

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *I tellururi di sodio* <sup>(1)</sup>. Nota di G. PELLINI e E. QUERCIGH, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il sodio forma con lo zolfo il selenio ed il tellurio una serie numerosa di solfuri, seleniuri e tellururi che appartengono al tipo  $\text{Na}_2 \text{R}_n$ , dove  $n$  raggiunge per lo zolfo, e per composti chimici ben definiti, il limite superiore di 5, mentre che nel selenio, secondo lo studio termico del Mathewson <sup>(2)</sup>, raggiunge il limite di 6. Le combinazioni del tellurio col sodio sono meno numerose, perchè il limite massimo finora trovato è soltanto 3.

Ciò risulta evidente dal seguente quadro:

$\text{Na}_2 \text{S}$	—	$\text{Na}_2 \text{S}_2$	$\text{Na}_2 \text{S}_3$	$\text{Na}_2 \text{S}_4$	$\text{Na}_2 \text{S}_5$	—
$\text{Na}_2 \text{Se}$	—	$\text{Na}_2 \text{Se}_2$	$\text{Na}_2 \text{Se}_3$	$\text{Na}_2 \text{Se}_4$	—	$\text{Na}_2 \text{Se}_6$
$\text{Na}_2 \text{Te}$ ( $\text{Na}_4 \text{Te}_3$ )	—	$\text{Na}_2 \text{Te}_3$	—	—	—	—

Il Davy <sup>(3)</sup> ha preparato il monotellururo di sodio  $\text{Na}_2 \text{Te}$  per unione diretta dei due elementi in una atmosfera di idrogeno. Berzelius lo preparò per azione dell'idrogeno tellurato sulla soluzione di idrato sodico. Le esperienze vennero ripetute da Ernyei <sup>(4)</sup>. Introducendo una corrente di idrogeno tellurato in una soluzione di soda caustica priva di ossigeno disciolto, si separa dalla soluzione una parte del tellururo come una massa fioccosa bianca. In contatto con l'aria la soluzione si arrossa e si deposita tellurio allo stato di aghi cristallini. Hugot <sup>(5)</sup> ha poi preparato i tellururi  $\text{Na}_2 \text{Te}$  e  $\text{Na}_2 \text{Te}_3$  facendo agire il tellurio sul sodio-ammonio in ammoniacca liquida. Il monotellururo è una massa bianca amorfa insolubile nell'ammoniaca liquida, solubile nell'acqua: il tritellururo si ottiene quando si fa agire una soluzione di sodio-ammonio in ammoniacca liquida con un eccesso di tellurio. Dapprima si ha una soluzione violetta che a  $-25^\circ$  diventa bruna e densa e per agitazione si rapprende in una massa cristallina che si fonde a  $-15^\circ$ . Per lenta evaporazione dell'ammoniaca a temperatura ordinaria rimane indietro il tellururo  $\text{Na}_2 \text{Te}_3$  allo stato cristallino: riassorbe sotto pressione il gas ammoniacca e ritorna a liquefarsi.

Recentemente Tibbals <sup>(6)</sup> ha compiuto uno studio sui tellururi fra i quali quello di sodio fondendo insieme i due elementi in vari rapporti in un cro-

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

<sup>(2)</sup> Mathewson, Jour. amer. chem. Soc. 29, 867 (1907).

<sup>(3)</sup> Davy., Gilb. Ann. 37, 48 (1811).

<sup>(4)</sup> Ernyei, Zeit. anorg. Chemie, 25, 313 (1900).

<sup>(5)</sup> Hugot, C. R. 129, 388 (1899).

