

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Contributo allo studio dell'isomorfismo fra selenio e tellurio* (1). Nota dei dott.1 GIOVANNI PELLINI e GIOVANNI VIO, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Un altro punto controverso della questione dell'isomorfismo fra selenio e tellurio (2) è quella che riguarda i due elementi allo stato metallico cristallino.

Il selenio esiste in più modificazioni allotropiche, che secondo l'estesissimo studio del Saunders (3) sono:

1. Il selenio liquido che si distingue in tre varietà: selenio vetroso, selenio amorfo e selenio colloidale.

2. Il selenio cristallino rosso che si distingue in due varietà entrambe monocline (4).

3. Il selenio cristallino grigio o metallico appartenente al sistema esagonale. Alcuni autori (5) ammettono anche che esistano due varietà di cui una esagonale romboedrica, l'altra rombica, e che lo rassomiglia alla forma rombica dello zolfo.

Benchè il Saunders (6) neghi l'esistenza di queste due varietà, pure ne abbiamo una conferma nel fatto trovato dal Ringer (7) che i cristalli misti di selenio e zolfo della serie monoclina contenenti da 0-27 atomi per cento di selenio, formantesi dai miscugli fusi, si trasformano in cristalli misti rombici ad una temperatura compresa fra 95,5° e $\pm 75^\circ$, e che i cristalli misti (Se e S) ottenuti alla ordinaria temperatura e contenenti 0 — ± 10 atomi per cento di selenio appartengono alla serie rombica.

Sul tellurio abbiamo pure degli studi i quali ci dimostrano che esiste in diverse forme allotropiche (8):

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. Nasini.

(2) Vedi le due precedenti note di G. Pellini sullo stesso argomento. Questi Rendiconti, 1° sem., 1906, pag. 629 e 711.

(3) Journal of physical Chemistry, vol. IV, 423 (1900).

(4) Muthmann, Zeit. für Kryst., 17. 336.

(5) Fröbel, An. Ph. Chem. Pogg., 49. 590 (1840) e Fabre, Ann. Ch. Ph. (6), 10. 472 (1887).

(6) Loc. cit.

(7) Zeit. für anorg. Chemie, 32. 183 (1902).

(8) Moissan, *Traité de Chimie minérale*, I, pag. 502.

1. Tellurio cristallino. Appartiene al sistema esagonale: esiste secondo Beljankine (1) in diverse modificazioni.

2. Tellurio amorfo.

3. Tellurio colloidale.

Muthmann (2) ritiene che il tellurio cristallino e la modificazione metallica del selenio (esagonale) sono fra loro isomorfi per la notevole concordanza nei valori angolari dei cristalli, ed a conferma dell'isomorfismo dei due elementi cita l'analisi del Foullon (3) che trovò nel tellurio cristallino di Faczebaja il 5,8 % di selenio, e l'analisi di Dana e Wells (4) che trovarono nel tellurio grigio-nero dell'Honduras il 70,69 % di tellurio ed il 29,31 % di selenio. Questo minerale assai puro, e denominato « selentellurio » presenta la sfaldatura secondo il prisma a 60°, cosicchè verosimilmente appartiene al sistema esagonale. Il Muthmann (5) ritiene che il tellurio e selenio in natura si trovino come miscuglio isomorfo: così i cristalli di Faczebaja concordano nell'abito coi cristalli di selenio da lui osservati, e, come questi, si mostrano mancanti della base, che qualche volta si rinviene nei cristalli di tellurio.

A queste affermazioni del Muthmann il Retgers (6) muove una forte critica. In primo luogo egli fa osservare che notoriamente quasi tutti gli elementi cristallizzano regolari od esagonali, e si riscontrano spesso le forme di romboedro prossime al cubo, ossia del rapporto $1 : \sqrt{\frac{3}{2}}$; perciò non è lecito affermare che tellurio e selenio sono per la loro forma cristallina isomorfi, perchè lo dovrebbero pure essere con molti altri elementi, come: osmiridio, zinco, arsenico, antimonio e bismuto, che per una somma di carattere chimici e fisici non si possono ritenere isomorfi col tellurio. In secondo luogo egli afferma (7) che anche il rinvenimento in natura di cristalli di tellurio contenenti selenio non è una prova sufficiente di isomorfismo. I minerali contengono in generale delle inclusioni. L'analisi dei cristalli di Faczebaja dimostra come questi contengano, oltre al tellurio e selenio, anche il 12,4 % di pirite di ferro, e 1,1 % di quarzo. Perchè dunque si deve ritenere che silice e pirite siano mescolate meccanicamente, e solo tellurio e selenio formino miscuglio isomorfo? La ragione non varrebbe nel caso del minerale dell'Honduras, che si dimostrò purissimo all'analisi; pur tuttavia quando un minerale non è trasparente, come è il caso dei cristalli tellurio-selenio, è assai arrischiata

