

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

I campioni del peso di 100 gr. ciascuno furono prelevati da una medesima verga; ad eccezione dei pezzi conati, gli altri furono limati e levigati a specchio, quindi lavati con benzina e con alcool, poi seccati a 80-90° e lasciati in essiccatore su cloruro di calcio. Le determinazioni furono fatte con la bilancia idrostatica, eseguendo una serie di pesate tutte nelle medesime condizioni. Quando si eseguirono le determinazioni col bronzo la temperatura dell'aria era di 15-16°, quella dell'acqua di 16-17°, e la pressione atmosferica di 758 mm.; quando si eseguirono le determinazioni con la lega d'argento la temperatura dell'aria era di 17-18°, quella dell'acqua di 18-19°, e la pressione atmosferica di 761 mm.

Appunto perchè la temperatura e la pressione rimasero quasi costanti, durante le sperienze, non ho creduto di dare i risultati a 0° e 760 mm. giacchè a me non interessano i valori assoluti del peso specifico, ma le variazioni dovute alle azioni meccaniche, e alla ricottura.

Dai valori sopra riportati apparisce manifesto che la laminazione dà luogo ad un considerevole aumento del peso specifico. Assai più interessante è però l'azione della ricottura che determina un aumento del peso specifico tanto per la lega semplicemente fusa, quanto per quella già lavorata. La ricottura dunque, mentre restituisce la primitiva malleabilità alle leghe già lavorate, non fa perdere la compattezza acquistata con la laminazione.

Maggior importanza avranno i risultati di determinazioni eseguite sopra intere serie di leghe. Il trattamento meccanico e la ricottura, seguite o non da tempera, avendo influenza diversa sui differenti costituenti delle leghe daranno origine a modificazioni delle curve, che rappresentano la variazione delle proprietà fisiche con la composizione, modificazioni che potranno mettere meglio in rilievo la presenza dei diversi costituenti.

Chimica. — Contributo allo studio dell'isomorfismo fra il tellurio e lo zolfo ⁽¹⁾. Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una comunicazione da me fatta al VI Congresso internazionale di Chimica applicata tenutosi in Roma nel 1906 ⁽²⁾, ho dimostrato che il tellurio ed il selenio devono ritenersi indubbiamente isomorfi fra loro, portando un contributo decisivo alla controversa questione, che fu oggetto di una serie di ricerche da parte specialmente del Retgers e del Muthmann. Ho dimostrato, mediante la curva di solubilità a 21° dei cristalli misti di bromotel-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova e comunicato nella Sez. X dell'VIII Congresso di chimica applicata, Londra 1909.

⁽²⁾ Vol. VI, Sez. X, pag. 125: vedi inoltre Gazz. Ch. italiana, 36, II, 455 (1906).

lururo di fenile e bromoseleniuro di fenile, che questi due composti sono fra loro isodimorfi; inoltre che il tellurato acido di rubidio ed il seleniato acido di rubidio si separano dalle soluzioni riunite contenenti percentuali di seleniato superiori all'equimolecolare in forma di cristalli misti del tipo del seleniato. In una comunicazione ulteriore ⁽¹⁾ ho dimostrato poi che anche il tellurio ed il selenio metallico si depositano dai miscugli dei due elementi fusi omogeneamente, in una serie ininterrotta di cristalli misti appartenenti al sistema esagonale, il che è una prova esauriente dell'isomorfismo dei due elementi.

Ma se le relazioni di isomorfismo fra il selenio e il tellurio possono oggi ritenersi stabilite in modo sicuro, manca invece qualunque esempio di relazione di isomorfismo fra lo zolfo ed il tellurio. Si noti che la forte differenza nei pesi atomici, contribuisce a rendere meno evidenti le analogie fra questi elementi. E così le possibili relazioni di isomorfismo saranno da aspettarsi meno spiccate, in accordo con i caratteri generali delle serie omologhe del sistema periodico.

