

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

Chimica. — *Contributo allo studio dell'isomorfismo fra il tellurio ed il selenio* (1). Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Le ricerche che vengono riportate in questa Nota si riferiscono ai tellurati e seleniati. La possibile constatazione di una relazione di isomorfismo fra essi avrebbe un valore decisivo per la questione trattata, in quanto che l'isomorfia verrebbe stabilita sulla forma limite e tipica del gruppo sesto del sistema periodico.

Gli studi finora eseguiti sui tellurati e seleniati non hanno condotto ad alcun risultato positivo (2). Ma nel riprendere in esame i lavori compiuti dagli altri sperimentatori, la mia attenzione è stata attratta specialmente sulle ricerche dei signori Norris e Kingman (3) riferentisi al tellurato e seleniato acido di rubidio.

Un ostacolo alla formazione di miscele isomorfe fra seleniati e tellurati dipende dal contenuto diverso in acqua di cristallizzazione. I tellurati, tanto acidi che neutri, cristallizzano tutti con acqua: nulla di preciso si può dire dei tellurati di ammonio e litio che non si sono ottenuti finora cristallini e non sono stati sufficientemente studiati. I seleniati cristallizzano invece in forma anidra, eccettuato quello di sodio che si presenta anche con dieci molecole di acqua come il solfato, senza che però vi corrisponda lo stesso idrato per il tellurato sodico (4). Il seleniato di litio cristallizza con una molecola di acqua.

Le recenti ricerche sembrano poi escludere la possibilità di ottenere tellurati anidri (5). Il tellurato anidro di potassio descritto da Handl e Van Lang (6) come completamente isomorfo col solfato e seleniato potassico, non è stato più ripreparato (7). Pur tuttavia non è escluso il caso che studiando completamente le curve di solubilità dei cristalli depositantisi dalle soluzioni miste di seleniati e tellurati a diverse temperature, si abbiano a raggiungere quelle condizioni di esistenza che permettono la deposizione di cristalli di miscela.

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

(2) Vedi la mia prima Nota sullo stesso argomento, a pag. 629.

(3) American chemical Journal. Vol. 26, pag. 318.

(4) Gutbier, Zeit. für anorg. Chemie, 31, 340; Funk, Ber. chem. Gesell., 33, 3696; Mylius, Ber. chem. Gesell., 34, 2208.

(5) Gutbier e Funk, loc. cit.

(6) Wiener Akad. Ber. 43 e 45.

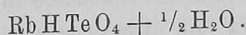
(7) Rammelsberg, Kristallogr. Chem., 1, 605, 1881; Retgers, Zeit. für phys. Chemie 8, pag. 70.

Anche la limitata solubilità in acqua dei tellurati in confronto dei seleniati che sono solubilissimi, se non può in senso assoluto essere un ostacolo alla formazione di cristalli misti, rende certamente più difficili le condizioni della loro formazione.

Perciò il tellurato acido di rubidio che cristallizza con sola mezza molecola di acqua e la perde facilmente, ed inoltre presenta su altri tellurati una discreta solubilità, è apparso come il sale più adatto ad uno studio di isomorfismo col corrispondente seleniato. Le stesse ragioni valgono anche per i corrispondenti sali di cesio (<sup>1</sup>).

*Tellurato acido di rubidio e seleniato acido di rubidio.*

Questi due sali vennero preparati e studiati per la prima volta da Norris e Kingman.



Il tellurato acido di rubidio si ottiene quando si mescolano le soluzioni acquose concentrate di due molecole di acido tellurico per una di carbonato di rubidio. A freddo non avviene quasi nessuna reazione, mentre che a bagno maria si ha abbondante sviluppo di anidride carbonica. Per evaporazione a caldo si deposita una polvere amorfa, per evaporazione lenta alla ordinaria temperatura si ottengono delle croste cristalline. La preparazione di questo sale in apparenza semplicissima, presenta invece non lievi difficoltà, ed è ben difficile ottenere un prodotto unico.

Il tellurato acido di rubidio cristallizza con mezza molecola di acqua ( $\text{Rb H Te O}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) che perde alla temperatura di 120° secondo Norris e Kingman. Le mie esperienze invece dimostrano come a 120° la diminuzione di peso corrisponde a più di mezza molecola di acqua ed avviene anche una decomposizione della molecola anidra. La mezza molecola di acqua viene eliminata, quando si faccia passare una corrente di aria asciutta alla temperatura ambiente sul sale idrato asciutto all'aria.

1° gr. 0,5135 di  $\text{Rb H Te O}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  perdettero di peso a 120° gr. 0,0425 e fornirono gr. 0,234 di tellurio.

(Calcolato per  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{gr. } 0,015$  )

( " " Te = gr. 0,2282 )

gr. 0,471 di sale secco a 120° diedero gr. 0,234 di tellurio.