(1) Bulletin. Soc. Ch. 465 (1902).

(2) Loc. cit. pag. 356.

(3) Jahrb. Mineral, 1885, I, 371.

(4) Sill. Am. I. [3] 40. 78; Chem. Centr. 1890, 2, 264.

(5) Zeit. für phys. Chemie, 8. 396 (1890).

(6) Zeit. für phys. Chemie, 9. 400 (1891).

(7) Loc. cit., pag. 402.

l'affermazione che si tratti di un miscuglio meccanico o di un miscuglio isomorfo. L'unico saggio che può decidere della questione è la prova di corrosione con gli acidi, la quale dice che generalmente i minerali non trasparenti sono straordinariamente inomogenei. Che se si rinvenisse in natura dello zolfo trasparente, bruno, contenente tellurio, come si è rinvenuto dello zolfo trasparente bruno contenente selenio, si avrebbe una prova decisa dell'unione intima degli elementi come miscela isomorfa, e non come inclusione meccanica, e si avrebbe con ciò un esempio soddisfacente di miscuglio isomorfo fra tellurio e zolfo (1).

Infine il Retgers (2) a maggior sostegno della sua tesi ha dimostrato come lo zolfo e tellurio sciolti nel ioduro di metilene, cristallizzano separati sotto il campo del microscopio. La prova col selenio non si può fare a causa della colorazione scura di entrambi. Questa prova del Retgers non ha alcun valore, perchè tanto il Muthmann (3) come il Gutbier (4) hanno dimostrato che il tellurio si combina con lo iodio del ioduro di metilene.

Per ciò che riguarda la discussione fra il Muthmann ed il Retgers, noi riteniamo con quest'ultimo che la sola forma cristallina non è indizio sufficiente di isomorfia fra tellurio e selenio, data la tendenza degli elementi a cristallizzare nelle forme di maggior simmetria, cosicchè il riscontrarsi spesso di forme romboedriche e di romboedri prossimi al cubo è più una proprietà indipendente degli elementi, che non la conseguenza di analogie morfologiche.

Un buon appoggio a sostegno dell'isomorfismo lo avrebbe il Muthmann nei minerali di tellurio, ma senza altre prove, fra le quali quella rilevata dal Retgers, l'affermazione del Muthmann non ha valore probativo.

Le ricerche sperimentali riferite in questa Nota tendono appunto a stabilire se selenio e tellurio formano miscuglio isomorfo od isodimorfo, oppure danno luogo ad una combinazione chimica. Il metodo da noi scelto per questo scopo è quello di seguire l'andamento della curva di solidificazione dei due elementi, metodo che si è mostrato assai opportuno per mettere in evidenza le relazioni esistenti fra le miscele binarie in genere.

Un esempio assai bello noi l'abbiamo già nel lavoro del Ringer (5) sopra i cristalli misti di selenio e zolfo, che mette in evidenza tutte le diverse relazioni isomorfogene esistenti fra i due elementi e già riscontrate per altra via.

È inutile far osservare come la dimostrazione anche della più completa isomorfia degli elementi tellurio e selenio non avrebbe un valore molto grande, se non fosse appoggiata dalla isomorfia assai probabile nelle forme ossigenate:

(1) Retgers, *Zeit. für anorg. Chemie*, 12. 105.

(2) *Zeit. phys. Chemie*, 12. 593.

(3) *Zeit. anorg. Chemie*, 10. 218.

(4) *Zeit. anorg. Chemie*, 32. 42.