Il Retgers ⁽²⁾ afferma che il tellurio non si mescola isodimorfo collo zolfo; e si basa sopra i seguenti fatti:

1. L'isomorfismo (o isodimorfismo) fra il tellurato e l'osmiato potassici.
2. La riscontrata mancanza di isomorfismo fra il tellurato potassico ed il solfato potassico.
3. La mancanza di miscibilità (nel ioduro di metilene) fra lo zolfo ed il tellurio, mentre lo zolfo ed il selenio si mescolano facilmente.
4. La tendenza alla formazione di numerosi composti chimici fra lo zolfo ed il tellurio, tendenza che non si riscontra fra lo zolfo ed il selenio.

Si aggiunga che il tellurio metallico venne trovato esclusivamente in cristalli del sistema esagonale-romboedrico ⁽³⁾.

Allo scopo di portare un contributo alla questione dell'isomorfismo dei due elementi, io riferisco qui, nelle sue linee principali, l'esteso studio eseguito sul sistema « zolfo-tellurio » dal punto di vista degli equilibri chimici eterogenei. Che un indirizzo in questo senso conduca a buoni risultati, è già stato dimostrato dal Ringer ⁽⁴⁾ per il sistema « zolfo-selenio » e da me per il sistema « selenio-tellurio ».

Già Berzelius e Klaproth fondendo insieme solfo e tellurio non ottennero composti fra questi due elementi. Notarono che, allo stato fuso, i due elementi si mescolano in tutte le proporzioni e che i miscugli ottenuti per fusione con piccola percentuale di tellurio rendono lo zolfo rosso, mentre che i miscugli ricchi in tellurio tendono al nero.

⁽¹⁾ Gazz. Ch. italiana, 36, II, 469 (1906).

⁽²⁾ Zeit. phys. Chemie, 12, 590 (1893).

⁽³⁾ Groth. Chemische Kristallographie, I Teil, pagg. 25 e 35.

⁽⁴⁾ Zeit. anorg. Chemie, 32, 183 (1902).

Per azione dell'idrogeno solforato sulle soluzioni di acido telluroso e acido tellurico si precipitano delle sostanze brune, che corrispondono rispettivamente alla composizione TeS_2 e TeS_3 , ma che si decompongono nei due elementi non solo per fusione, ma anche sotto l'azione del solfuro di carbonio a freddo.

Tali ricerche sono, nel loro complesso, confermate da tutti gli altri sperimentatori ⁽¹⁾. Per cui si può concludere che se l'esistenza del composto TeS_2 può, sotto certe condizioni, essere ritenuta per verosimile, per lo meno esso è instabilissimo anche alla temperatura ordinaria. Più problematica risulta l'esistenza del composto TeS_3 . Per fusione non si ottengono composti; anzi Mac Ivor ⁽²⁾ aggiunge sembrargli che l'affinità chimica fra questi elementi cessi ad una temperatura molto al di sotto di quella alla quale ogni miscela di essi può fondere, e che, in conseguenza di ciò, con tale sistema, non si possono formare composti definiti, cioè solfuri.

Degno di nota infine è l'esistenza di una varietà di solfo rosso del Giappone chiamata *selki-rin-seki* ed analizzata da Divers e Shimidzu ⁽³⁾:

S	Te	Se	As	Mo	Sostanze terrose	Somma
99,76	0,17	0,06	0,01	traccie	traccie	100

Si trova insieme allo zolfo giallo in parecchi giacimenti vulcanici del Giappone in massi cristallini semitrasparenti. Anche le varietà gialle contengono tracce di tellurio e di selenio. Tale tellurio è quello che fu assoggettato da Masumi Chikaskigé ⁽⁴⁾ alle determinazioni di peso atomico.

Curve di congelamento delle miscele di tellurio e zolfo.

Lo studio termico delle miscele di zolfo e tellurio venne eseguito studiando l'andamento delle curve di raffreddamento. La fusione fu compiuta in provette di vetro difficilmente fusibile, tutte di circa uguale capacità e spessore delle pareti, immerse in un bagno di sabbia e protette da un forte irradiazione da un dispositivo opportuno. Un termo-elemento platino-platinorodio [spessore 0,2 mm. \times lunghezza 150 cm.] protetto da un sottile tubetto di quarzo trasparente, servì alla misura delle temperature con l'impiego di un galvanometro di Siemens e Halske a due scale di temperatura.