(Calcolato per  $\text{Rb H Te O}_4 = \text{Te gr. } 0,2161$  — per  $\text{Rb}_2 \text{Te}_2 \text{O}_7 = \text{Te gr. } 0,2234$ )

2° gr. 0,597 di  $\text{Rb H Te O}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  perdettero di peso in corrente d'aria secca gr. 0,0192 e a 120° gr. 0,047 e fornirono gr. 0,2665 di Te.

(Calcolato per  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{gr. } 0,0187$ )

( " " Te = gr. 0,265 )

(<sup>1</sup>) Norris e Kingman, loc. cit

3° gr. 0,4485 di  $\text{RbHTeO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  perdettero di peso in corrente d'aria secca gr. 0,0145 ed a 100° gr. 0,04 e fornirono gr. 0,189 di Te.

(Calcolato per  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{gr. } 0,014$  )

( " " Te = gr. 0,1931)

Il sale si scioglie lentamente in acqua fredda e la sua solubilità è di circa il 4% a temperatura ordinaria: è un po' più solubile a caldo.

#### $\text{RbHSeO}_4$

Il seleniato acido di rubidio si ottiene facilmente per azione dell'acido selenico sul carbonato di rubidio.

Dalla soluzione acquosa si ha in cristalli grossi ma che si prestano malissimo a misure cristallografiche. I cristalli sono leggermente deliquescenti. 100 p. di acqua sciolgono 140 gr. di sale a 17,5°. Scaldati a 120° si mantengono lucenti e non perdono di peso.

Norris e Mommers mescolarono le soluzioni dei due sali in proporzioni equimolecolari e lasciarono cristallizzare spontaneamente. La prima crosta di cristalli formatasi era costituita quasi interamente da tellurato acido di rubidio e conteneva pochissimo selenio: la seconda crosta conteneva un po' più di selenio della prima. Conclusero senz'altro che non vi era isomorfismo fra i due sali.

Questa affermazione mi era parsa assai affrettata; due sole esperienze ad eguali condizioni di temperatura e con variazione di concentrazione assai piccola, non sono sufficienti a giustificare una conclusione così importante.

Si noti che calcolando in base ai dati delle loro analisi la percentuale di molecole di seleniato nei possibili cristalli misti, si ha:

gr. 0,3029 di miscela contengono gr. 0,0029 di Se

gr. 0,3327 " " gr. 0,0087 di Se

Da cui si calcola per i primi cristalli il 3,1% di molecole di seleniato, e per i secondi cristalli il 9%.

Queste quantità non mi sembrano trascurabili; aumenta il contenuto in selenio col concentrarsi della soluzione in seleniato e benchè i valori siano piccoli non sono però tali da essere trascurati. È noto infatti che diversi sali presentano fra loro relazioni di isomorfismo entro limiti assai ristretti. Guidato da queste considerazioni ho ripreso in esame i due composti ed espongo i risultati preliminari delle mie ricerche.

Le soluzioni acquose dei due sali quasi sature alla temperatura ordinaria vennero mescolate fra loro in diversi rapporti, poi evaporate a tempe-

ratura di circa 50-80° fino a che per raffreddamento avveniva deposizione di cristalli. Dopo qualche giorno i cristalli venivano raccolti, lavati con poca acqua, asciugati fra carta da filtro e poscia analizzati. Le soluzioni contenenti una forte percentuale di tellurato, depositarono una polvere di aspetto simile al composto tellurico: scaldati a 120° perdono di peso: l'analisi dimostra l'assoluta mancanza di selenio.

Le soluzioni contenenti invece percentuali di seleniato superiori all'equimolecolare depositarono tutte dei bellissimi cristalli; quelli studiati sono monoclini: scaldati per diverso tempo a 120° non perdonano affatto di peso e all'analisi dimostrano di contenere molto selenio.

Vennero analizzati anche dei cristalli unici. Sono dunque dei cristalli misti appartenenti al tipo del seleniato.

Cristalli di miscela del tipo del tellurato, nelle condizioni finora studiate non vennero osservati.

I risultati delle analisi sono i seguenti:

N.	Peso dei cristalli misti ( $\text{RbHTeO}_4 + \text{RbHSeO}_4$ )		Molecole % di $\text{RbHSeO}_4$ nei cristalli misti
1	gr. 0,615	diedero gr. 0,0895 di selenio	50.2
2	" 1,0615	" " 0,144	43.98
3	" 1,0175	" " 0,133	42.49
4	" 0,0755	" " 0,0125	52.76
5	" 0,263	" " 0,0375	46.03
6	" 0,4785	" " 0,068	45.09

Si osserva dunque una variabilità di rapporti entro i limiti di 42-53 % mol. di seleniato.

I risultati sono indubbiamente degni di attenzione: pur tuttavia io non voglio finora affermare che l'isomorfismo fra seleniati e tellurati esiste; poichè la composizione dei cristalli misti è limitata e perchè cristalli misti del tipo del tellurato non furono finora ottenuti.

Attendo ora allo studio della formazione e della solubilità dei cristalli misti a diverse temperature e pubblicherò tra poco i risultati completi delle mie ricerche.