

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Sugli ossisolfuri di Antimonio*. Nota del dott. E. QUERCIGH, presentata dal Corrisp. A. PIUTTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *La supposta complessità del tellurio* ⁽¹⁾. Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'esatta conoscenza del peso atomico del tellurio ha ripreso recentemente maggior interesse in seguito ai risultati ottenuti nelle ricerche dei due chimici Browning e Flint. In una prima Nota questi autori ⁽²⁾ affermarono che sottoponendo il tellurio a un processo di frazionamento, era possibile separarlo in due parti di cui l'una aveva un peso atomico inferiore al valore noto di 127.5, l'altra un peso atomico maggiore. In una seconda pubblicazione Flint ⁽³⁾ non solo confermava i risultati precedenti, ma annunciava di essere riuscito ad ottenere con lo stesso metodo una frazione avente il peso atomico di 124.3.

Fino dalla pubblicazione della prima Nota, mi sono proposto di controllare i dati di Browning e Flint, con lo stesso metodo.

Il processo di frazionamento si basa sul seguente principio: se ad una soluzione di tetracloruro di tellurio (ottenuto per soluzione dell'anidride tellurosa nella minor quantità possibile di acido cloridrico concentrato) si aggiunge una forte quantità di acqua bollente, si precipita per idrolisi una parte dell'anidride tellurosa: il resto rimane in soluzione e si può recuperare per l'aggiunta di ammoniacca in eccesso e poi per aggiunta di acido acetico fino a lievissima acidità.

Browning e Flint procedendo con gr. 114 di TeO_2 ad un frazionamento per precipitazione abbastanza numeroso, con metodo analogo a quello in uso per la separazione delle terre rare, sarebbero riusciti a ottenere, nelle frazioni di capo, dei prodotti a basso peso atomico, nelle frazioni di coda dei prodotti ad alto peso atomico. E precisamente nelle frazioni di capo il peso atomico medio di 126.49; nelle frazioni di coda il peso atomico medio di 128.85.

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

⁽²⁾ American Journal of Science, vol. XXVIII, 112 e 347 (1909); Zeit. Anorg. Chemie 64, 112 (1909).

⁽³⁾ American Journal of Science, vol. XXX, 209 (1910); Zeit. Anorg. Chemie 68, 251 (1910).

In seguito Flint operando sopra una maggiore quantità di tellurio, gr. 500, ottenne per l'ultima frazione di capo il peso atomico di 124.3: delle frazioni di coda non fece nessuna analisi, mentre ciò sarebbe stato molto importante. Si accontentò di un esame sommario qualitativo senza risultati sicuri. Il comportamento analitico corrispondeva a quello del tellurio.

È opportuno di far notare a questo punto, che l'idea di idrolizzare il tetracloruro di tellurio non è nuova. Venne già compiuta su pochi grammi di tetracloruro da Baker e Bennett⁽¹⁾ spingendo l'idrolisi fino ad ottenere la precipitazione dell'ossicloruro. Il risultato era stato che le quattro frazioni avevano un ugual peso atomico. $Te = 127.6$.

Negli ultimi mesi è apparsa una Nota di Harcourt e Baker⁽²⁾ nella quale si nega la complessità del tellurio pretesa dal Flint. Questi autori trasformarono gr. 200 di acido tellurico puro, impiegato altra volta dal prof. Marckwald⁽³⁾ per determinazione di peso atomico, in tetracloruro e lo idrolizzarono per quattro volte nel preciso modo di Flint. La quarta frazione di capo analizzata con grande esattezza diede per il tellurio il peso atomico di 127.54: mentre che il tellurio puro, ma senza frazionamento, aveva il peso atomico di 127.53.

Sebbene le analisi eseguite tanto per il metodo quanto per l'esattezza siano oltremodo soddisfacenti, sarebbe stato tuttavia desiderabile che i signori Harcourt e Baker avessero proseguito nel frazionamento ed avessero analizzato frazioni di capo e di coda. La loro ricerca sarebbe stata in tal caso più convincente.

