

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Chimica. — *L'isomorfismo dei solfati, seleniati e tellurati*⁽¹⁾.

Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una ricerca sull'isomorfismo del selenio e del tellurio da me eseguita fino dal 1906⁽²⁾ ho osservato che se due soluzioni, una di tellurato acido di rubidio, l'altra di seleniato acido di rubidio, vengono mescolate per modo che vi sia un forte eccesso di seleniato, si ottengono per evaporazione dei bellissimoi cristalli monoclini i quali dimostrano all'analisi di contenere tanto tellurio che selenio. Sono dei cristalli di miscela per quanto la variabilità dei rapporti non venne trovata, in quelle prime esperienze, molto forte. E poichè il tellurato acido di rubidio $\text{RbHTeO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ perde facilmente di peso per eliminazione di acqua, quando venga riscaldato a 120°, mentre che il seleniato RbHSeO_4 è anidro e non perde di peso a 120°, si deve ritenere che i cristalli misti da me ottenuti appartengono al tipo del seleniato, perchè a 120° non perdono di peso.

Il motivo che mi aveva spinto a tale studio era quello di riscontrare se i seleniati ed i tellurati potessero dare miscela isomorfa tra loro, fatto che fino ad allora era stato negato. Le ricerche che oggi rendo note hanno lo scopo di definire meglio i risultati sopra esposti, ciò che mi è stato possibile mediante la determinazione della solubilità dei cristalli ottenuti a 25° dalle miscele del tellurato e seleniato.

Seleniati e tellurati. — Nella Nota accennata ho fatto osservare come la preparazione del tellurato acido di rubidio che si fa mescolando le soluzioni acquose di acido tellurico con la quantità teorica di carbonato o di idrato di rubidio, non dia luogo alla deposizione di un prodotto unico ben definito; ma se si analizzano i diversi prodotti che si ottengono la loro composizione varia tra la formola del tellurato acido $\text{RbHTeO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ e quella del pirotellurato $\text{Rb}_2\text{Te}_2\text{O}_7$. Le soluzioni reagiscono alcaline. Per mescolare perciò in rapporti variabili il seleniato al tellurato io partivo da soluzioni miste di acido tellurico e selenico e poi aggiungevo una soluzione di idrato di rubidio (o carbonato) per modo da formare esattamente i seleniati e tellurati. Le soluzioni vennero evaporate a lieve calore fino alla deposizione di una piccola quantità di cristalli e poscia agitate in termostato alla temperatura costante di 25° per circa venti giorni in modo da stabilire un perfetto equilibrio fra la soluzione ed i cristalli di fondo. Dopo di che

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.

(²) Gazz. chim. italiana, XXXVI, b, 465 (1906).

venne prelevato per ogni soluzione un volume noto, ed i cristalli vennero separati dalla soluzione e lavati rapidamente tre o quattro volte con poca acqua per toglierli la soluzione madre. Tanto nei cristalli che nelle soluzioni venne determinato coi metodi noti il tellurio ed il selenio, e dalle loro quantità si risalì a quella del tellurato e seleniato presenti. Se le soluzioni contengono il seleniato in quantità maggiore di una molecola per una di tellurato reagiscono acide e si depositano dei cristalli ben definiti, lucenti, tutti dello stesso sistema cristallino (monoclini); scaldati a 120° in stufa ad aria non perdono di peso, dimostrando così di appartenere al tipo del seleniato: se le soluzioni sono più povere in seleniato reagiscono alcaline e il primo deposito che si ottiene è costituito da una polvere cristallina, opaca, che perde di peso a 120° e che all'analisi dimostra di non contenere selenio; è dunque costituita da solo tellurato.

I dati riportati in questa tabella si riferiscono alle soluzioni depositanti cristalli misti alla temperatura di 25°.

$t = 25^\circ$

Numero delle esperienze	1000 ccm. di soluzione contengono				Molecole % di seleniato nella soluzione $y = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$	Molecole % di seleniato nei cristalli di fondo x
	grammi		milligrammi molecole			
	RbHSeO ₄	RbHTeO ₄	RbHSeO ₄ C ₁	RbHTeO ₄ C ₂		
1	76.46	39.505	332.87	142.05	70.09	51.55
2	95.82	35.300	417.15	126.93	76.67	52.22
3	171.70	22.98	747.5	82.623	90.05	53.95
4	462.80	5.00	2014.8	17.98	99.12	56.33
5	859.30	3.40	3741.0	12.225	99.67	67.46

Solfati e tellurati. — Nessun dato esiste finora nella letteratura scientifica riguardo alla possibilità di isomorfismo tra solfati e tellurati. Tutte le ricerche eseguite sono rimaste infruttuose (1). Poiché le prove eseguite col seleniato acido di rubidio hanno dato buoni risultati io ho tentato anche di eseguire delle ricerche col solfato acido di rubidio con esito positivo, perchè dalle soluzioni di solfato e tellurato si depositano dei cristalli i quali contengono zolfo e tellurio ed appartengono al tipo MHRO.