Poichè il peso specifico del tellurio è notevolmente diverso da quello dello zolfo, venne impiegato sempre lo stesso volume di miscela di 3 cm.³, tenendo poi conto della quantità in peso della miscela per il calcolo delle temperature eutectiche. Di ogni miscela vennero determinate parecchie curve

⁽¹⁾ Vedi per la letteratura Gutbier e Flury, Z. anorg. Chemie, 32, 273 (1902).

⁽²⁾ Chemical News, 87, 209 (1903).

⁽³⁾ Chemical News, 48, 204 (1883); Inoltre Jahres Bericht 1883, 1828.

⁽⁴⁾ Journal of the chemical Society, 69, 881 (1896).

di raffreddamento, proseguite molto al di sotto della temperatura eutectica. I valori medi delle determinazioni sono raccolti nella seguente tabella:

Percentuali atomiche tellurio	Principio della solidificazione	Temperature eutectiche	Tempi di cristallizzazione eutectica in secondi
100 (tellurio puro)	451°	—	—
98	441.5	(99.5)	—
95	435	—	—
90	431.5	103 (97.5)	90
80	420	105.5 (100.5)	163
70	409	(99.5)	187
60	397.5	108	219
50	387.5	109	257
40	368	110.5	298
30	347.5	110	343
25	349	107 (102)	383
20	321.5	106.5	414
10	298	108 (98)	536
5	212	107 (100)	701
2	163	107.5	797
1	—	110	868
0 (zolfo puro)	trimetrico 113.5	monoclinico 119	—

Osservazioni generali sulle curve di fusione:

1. Il principio della solidificazione è regolare in molti casi, in altri si ha una piccola soprafusione, in pochi questa soprafusione è assai marcata.
2. Per le miscele al 50, 25, 20, 10% atomi di tellurio si notano nei principi della solidificazione dei valori assai concordanti con l'andamento generale della solidificazione, ma anche dei valori spiccatamente anomali: essi sono presentati dalla stessa miscela alla prima fusione od in fusioni successive, quando le precedenti offrono valori normali, oppure in miscele a uguale concentrazione, ma di diversa preparazione. Si notano dei valori generalmente assai elevati fra i quali non è però possibile fare media; qualche rara volta valori notevolmente inferiori. Tuttavia tutte le curve di raffreddamento hanno forma normale fino alla temperatura eutectica, cioè tutte presentano un rallentamento ed un arresto eutectico. L'agitazione, la semina di germi ed il riscaldamento rapido o lento non sembrano aver gran peso sulle anomalie: soltanto se la massa non è notevolmente riscaldata sopra la temperatura di fusione completa, si hanno valori più regolari. Tali anomalie devono perciò verosimilmente trovare la loro spiegazione nelle anomalie proprie al polimorfismo dello zolfo e del tellurio e che disturbano anche la fusione delle miscele di selenio e zolfo, come ha già osservato il Ringer, il quale è ricorso per ciò a misure dilatometriche, che nel mio caso però non sono possibili, data la temperatura assai elevata alla quale si dovrebbe operare. Tut-

tavia, poichè in via generale non si può escludere la formazione anche di composti, così intendo sottoporre questa parte del diagramma di congelamento ad un più accurato esame.

3. Per le miscele al 98 e 95% di tellurio non è possibile osservare un arresto termometrico alla temperatura eutectica data la grande massa del tellurio in confronto a quella del zolfo. È però da notarsi che se la massa

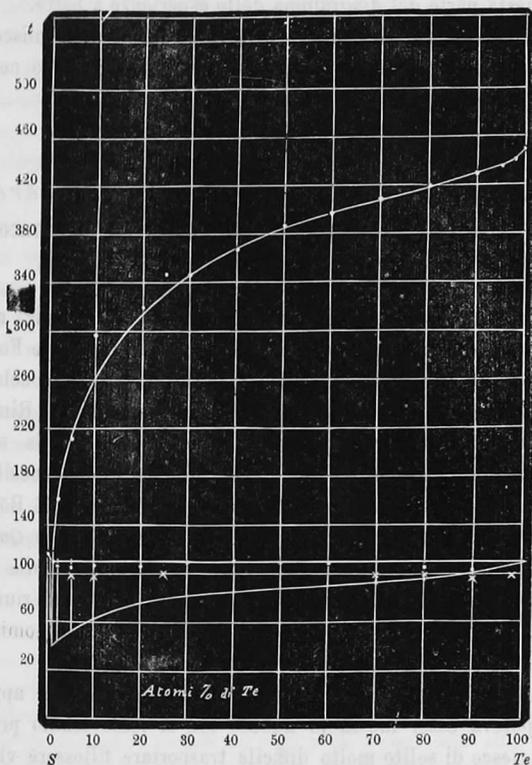


FIG. 1.