<sup>(6)</sup> C. A. Tibbals jr., Jour. amer. chem. Soc., 31, 902 (1909).

giuolo di Rose attraversato da una corrente di idrogeno. Secondo questo autore i due elementi reagiscono a  $250^{\circ}$  con violenza esplosiva. Dalla loro unione nel rapporto  $\text{Na}:\text{Te}$  o con eccesso di sodio e dopo aver eliminato per forte riscaldamento l'eccesso del tellurio o del sodio, si ottiene un tellururo color bronzo passabilmente stabile all'aria asciutta, e che, sciolto in poca acqua fuori del contatto dell'aria, lascia depositare dei cristalli incolori, corrispondenti alla formola  $\text{Na}_2\text{Te} + n\text{H}_2\text{O}$ . Se invece si fonde insieme il sodio con un forte eccesso di tellurio, si ottiene una sostanza cristallina, di aspetto metallico, che si scioglie in acqua con color rosso e deposito di tellurio: dalla soluzione per evaporazione si ottiene il monotellururo. Il Tibbals ha pure osservato che in una soluzione di monotellururo il tellurio si scioglie formando dei politellururi: però la quantità di tellurio sciolta non sorpassa la proporzione che corrisponde alla formola  $\text{Na}_4\text{Te}_3$ . Il Tibbals crede all'esistenza di un tellururo  $\text{Na}_4\text{Te}_3$  che però non cristallizza come tale, ma si scinde per evaporazione della soluzione in  $\text{Na}_2\text{Te}$  e  $\text{Te}$ . La sua esistenza è quindi molto incerta.

Dato lo scarso numero di combinazioni del tellurio col sodio noi abbiamo voluto indagare se la tendenza alla formazione dei politellururi fosse diversa per questo elemento in confronto ai suoi due omologhi lo zolfo ed il selenio. Abbiamo scelto il metodo dell'analisi termica della serie completa di miscela dei due elementi, metodo che anche per il selenio ha condotto alla conoscenza di un numero di seleniuri maggiore di quelli ottenuti per altra via.

#### *Il sistema Te — Na.*

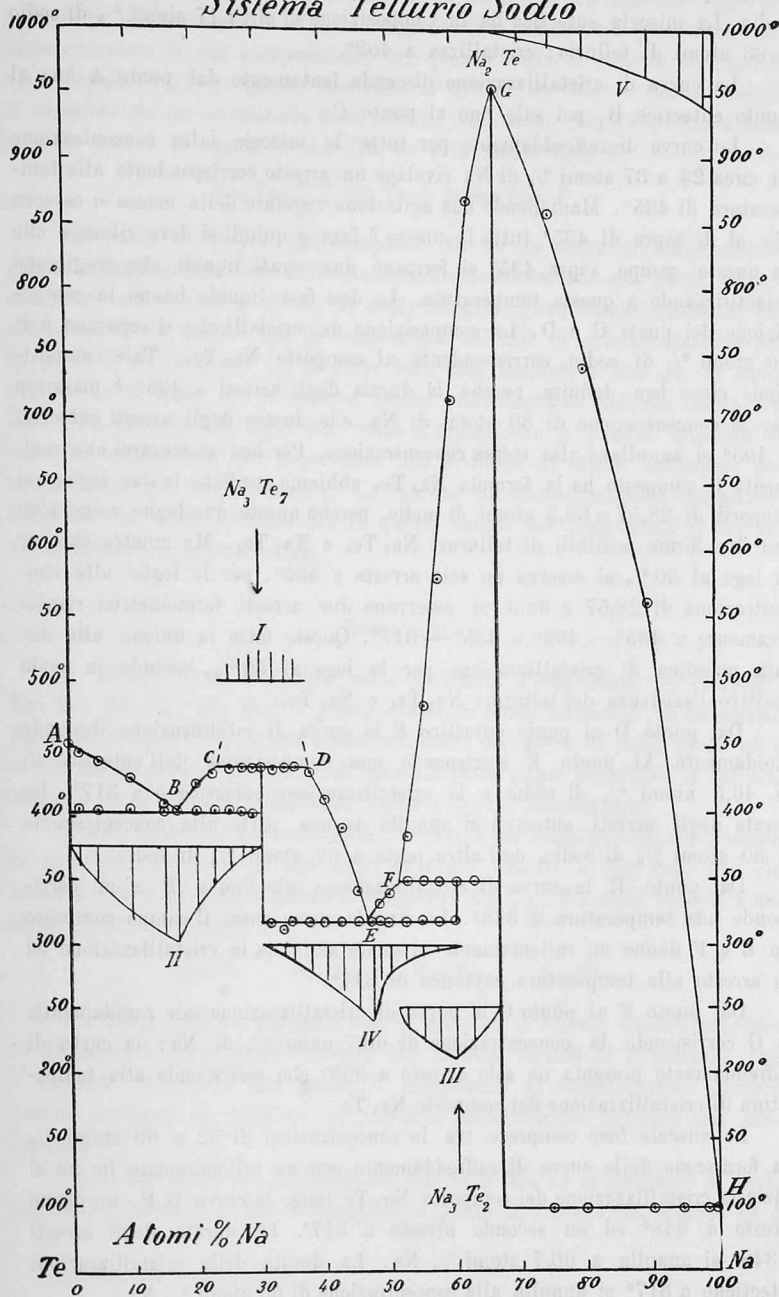
Il tellurio e il sodio reagiscono fra loro con violenza quando si riscaldano insieme leggermente, oppure anche per lieve sfregamento in mortaio. Per le nostre ricerche abbiamo eseguito la combinazione in provette di quarzo, perchè a causa del forte sviluppo di calore all'atto della combinazione le provette di vetro e di porcellana si rompono sistematicamente. Il quarzo non viene intaccato dalle leghe ricche in tellurio e solo in quantità trascurabile, per il nostro scopo, quando si eseguono ripetute fusioni di leghe molto ricche in sodio. Quando però si lasciano raffreddare le masse fuse ricche in tellurio fino a temperatura ordinaria, le provette di quarzo si rompono.