Le esperienze vennero eseguite nell'identico modo di quelle sopra riferite. L'analisi venne eseguita riducendo con acido cloridrico il tellurato a tellurito, poi precipitando il tellurio col cloridrato d'idrazina, e determinando l'acido solforico nel liquido filtrato mediante cloruro di bario. Anche qui si osserva il fatto che le soluzioni miste le quali contengono meno di una

(1) Vedi le mie Note nella Gazz. chim. italiana. XXXVI, b, 457 e 465.

molecola di solfato per una di tellurato depositano esclusivamente il tellurato, mentre quelle più ricche in solfato danno un deposito di bellissimi cristalli appartenenti tutti alla stessa forma cristallina e che riscaldati a 120° non perdono di peso. Il fatto è posto in evidenza dalla prima esperienza della tabella qui riportata. I cristalli depositi sono una miscela evidente di tellurato acido di rubidio e di altri cristalli contenenti tellurato e solfato la soluzione da cui si depositarono contiene 51.41 mol. % di solfato.

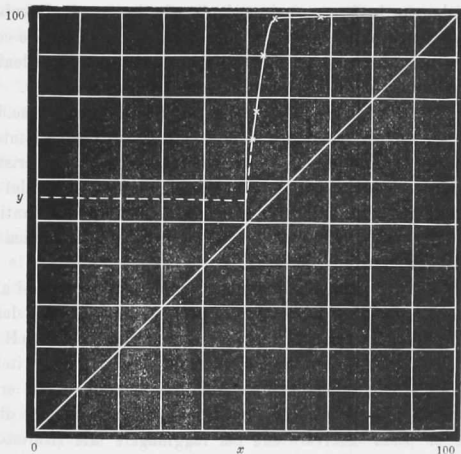


FIG. 1.

$t = 25^\circ$

Numero delle esperienze	1000 ccm. di soluzione contengono				Molecole % di solfato nella soluzione $y = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$	Molecole % di solfato nei cristalli di fondo x
	grammi		milligrammi molecole			
	RbHSO ₄	RbHTeO ₄	RbHSO ₄ C ₁	RbHTeO ₄ C ₂		
1	26.675	38.403	146.1	138.1	51.41	47.91
2	32.117	31.58	175.92	113.55	60.77	50.33
3	42.917	26.764	235.07	96.24	70.95	50.74
4	59.074	20.182	323.57	72.57	81.68	50.99
5	498.25	0.02887	2729.1	0.1063	99.99	52.52

I risultati che si possono dedurre da queste esperienze sono:

1°. Il seleniato ed il tellurato acido di rubidio formano indubbiamente cristalli misti appartenenti al tipo del seleniato. La miscibilità allo

stato solido riscontrata sperimentalmente varia da 51.55 a 67.46 molecole per 100 di miscela. Con soluzioni più ricche in seleniato di quella riferita al n. 5 si potranno ottenere cristalli a concentrazione maggiore di seleniato fino ad arrivare al seleniato puro. D'altra parte esiste un limite alla concentrazione in tellurato dei cristalli misti, perchè tutte le soluzioni contenenti all'incirca una quantità di tellurato maggiore di 50 molecole per cento, non depositano cristalli misti, ma si bene il puro tellurato. L'isoterma di solubilità ha dunque la forma corrispondente al tipo 5° di Bakuis Roozboom (1); soltanto che è possibile un solo ramo di curva, quello corrispondente ai cristalli del tipo del seleniato: l'altro, quello corrispondente ai cristalli del tipo tellurato coincide praticamente con l'asse delle y .

Non sono note finora misure cristallografiche sul seleniato acido di rubidio e sul tellurato per poter fare il confronto coi cristalli di miscela: nè ritengo sia facile poterle compiere perchè i sali puri hanno cristalli non molto netti. L'isoterma di solubilità ha tutte le caratteristiche dei sali isodimorfi. La prova chimica dell'isomorfismo dei seleniati e tellurati si può dunque ritenere come stabilita. Certo che la prova cristallografica avrebbe in questo caso una grande importanza.

2°. Più difficile risulta la interpretazione dei dati riferentisi alle prove di miscibilità dei solfati e tellurati. Se non esistessero i dati della esperienza n. 5 io riterrei senz'altro che si ottenga un sale doppio $RbHTeO_4 + RbHSO_4$, perchè la miscibilità allo stato solido potrebbe ritenersi costante, potendosi attribuire la piccola variabilità dei rapporti ad errori analitici. L'esperienza n. 5 però denota una tendenza alla formazione di cristalli misti, benchè si possa osservare che per raggiungere tale risultato occorra impiegare una soluzione contenente una quantità grandissima di solfato in confronto al tellurato: così pure una piccola prova di formazione di cristalli misti risiede nel fatto che crescendo progressivamente il contenuto in solfato nella soluzione, cresce lievemente, ma regolarmente, anche la percentuale nei cristalli: un errore analitico avrebbe probabilmente dato luogo a delle oscillazioni nei risultati.

Faccio inoltre osservare che la tendenza a dare miscela isomorfa diminuisca nelle serie omologhe del sistema periodico con l'aumentare delle differenze nei pesi atomici della serie considerata, come sarebbe appunto qui il caso degli elementi S, Se, Te.

Non esistono misure cristallografiche sul solfato acido di rubidio, quindi anche in questo caso manca la prova cristallografica. Nemmeno la prova chimica si può ritenere sufficientemente raggiunta: tuttavia è già notevole il fatto finora mai constatato della possibilità che solfato acido e tellurato acido di rubidio possano depositarsi in cristalli unici da soluzioni di miscela.

(1) Zeit. phys. Chemie, 8, 526 (1891).