Invece io ho proceduto a un frazionamento più completo ed ho inoltre analizzato frazioni di capo e di coda: tuttavia il risultato finale è in completo accordo con quello di Harcourt e Baker.

PARTE SPERIMENTALE.

Il frazionamento del tellurio per idrolisi del tetracloruro. — Gr. 200 di tellurio puro e fuso, di Kahlbaum, vennero distillati nel vuoto e poi sciolti in acido nitrico ($d = 1.255$) e per evaporazione a 70-80° in capsula di porcellana si ottenne il nitrato basico in cristalli. Questo venne ridisciolti in acido nitrico e riottenuto per nuova evaporazione. Il nitrato lavato e asciugato alla pompa venne calcinato a biossido in crogiuolo di porcellana.

Con gr. 222 di TeO_2 , ho proceduto al frazionamento, nell'ordine indicato dalla figura 1.

(¹) Journal Chem. Soc. 1907, 91, 1849.

(²) Journal Chem. Soc. 1911, 99, 1311.

(³) Ber. 1910, 43, 1710.

Il biossido sciolto nella minore quantità possibile di acido cloridrico venne diluito con litri 7,7 di acqua bollente, cioè nella proporzione di Browning e Flint. Il precipitato raccolto e lavato con acqua venne nuovamente sciolto e precipitato per sei volte con una quantità d'acqua in proporzione di 3 litri per gr. 100 di TeO_2 . L'anidride tellurosa rimasta nelle sei soluzioni venne recuperata con ammoniacca ed acido acetico: poi la 6^a frazione

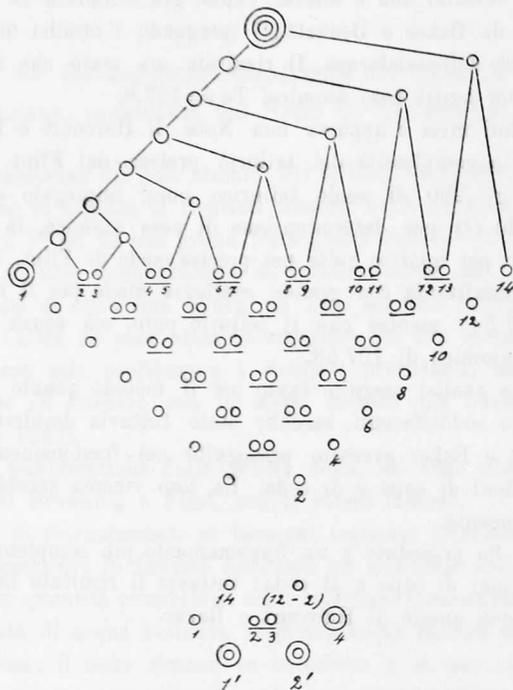


FIG. 1.

di capo e le sei recuperate vennero di nuovo idrolizzate. Si ottennero così 14 frazioni. La prima venne messa a parte e chiamata *frazione di capo*. Le altre vennero riunite a due a due, cioè 2 e 3, 4 e 5, 6 e 7, 8 e 9, 10 e 11, 12 e 13. La 14^a frazione venne messa a parte. Si procedette ad un nuovo frazionamento: la frazione prima ed ultima vennero separate. Le altre riunite e frazionate di nuovo fino a ridursi a due frazioni: l'una prodotto dell'idrolisi, l'altra recuperata nel solito modo.

Le frazioni di coda furono di nuovo idrolizzate. La frazione 14^a (gr. 6.55) a parte; le frazioni 12, 10, 8, 6, 4, 2 riunite (gr. 6,47) pure idrolizzate. Si ottennero così 4 frazioni nuove. La seconda e la terza riunite, furono pure idrolizzate. La frazione 1' venne chiamata *frazione penultima di coda*. Le frazioni 4 e 2' riunite vennero chiamate *frazione ultima di coda*.

Procedendo nel frazionamento in modo analogo a Browning e Flint ho riscontrato una *notevole differenza*, nel rapporto esistente fra le quantità di anidride tellurosa idrolizzata e quella non idrolizzata.

