elettrolisi è molto inoltrata. La differenza di potenziale agli elettrodi è di 1,85-2,2 Volt. La temperatura che ha una importanza notevole nella elettrolisi, deve stare

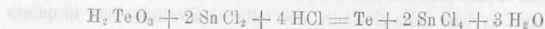
(1) Himly, Jahresbericht der Chemie 1877, pag. 213.

(2) Klein, Comptes rendus 102, 47 (1886), = Brauner, Monatsh. f. Chemie 1889, 434 = Becker, Liebig's Ann. 180, 262.

(3) Berichte 14, 1629 (1881).

entro i limiti di 55°-65°, mentre che il volume del liquido viene mantenuto costante per aggiunta successiva di acqua.

Il miglior metodo per riconoscere la fine della elettrolisi, è quello di saggiare il liquido (circa 2 cm.) addizionato di poche gocce di acido cloridrico e scaldato, con un po' di cloruro stannoso. Se dopo un po' di tempo ed osservando per riflessione sopra fondo bianco non si osserva nessuna colorazione bruna o solamente un piccolissimo imbrunimento, l'elettrolisi è finita. La reazione con cloruro stannoso



è assai sensibile (1 p. in 600000 secondo Fischer<sup>(1)</sup>): non è ostacolata dalla presenza del tartarato ammonico. Per prove istituite si lasciano svelare gr. 0,0001 di tellurio presente in tutto il contenuto della capsula.

È utilissimo, per la buona aderenza del deposito, non protrarre l'elettrolisi oltre il tempo strettamente necessario alla completa deposizione.

La lavatura deve essere fatta senza interrompere la corrente ed avendo massima cura che i bordi del deposito metallico non siano mai in contatto con l'ossigeno dell'aria. È noto infatti come il tellurio precipitato di fresco da soluzione cloridrica si ossidi con rapidità, per cui parte di esso passa di nuovo in soluzione sotto forma di tetracloruro. Ho osservato che quando si lava il deposito con acqua fredda, malgrado la corrente non sia interrotta, avviene gradatamente col prolungarsi del lavaggio una ossidazione rilevante, svelata da una reazione con  $\text{SnCl}_2$  fortissima nelle acque di lavaggio. Perciò i valori trovati sono inferiori al vero di qualche milligrammo.

Migliori risultati si ottengono quando la lavatura si faccia con acqua bollita e priva di aria: ma anche in questo caso è possibile riscontrare sempre una piccola reazione nelle acque di lavatura. A questo ultimo inconveniente si rimedia totalmente quando la lavatura sia fatta con acqua bollita e raffreddata in corrente di anidride carbonica.

Pocchia, interrotta la corrente, si decanta il liquido della capsula con precauzione, si lava il deposito una volta con alcool allungato poi un paio di volte con alcool assoluto. È in questa lavatura che si presenta l'unico pericolo di un tenuissimo distacco, quando non si abbia la cura di procedere con la massima delicatezza. Infine il deposito si secca in stufa a 100° per quindici minuti e poi si pesa.

Nella tabella qui riportata, le prime tre esperienze si riferiscono ad operazioni in cui la lavatura del deposito venne fatta con acqua semplicemente bollita: i risultati benchè sufficientemente concordanti, sono però affetti dalla causa di errore sopra citata. Le esperienze seguenti si riferiscono ad

(1) Gmelin-Krant, vol. II, parte II, pag. 936.

operazioni dove la lavatura venne fatta con acqua bollita e raffreddata in corrente di anidride carbonica.

Te = 127,6.

Te O <sub>2</sub> im- piegato gr.	Tellurio		Errore gr.	Densità di corrente per 100 qem.	Temperatura	Durata in ore	Aspetto del deposito
	calcolato gr.	trovato gr.					
0,1956	0,1563	0,1562	— 0,0001	0,014 — 0,012	62° — 69°	9 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	nero, opaco
0,1586	0,1268	0,1266	— 0,0002	0,014	55° — 63°	7 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	" " "
0,2206	0,1763	0,1754	— 0,0009	0,02 — 0,014	55° — 65°	9 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	" " "
0,1791	0,1431	0,1432	+ 0,0001	0,016 — 0,013	55° — 65°	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	" " "
0,2108	0,1685	0,1682	— 0,0003	0,02 — 0,014	60°	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	" " "
0,1306	0,1044	0,1044	= 0,0000	0,022 — 0,014	65° — 67°	7	" " "

La capsula viene pulita facilmente e completamente dal deposito mediante trattamento con acido nitrico di media concentrazione.

L'anodo non viene attaccato dal cloro che si svolge nella elettrolisi.

Se i valori sopra esposti della densità di corrente vengono aumentati in principio della elettrolisi, si può arrivare alcune volte a buone determinazioni, ma l'operazione non è sempre di sicura riuscita.

In una operazione vennero depositi da gr. 0,3392 di Te O<sub>2</sub>, gr. 0,2704 di tellurio ben aderente in 10 ore ( $ND_{100} = 0,03-0,02$ ) essendo Te cal. = 0,2711. È questa la quantità massima finora deposta, ed è prevedibile come si potrà arrivare ad un deposito maggiore, variando opportunamente le condizioni dell'esperienza.

Se invece della capsula a superficie matta si impiega quella a superficie lucente, non è possibile ottenere un deposito aderente con una quantità di tellurio superiore a gr. 0,05.

Come si vede dalla tabella, i risultati ottenuti sono assai buoni. Così che, per la sua esattezza questo metodo appare uno dei più indicati nell'analisi del tellurio dai composti RX.

E questo risultato non mi sembra privo di interesse, quando si consideri come la questione del vero peso atomico del tellurio, malgrado le recenti ricerche, abbia acquistato maggiore importanza. Metodi di analisi diversi uniti allo studio di svariati composti di cui si possa fare possibilmente l'analisi completa, saranno la miglior prova della fiducia che si dovrà prestare al valore di 127,6 costantemente ottenuto nelle determinazioni antiche e recenti del peso atomico del tellurio.