(5) *Zeit. anorg. Chemie*, 32. 183.

il selenio e lo zolfo che sono completamente isomorfi nelle forme ossigenate, non lo sono che in grado assai minore come elementi in causa della polimorfia: pur tuttavia in una questione così complessa come quella del tellurio, abbiamo ritenuto opportuno di mettere in evidenza qualsiasi relazione che contribuisca alla risoluzione dell'arduo problema.

PARTE SPERIMENTALE.

Il tellurio ed il selenio di cui ci siamo serviti nelle nostre determinazioni vennero purificati con tutta cura. Il tellurio puro del commercio venne trasformato in nitrato basico, da questo si ottenne il tellurio per precipitazione con anidride solforosa. Il precipitato ben lavato ed asciugato venne fuso in corrente d'idrogeno, e poi distillato tre volte nel vuoto.

Il selenio venne ricavato da dell'acido selenico preparato secondo il metodo di Thomsen⁽¹⁾, per trattamento con acido cloridrico e precipitazione con anidride solforosa. Il precipitato venne di nuovo sciolto in acido nitrico, ripresa la soluzione con acido cloridrico, concentrato e separato il selenio con anidride solforosa. Poi venne fuso in corrente di idrogeno e distillato tre volte nel vuoto.

L'apparecchio per determinare i punti di solidificazione dei vari miscugli, consisteva in una provetta in vetro poco fusibile, entro cui si metteva il miscuglio, avente nel centro il termometro, protetto dalla lega da una piccola guaina di vetro sottile: lo spazio fra la guaina ed il termometro era riempito da platino finamente diviso. La provetta era poi racchiusa in un'altra più vasta, per modo da costituire un bagno ad aria, ed il tutto era immerso in un vasto crogiuolo di ferro pieno di sabbia. L'irradiazione calorifica di tutto il sistema veniva protetta da un largo manicotto di terra refrattaria.

La quantità delle miscele metalliche adoperate era tale da coprire abbondantemente il bulbo del termometro. L'ossidazione dei metalli veniva impedita per mezzo di una lentissima corrente di anidride carbonica.

In principio abbiamo tentato di procedere alla determinazione dei punti di fusione: si riscaldava lentamente il crogiuolo di ferro, e si seguiva l'andamento del termometro immerso nella lega di pari passo all'andamento di un altro termometro immerso nel bagno di sabbia, per garantirci del regolare aumento della temperatura. Questo metodo però non ci ha portato ad alcun risultato: non abbiamo mai ottenuto alcun arresto di temperatura, o solo dei rallentamenti assai indecisi.

Invece buoni risultati ci vennero forniti dalla determinazione della temperatura di solidificazione. I vari miscugli vennero fusi nel bagno descritto,

(¹) Berichte chem. Gesell., 2. 598 (1869).

e tenuti due o tre ore a circa 100 gradi più in su del loro supposto punto iniziale di solidificazione; poi si lasciò diminuire la temperatura lentissimamente, mantenendo soltanto accesa sotto il bagno una piccola fiamma. Poichè il decrescimento di temperatura del bagno è sempre rimasto regolare e costante in tutte le determinazioni, le variazioni segnate dal termometro immerso nelle leghe corrispondono realmente a cambiamenti avvenuti nelle leghe stesse all'atto della solidificazione, e sono per le varie leghe esattamente confrontabili. Questo metodo non si presta che per leghe contenenti quantità atomiche di tellurio superiori al 20 %: queste leghe nella solidificazione assumono subito una forma cristallina decisa.

Invece per le leghe a tenore atomico di tellurio inferiore al 20 %, e per il selenio solo si adottò un altro metodo, poichè la massa rimane pastosa lungo tempo durante il raffreddamento, e non si hanno perciò indicazioni termometriche decise.

Il selenio o le leghe venivano fatte aderire in una certa quantità al bulbo del termometro: poi il termometro con la sostanza aderente veniva immerso in un bagno d'aria alla temperatura di 125 gradi per una giornata intera, per garanzia che la massa avesse assunto la struttura cristallina. Allora il termometro si immergeva in una provetta di vetro sottile, e questa in un bagno a temperatura costante, e di una ventina di gradi superiore al possibile punto finale di fusione delle leghe, e si leggeva il termometro notando il principio e la fine della fusione.