Nella prima Nota Browning e Flint dicono che da gr. 114 di TeO_2 sciolti in acido cloridrico e idrolizzati con 4 litri di acqua, si separarono per idrolisi 76 gr. di TeO_2 e gr. 38 rimasero in soluzione: cioè la parte non precipitata è il 33,3 % dell'anidride tellurosa.

Io invece trovai per gr. 222 di TeO_2 idrolizzati gr. 201, in soluzione gr. 21, cioè il 9,5 % dell'anidride impiegata. Maggior divario esiste fra i miei dati e quelli di Flint.

Queste diversità si possono spiegare ammettendo che Browning e Flint non si siano mai posti in condizione di avere un completo equilibrio fra la parte idrolizzata e quella non idrolizzata. A questo proposito si noti che Flint dopo l'ottavo frazionamento separò la soluzione dell'ottavo precipitato e la fece bollire per 10-15 minuti: si depositarono ben gr. 42 di TeO_2 , che avrebbero dovuto esser già precipitati se l'operazione fosse stata ben condotta. Un'altra causa di divario può risiedere nella quantità di acido cloridrico impiegata: sebbene questa causa non possa produrre una grande variazione nei risultati per la grande diluizione. Avendo poi pesato mano mano ciascuna frazione posso affermare che un frazionamento, in forma approssimativamente quantitativa, non esiste, perchè il rapporto in peso tra la parte idrolizzata e quella non idrolizzata di ciascuna frazione rimase invariato dal principio alla fine.

Per poter dedurre dai dati di frazionamento se i rapporti in peso variano ed in che senso ebbi sempre cura di stabilire un perfetto equilibrio fra la parte precipitata e quella in soluzione, facendo a tale scopo digerire a bagno maria per diverso tempo il precipitato con la soluzione.

I metodi di analisi. — I metodi di analisi impiegati furono due, indipendenti fra loro.

1° Metodo. Consiste nel preparare il nitrato basico di tellurio secondo le prescrizioni di Norris (1), pesarlo, calcinarlo, e ripesare l'anidride tellurosa. La calcinazione venne compiuta in modo analogo a quello di Köthner (2). Il nitrato basico di tellurio si trovava in un crogiuolo di platino coperto della capacità di circa cm^3 50, sostenuto da un trepiede di platino poggiante in una capsula di platino. Tra il fondo del crogiuolo e quello della capsula vi era la distanza di circa un millimetro. Esternamente ed a lato del crogiuolo si trovava un termometro da 0° a 550°. La calcinazione veniva compiuta in circa 10 ore partendo da 175° e arrivando ad un massimo di 425°.

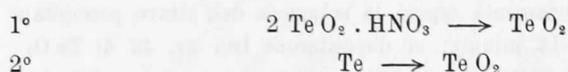
(1) Journal Amer. Chem. Soc. 28, 1675.

(2) Liebig's Annalen 319, 1 (1901).

Si manteneva a quest'ultima temperatura fino a costanza di peso. I fenomeni osservati nella calcinazione corrispondono esattamente a quelli osservati da Köthner.

2° Metodo. Consiste nel sciogliere il biossido in acido solforico e tartrato acido ammonico (1), e depositarlo poi per elettrolisi sopra un elettrodo cilindrico di platino. L'elettrodo col deposito veniva posto poi in una lunga provetta di vetro di Jena, in seguito, sciolto completamente entro la provetta il tellurio con acido nitrico ($d = 1.255$), si evapora in stufa di porcellana, poi si calcinava, avendo messo sulla provetta un coperchio di porcellana, in un bagno ad aria costituito da un grossissimo crogiuolo di platino fino a 460° circa. Poi si pesava, si calcinava di nuovo e da ultimo per breve tempo a fiamma diretta fino a incipiente fusione di Te O_2 .

Questi due metodi



si controllano a vicenda. Una delle cause più probabili d'errore è la perdita di peso per calcinazione. Ora nel 1° metodo una perdita di peso importa un abbassamento di peso atomico, nel 2° metodo un innalzamento del peso atomico del tellurio.