raffreddata viene di nuovo e opportunamente riscaldata a 120-130°, si osservano in mezzo al tellurio compatto delle piccole goccioline di zolfo fuso. Solo in un caso e per la miscela al 98%, si ebbe a 99.5° una piccolissima sopraffusione ed un piccolissimo arresto. Tutte le altre miscele fino alla concentrazione 1% forniscono arresti eutectici la maggior parte con sopraffusione, da cui ha origine la forma della curva rappresentante i tempi eutectici (1).

4. Nella tabella e nel diagramma relativo (fig. 1) sono riportate due temperature eutectiche; ciò è stato fatto in vista della probabile solidificazione

(1) Ruer. Metallographie, pag. 290 (1907).

delle varie miscele nella forma monoclina dello zolfo, che dà luogo a punti eutectici più elevati (caso normale) o della solidificazione della miscela nella forma trimetrica dello zolfo, per cui sono da osservarsi eutectici più bassi. Il diagramma dei tempi eutectici si riferisce ai valori più elevati.

5. Le miscele a composizione inferiore all'uno per cento atomico di tellurio non danno luogo a indicazioni termometriche nette. Perciò vennero eseguite per questa parte del diagramma delle esperienze a parte.

6. Dall'andamento delle curve di solidificazione delle miscele di tellurio e zolfo si conclude che questi due elementi non formano nessun composto fra loro.

Zoologia. — *Nuove osservazioni sulla Phylloxera quercus Boyer de Fonsc.* (1). Nota preliminare (2) di BIANCA BONFIGLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Nel dicembre passato, controllando i caratteri morfologici riferiti dal Börner per tener separata la *Phylloxera quercus* di Boyer de Fonscolombe dalla *Ph. florentina* di Targioni Tozzetti, ero giunta alla conclusione che tali caratteri non sembravano giustificare la separazione (3). Rimaneva da prendere in esame il criterio biologico, già ammesso per la separazione delle due specie dal Targioni Tozzetti e dal Lichtenstein, cancellato in seguito dal Del Guercio e da ultimo riesumato dal Börner. Il Börner, oltre a determinare di nuovo che in natura la *Ph. quercus* vive sulla *Quercus coccifera* e sulle querce del gruppo *robur*, la *Ph. florentina* sulla *Q. ilex* e sulle querce del gruppo *robur*, riferiva anche di non esser riuscito a far passare su *Q. ilex* gli individui pei quali egli limita la denominazione di *Ph. quercus*.

L'asserzione del non attecchimento sul nuovo ospite, in apparenza di gran valore, poteva esser messa in dubbio ove si fosse tenuto presente che praticamente riesce di solito molto difficile trasportare fillossere vive da una pianta ad un'altra, sia pure della stessa specie, in modo tale che possano poi attecchire bene; si poteva, cioè, pensare che l'esperimento fosse riuscito negativo, non perchè impossibile di per sè stesso, ma perchè fatto in condizioni sfavorevoli. Così al principio della primavera ho voluto vedere come si comportasse da noi su *Q. ilex* e su *Q. coccifera* la fillossera dal Börner distinta come *florentina*, da me identificata alla *Ph. quercus*.

(1) Dal Laboratorio di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.

(2) Sedicesima delle Note sui Fillosserini. Si veda la Nota del prof. Grassi pubblicata in questo stesso numero dei Rendiconti.

(3) Si veda la Nota (11ª della serie) pubblicata da Grassi e Foà: *Sulla classificazione delle fillossere*. Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, serie 5ª, 2º sem., fasc. 12º.