In tutte le determinazioni le letture termometriche venivano fatte ogni mezzo minuto.

Ci siamo serviti di un termometro che segna fino a 540°, in vetro di Jena, riempito di anidride carbonica, con scala divisa di cinque in cinque gradi, ma tale da permettere di determinare con sufficiente esattezza l'intervallo di un grado. La scala venne controllata determinando il punto 100°, il punto 218° (temperatura di ebollizione della naftalina), ed il punto 445° (temperatura di ebollizione dello zolfo). Inoltre, dopo ogni operazione veniva controllato il punto 100°.

I diversi miscugli venivano stabiliti con quantità esattamente pesate di tellurio e selenio in polvere; si mescolava ben bene e poi si fondeva: dopo la determinazione il miscuglio veniva di nuovo polverizzato e mescolato prima di procedere ad un'altra operazione. Dopo l'ultima determinazione la composizione della lega veniva controllata dall'analisi.

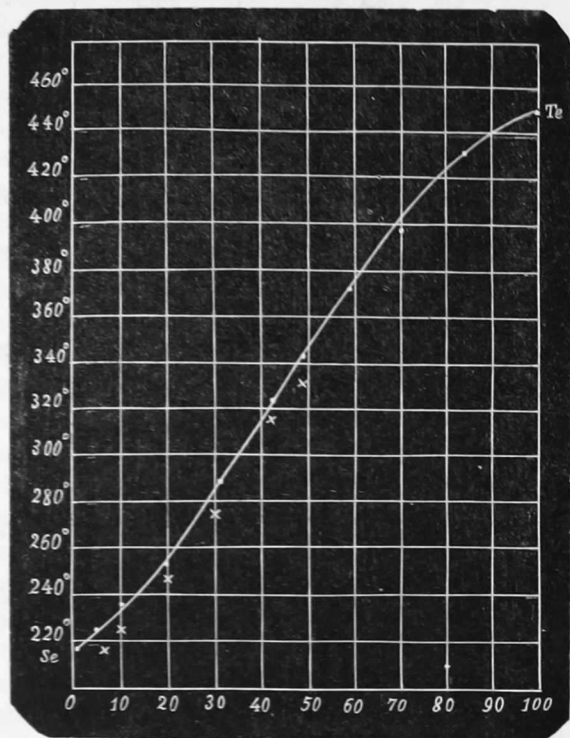
Nella seguente tabella sono raccolti i risultati:

Percentuali atomiche in tellurio nel miscuglio	Principio della fusione	Media	Fine della fusione	Media
0	217°	217°	219°	219°
5	1 ^a esp. 218,5°	219°	225,7°	225,4°
—	2 ^a " 218°		224,1°	
—	3 ^a " 220,5°		226,5°	
10	1 ^a " 225°	224°	238,4°	236,9°
—	2 ^a " 223,2°		237,2°	
—	3 ^a " 224°		235,0°	
	Fine della solidificazione	Media	Principio della solidificazione	Media
20	1 ^a esp. —	—	258,4°	255,7°
—	2 ^a " 247°	247°	253°	
30	1 ^a " 277°	277,2°	288°	287,2°
—	2 ^a " 277°		287°	
—	3 ^a " 280°		287°	
—	4 ^a " 275°		287°	
42	1 ^a " 316°?	316°?	323°	323°
—	2 ^a " —	—	323°	
49	1 ^a " —	—	353°?	343,4°
—	2 ^a " 331°?	331°?	343,7°	
—	3 ^a " —	—	343°	
60	1 ^a " —	—	372,3°	372,3°
—	2 ^a " —	—	372,2°	
70	1 ^a " —	—	397,5°	399°
—	2 ^a " —	—	399,5°	
—	3 ^a " —	—	400°	
84	1 ^a " —	—	432,5°	432,9°
—	2 ^a " —	—	434,9°	
—	3 ^a " —	—	431,9°	
—	4 ^a " —	—	432,5°	
100	—	—	450°	450°

Dai dati esposti nella tabella risulta come sia ben netto il principio della solidificazione, mentre non si hanno che pochi dati ed assai incerti per stabilire la fine della solidificazione. Si noti che tutti i miscugli metallici osservati, ma specialmente quelli ricchi in tellurio, hanno grandissima tendenza a presentare il fenomeno della sopraffusione, che non fu possibile impedire altro che in pochissimi casi. Generalmente l'andamento del termometro era regolare durante il raffreddamento della fase liquida, e poi il termometro

risaliva di uno o due gradi, rimaneva costante per circa due minuti, e poi tornava a discendere regolarmente. È certo che la tendenza alla sopraffusione è stato un ostacolo forte alla determinazione della temperatura finale di solidificazione.