I risultati analitici. — « 1°. Frazione di capo ». Una parte di questa frazione, che sommava in tutto gr. 124, venne sciolta in acido cloridrico, riprecipitata col metodo all'ammoniaca e acido acetico, poi calcinata. Era perfettamente bianca. Vennero eseguite tre determinazioni col secondo metodo.

N.°	Gr. Te	Gr. Te O_2	Peso atomico
1	0.9895	1.2870	127.42
2	1.1167	1.3965	127.71
3	1.6507	2.0655	127.34
			Media 127.49

Un'altra parte venne ridotta a tellurio metallico con cloridrato d'idrazina: il tellurio venne trasformato in nitrato basico, che poi fu ricristallizzato.

N.°	Gr. $2 \text{ Te O}_2 \cdot \text{HNO}_3$	Gr. Te O_2	Peso atomico
4	3.0255	2.5268	127.64
5	3.3243	2.7758	127.46
6	3.5758	2.9861	127.55
			Media 127.55

« 2°. Frazione penultima di coda ». Venne disciolta completamente e recuperata come sopra. Era bianca.

N.°	Gr. Te	Gr. Te O_2	Peso atomico
9	1.0377	1.2975	127.81
10	0.8755	1.09435	128.01

(1) Gazz. Chim. Italiana, XXXV, a. 514 (1905).

« 3°. Frazione ultima di coda ». Venne sciolta e riprecipitata con ammoniacca e acido acetico, poi calcinata. Era leggermente giallognola.

N.°	Gr. Te	Gr. Te O ₂	Peso atomico
7	0.5285	0.6592	129.39

Il tellurio venne di nuovo recuperato e ripetuta la determinazione.

N.°	Gr. Te	Gr. Te O ₂	Peso atomico
8	0.4366	0.5444	129.60

« 4°. Frazioni ultima e penultima di coda, riunite ». Venne fatta una unica soluzione ed elettrolizzata in tre volte.

N.°	Gr. Te	Gr. Te O ₂	Peso atomico
11 1 ^a fraz.	1.4939	1.8680	127.78
12 2 ^a "	1.6037	2.0062	127.49
13 3 ^a "	1.5843	1.9804	127.99

Si ricuperò e si ripeté la determinazione della 1^a frazione.

N.°	Gr. Te	Gr. Te O ₂	Peso atomico
14	1.3866	1.7351	127.32

Dai diversi bagni elettrolitici venne recuperata una piccola quantità di tellurio con cloruro stannoso: quantità che veniva lasciata in soluzione per poter ottenere un deposito lucente e non leggermente spugnoso come quando la deposizione è quantitativa. Poi tutto il tellurio, ottenuto per riduzione da Te O₂ con cloridrato d'idrazina, venne trasformato in nitrato basico e questo purificato.

N.°	Gr. Te O ₂ . HNO ₃	Gr. Te O ₂	Peso atomico
15	1.3524	1.1291	127.33
16	1.0218	0.8534	127.64

Da queste determinazioni risulta che la frazione di capo possiede peso atomico normale: in una serie di determinazioni si ha in media Te = 127.49: in un'altra Te = 127.55; due valori in accordo con quello adottato dalla Commissione internazionale dei pesi atomici, cioè 127.5.

Nelle frazioni di coda si hanno apparentemente dei valori elevati nel peso atomico: però in seguito a successivi trattamenti di purificazione si ritorna al peso atomico normale. Durante il lungo periodo di frazionamento è ben difficile evitare la presenza di piccole impurezze che poi si fanno risentire nelle determinazioni analitiche.

Il frazionamento elettrico del tellurio. — Esaurito il primo compito di controllo del metodo di Flint, ho fatto anche un tentativo di frazionamento per elettrolisi.

A me sembra che il frazionamento per elettrolisi debba portare un contributo nettamente risolutivo della questione. Infatti, due o più elementi sottoposti ad un processo di frazionamento elettrolitico, si possono sempre separare fra loro, almeno parzialmente.