Per far reagire gli elementi si poneva il tellurio, in polvere grossolana, nella provetta e si iniziava il riscaldamento aggiungendo di poi il sodio in piccoli pezzetti.

Per proteggere la massa dall'ossidazione venne impiegata una corrente di azoto.



*Sistema Tellurio Sodio*



Il punto di fusione del tellurio ( $452^\circ$ ) viene abbassato per aggiunta del sodio. La miscela eutectica ha la composizione di circa 17 atomi % di sodio e 83 atomi di tellurio: cristallizza a  $403^\circ$ .

La curva di cristallizzazione discende lentamente dal punto A fino al punto eutectico B, poi sale fino al punto C.

Le curve di raffreddamento per tutte le miscele dalla concentrazione di circa 23 a 37 atomi % di Na rivelano un arresto corrispondente alla temperatura di  $435^\circ$ . Mantenendo una agitazione regolare della massa si osserva che al di sopra di  $435^\circ$  tutta la massa è fusa e quindi si deve ritenere che in questo campo sopra  $435^\circ$  si formano due strati liquidi che reagiscono cristallizzando a questa temperatura. Le due fasi liquide hanno la composizione dei punti C e D. La composizione dei cristalli che si separano è di 30 atomi % di sodio, corrispondente al composto  $\text{Na}_3\text{Te}_7$ . Tale composizione viene ben definita, perchè la durata degli arresti a  $435^\circ$  è massima per la concentrazione di 30 atomi di Na, e le durate degli arresti eutectici a  $403^\circ$  si annullano alla stessa concentrazione. Per ben assicurarci che realmente il composto ha la formola  $\text{Na}_3\text{Te}_7$ , abbiamo studiato le due leghe nei rapporti di 28,57 e 33,3 atomi di sodio, perchè queste due leghe coincidono con due forme possibili di tellururi  $\text{Na}_2\text{Te}_5$  e  $\text{Na}_2\text{Te}_4$ . Ma mentre che per la lega al 30% si osserva un solo arresto a  $435^\circ$ , per le leghe alla concentrazione di 28,57 e 33,3 si osservano due arresti termometrici rispettivamente a  $435^\circ - 403^\circ$  e  $435^\circ - 317^\circ$ . Questo fatto in unione alla durata massima di cristallizzazione per la lega al 30%, esclude in modo positivo l'esistenza dei tellururi  $\text{Na}_2\text{Te}_5$  e  $\text{Na}_2\text{Te}_4$ .