Anche seguendo il fenomeno di raffreddamento della massa fusa immergendola in un bagno costante, e scegliendo opportunamente le temperature



del bagno, non si è avuto nessun criterio sicuro per stabilire i dati della fine della solidificazione. Rappresentando graficamente i risultati, si ottiene una curva la quale concorda col primo tipo di Roozeboom (¹).

Questa curva si scosta dal tipo ideale poichè è dapprima concava verso l'asse della x , e poi convessa.

I punti di solidificazione di tutti i miscugli giacciono fra i punti di solidificazione dei due componenti. L'analisi della parte di fondo e della parte superiore dei singoli miscugli solidificati, ci dimostrò che la parte di fondo è

(¹) Zeit. für phys. Chemie, 30. 385 (1899).

più ricca in tellurio, cioè del componente che ha la più alta temperatura di fusione, mentre che la superiore è più ricca in selenio, cioè di quel componente la cui aggiunta abbassa la temperatura di solidificazione.

Perciò le mescolanze fuse di selenio e tellurio si solidificano dando luogo ad una serie continua di cristalli misti della stessa specie.

La curva di solidificazione dimostra che il selenio ed il tellurio sono isomorfi, ed i cristalli di miscela come quelli dei componenti appartengono al tipo esagonale-romboedrico. È perciò assai probabile che i minerali di Faczebaja e dell'Honduras costituiscano dei miscugli isomorfi.

Fisiologia. — *L'azione dei gaz compressi sulla vita dei microorganismi e sui fermenti* (¹). Nota del dott. CARLO FOÀ, presentata dal Socio A. Mosso.

Secondo le esperienze di P. Bert, v. Schrötter, A. Mosso, l'ossigeno e l'acido carbonico compressi esercitano sul protoplasma vivente un'azione perturbatrice che si esplica tanto sull'organismo intero, quanto su parti di esso isolate. Paul Bert aveva notato che sottoponendo un cane all'azione dell'ossigeno compresso a parecchie atmosfere, esso moriva in preda a forti convulsioni, per un'azione del gaz compresso sui centri nervosi, mentre tutti i fenomeni ossidativi che sarebbe stato lecito prevedere aumentati, diminuivano invece. Diminuivano infatti il consumo di ossigeno, la produzione di acido carbonico e di urea, la distruzione del glucosio del sangue e la temperatura dell'animale.

L'ossigeno compresso, secondo le esperienze di P. Bert agisce funestamente sulle uova e sugli embrioni di rana, sulle crisalidi di mosca, sulla germinazione dei semi e sui germi della putrefazione. L'ossigeno non sarebbe capace di penetrare a fondo nei tessuti o nei liquidi, perciò la sua azione è tanto più intensa quanto minore è lo spessore e quanto maggiore è la superficie del tessuto su cui agisce. Perciò sottoponendo all'azione dell'ossigeno compresso un campione di sangue messo in tubo stretto e profondo, la putrefazione è bensì impedita, ma avviene poi non appena cessa l'azione del gaz. Essa invece non ha luogo neppure quando cessa l'azione del gas, se il sangue era posto in un matraccio a fondo largo e in uno strato sottile.

Tessuti animali freschi sottoposti all'azione dell'ossigeno compresso consumano maggiori quantità di ossigeno fino a che questo non sia compresso al di là di 3 atmosfere, ma la putrefazione per queste pressioni ha luogo ancora.

Se la pressione è maggiore la putrefazione è impedita e vengono aboliti il consumo di ossigeno e la produzione di acido carbonico da parte del tes-

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia di Torino, diretto dal prof. A. Mosso.