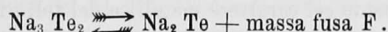
Dal punto D al punto eutectico E la curva di solidificazione discende rapidamente. Al punto E corrisponde una composizione dell'eutectico di ca. 46,5 atomi % di sodio e la cristallizzazione eutectica è a  $317^\circ$ . La durata degli arresti eutectici si annulla da una parte alla concentrazione di 30 atomi % di sodio, dall'altra parte a 60 atomi % di sodio.

Dal punto E la curva di cristallizzazione sale fino a F a cui corrisponde una temperatura di  $348^\circ$ . Le singole curve entro il campo compreso tra E e F danno un rallentamento al quale si inizia la cristallizzazione ed un arresto alla temperatura eutectica di  $317^\circ$ .

Dal punto F al punto G la curva di cristallizzazione sale rapidamente. In G corrisponde la concentrazione di 66,7 atomi % di Na: la curva di raffreddamento presenta un solo arresto a  $953^\circ$  che corrisponde alla temperatura di cristallizzazione del composto  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

Le miscele fuse comprese tra le concentrazioni di 52 a 60 atomi % Na forniscono delle curve di raffreddamento con un rallentamento in cui si inizia la cristallizzazione del composto  $\text{Na}_2\text{Te}$  lungo la curva G F, un primo arresto a  $348^\circ$  ed un secondo arresto a  $317^\circ$ . La durata degli arresti a  $348^\circ$  si annulla a 66,7 atomi % Na. La durata delle cristallizzazioni eutectiche a  $317^\circ$  si annulla alla concentrazione di 60 atomi % Na.

Ciò corrisponde al ben noto caso di un composto con massimo coperto: a 348° la massa solida di  $\text{Na}_2\text{Te}$  reagisce colla massa fusa per formare un altro composto la cui composizione, per quanto sopra si è detto corrisponde alla formola  $\text{Na}_3\text{Te}_2$ . Questo composto al disopra di 348° è labile, perchè il massimo che gli corrisponde deve trovarsi nel campo  $\text{Na}_2\text{Te} + \text{massa fusa}$ . A 348° esso è in equilibrio con  $\text{Na}_2\text{Te}$  e la massa fusa F:



Dal punto di fusione del composto  $\text{Na}_2\text{Te}$  la curva di congelamento discende rapidamente fino a H che coincide praticamente col punto di fusione del sodio puro a 97°,5. Il sodio scioglie piccolissime quantità del composto. È da notarsi che le temperature iniziali di cristallizzazione per le leghe a 80-90 atomi % di sodio sono poco marcate e che per le leghe più ricche in sodio non si osserva nessun rallentamento iniziale anche con una forte quantità di lega. Del resto è logico che le piccola quantità di sale che cristallizza non possa dare uno sviluppo di calore sufficiente per essere osservato con chiarezza. Le durate di cristallizzazione eutectiche escludono in modo evidente che in questo campo del diagramma si trovino sia composti che cristalli misti.

#### RISULTATI.

Il tellurio forma col sodio, nelle condizioni d'esperienza, tre composti:  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{Na}_3\text{Te}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Te}_7$ . Il primo solamente fonde inalterato, ed ha aspetto biancastro: all'aria si altera immediatamente divenendo di color scuro, ed è molto deliquescente. Gli altri due hanno aspetto grigio metallico. Il tellurio ha capacità di formare politellururi anche a elevata temperatura.

L'analisi termica ha confermato l'esistenza del composto  $\text{Na}_2\text{Te}$  e messo in evidenza l'esistenza di due nuovi tellururi  $\text{Na}_3\text{Te}$  e  $\text{Na}_3\text{Te}_7$ . Per via termica non è possibile ottenere il composto  $\text{Na}_2\text{Te}_3$ . La serie completa dei tellururi noti è dunque:



Per poter fare un paragone con lo zolfo ed il selenio occorre prendere in considerazione i composti ottenuti con identici metodi di formazione. Per il sistema zolfo-sodio non è noto il diagramma di congelamento: occorre perciò limitarsi al confronto col sistema selenio-sodio studiato dal Mathewson (1).

La forma tipica di combinazione  $\text{Na}_2\text{Se}$  e  $\text{Na}_2\text{Te}$  si mantiene e corrisponde in entrambi i casi al composto a punto di fusione più elevato ed è

(1) Mathewson, loco citato.

la più stabile: il composto  $\text{Na}_2\text{Te}$  fonde più alto del composto  $\text{Na}_2\text{Se}$  (p. f. circa  $875^\circ$ ). Invece le altre combinazioni del selenio non si rinvergono per il tellurio: mentre che per il selenio si mantiene il tipo caratteristico dei polisolfuri  $\text{Na}_2\text{X}_n$  (dove  $n$  è 1, 2, 3, 4, 5, 6), il tellurio fa eccezione e si avvicina per questo comportamento alle combinazioni del sodio coi metalli, per le quali è oltremodo frequente questo distacco dalle comuni regole della valenza: e ciò in accordo col carattere metallico del tellurio.

**Chimica vegetale.** — *Sulla formazione dell'acido cianidrico nella germinazione dei semi* (<sup>1</sup>). Nota di C. RAVENNA e M. ZAMORANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche di Jorissen (<sup>2</sup>) hanno dimostrato che nelle mandorle dolci, le quali non contengono in quiete acido cianidrico, questo principio si forma durante la germinazione (<sup>3</sup>). Soave (<sup>4</sup>) confermò tale fatto sia per le piantine verdi, sia per quelle eziolate, coltivate in sabbia silicea lavata e calcinata ed inoltre trovò che nelle mandorle amare e nei semi di *Mespilus japonica*, che contengono il principio anche allo stato di vita latente, questo aumenta considerevolmente, all'inizio della vita attiva. Le esperienze più recenti di Guignard (<sup>5</sup>) sui semi di *Phaseolus lunatus*, contenenti essi pure acido cianidrico, hanno dato risultati alquanto differenti. L'autore pose a germinare i semi in un miscuglio di terra e di sabbia, parte al buio, parte alla luce. Esaminando le pianticelle dopo vari periodi di germinazione compresi tra 10 e 30 giorni, trovò, per quelle eziolate, una diminuzione progressiva del principio rispetto alla quantità contenuta nei semi; per quelle verdi, una diminuzione nelle prime fasi della germinazione, tendente però ad eliminarsi nei periodi successivi, senza però che l'acido cianidrico totale di esse raggiungesse mai la dose contenuta nei semi.

Dalle esperienze di Soave, risulta dunque una neoformazione di acido cianidrico in condizioni nelle quali è escluso ogni assorbimento del terreno di composti azotati; in quelle di Guignard, invece, si avrebbe, per quanto riguarda le piantine eziolate, soltanto consumo dell'acido cianidrico preesistente nei semi; relativamente a quelle verdi, da principio, soltanto consumo, poi, al manifestarsi dell'attività clorofilliana, contemporaneamente consumo e neoformazione, con un certo predominio di quest'ultima, ma in

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

(<sup>2</sup>) Berichte chem. Ges., 17 (ref.), 485 (1884).

(<sup>3</sup>) Per acido cianidrico, intendiamo riferirci sempre al principio sia libero, sia allo stato di glucoside.

(<sup>4</sup>) Nuovo giornale botanico italiano (nuova serie) 6, 2, 219 (1899); *Le stazioni sperimentali agrarie italiane*, 39, 428 (1906).

(<sup>5</sup>) Compt. rend., 147, 2, 1023 (1908).