A questa conclusione ci permettono di arrivare tutte le ricerche teoriche sul fenomeno dell'elettrolisi, sulla determinazione dei valori di scomposizione. Sarebbe anzi desiderabile che una tale ricerca fosse istituita anche per il tellurio, studiando i fenomeni di polarizzazione nelle soluzioni nelle quali esso è contenuto. Si potrebbe così giungere ad una conclusione definitiva.

Baker e Bennet⁽¹⁾ avevano già tentato un piccolo frazionamento elettrolitico con esito negativo.

Nel caso mio mi sono limitato di procedere alla elettrolisi nelle condizioni identiche a quelle che mi hanno da parecchio tempo permesso di ottenere un deposito ben aderente e quantitativo del tellurio.

Circa, gr. 25 di anidride tellurosa della « frazione di capo » cioè a peso atomico normale, vennero sottoposti a 10 successivi frazionamenti.

L'anidride venne sciolta in circa 60 cm. di H₂SO₄ concentrato, e gr. 125 di tartrato acido ammonico, diluito a un litro di acqua, e elettrolizzato a 50-60° con catodo rotante.

Superficie del catodo cm² 82.

Intensità in Ampère = 0,38.

Tensione agli elettrodi in Volta = 1.78 - 2.25.

Per i successivi frazionamenti si toglieva il tellurio dall'elettrodo con acido nitrico, si evaporava la soluzione nitrica ed il residuo si scioglieva di nuovo come sopra.

In ciascun frazionamento si separava una piccola frazione di capo, poi una grande frazione centrale, e si lasciava in soluzione una piccola frazione di coda. La frazione centrale veniva di nuovo elettrolizzata e così di seguito per 10 volte.

Le « frazioni di capo » riunite diedero il seguente risultato:

N.º	Gr. Te	Gr. Te O ₂	Peso atomico
17	1.5529	1.9420	127.71

La « frazione decima centrale » diede all'analisi

N.º	Gr. Te	Gr. Te O ₂	Peso atomico
18	0.9966	1.2462	127.76

Venne di questa frazione analizzato il nitrato basico di due preparazioni [(n. 19) e (nn. 20, 21)]

N.º	Gr. 2TeO ₂ .HNO ₃	Gr. Te O ₂	Peso atomico
19	1.4145	1.1814	127.71
20	3.9674	3.3128	127.46
21	2.4144	2.0164	127.63
			Media 127.60

(1) Loc. cit.

Le « frazioni riunite di coda » vennero recuperate dal bagno elettrolitico con acido solfidrico. Il precipitato fu ossidato con acido nitrico: poi dopo aver scacciato l'acido e aver sciolto il residuo in acido cloridrico, si ricuperò il tellurio con ammoniaca e acido acetico.

N.°	Gr. Te	Gr. Te O ₂	Peso atomico
22	0.8529	1.0666	127.71

Anche il frazionamento elettrolitico ha avuto esito negativo circa la complessità del tellurio.

CONCLUSIONE.

Ripetendo esattamente il metodo di frazionamento di Browning e Flint ho avuto risultati negativi sulla complessità del tellurio, complessità affermata da quegli autori. Così pure il metodo di frazionamento elettrolitico ha dato risultati negativi.

Le mie conclusioni si accordano con quelli di Harcourt e Baker.

Il tellurio possiede natura elementare.

Botanica. — *Ricerche anatomo-fisiologiche sopra le vie acquisite delle piante.* Nota preliminare del dott. L. MONTEMARTINI, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *Attività enzimatiche di alcuni funghi parassiti di frutti* ⁽¹⁾. Nota di DIANA BRUSCHI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Ad Hartig (*Zersetzungersch. d. Holzes*, 1878) si debbono le prime osservazioni su enzimi citasici nei funghi parassiti del legno di alberi viventi. La *Sclerotinia libertiana*, secondo de Bary (*Bot. Zeitung*, 1886, pag. 415), secerne una citasi, che scioglie la lamella mediana e distrugge la cellulosa, ed una sostanza tossica di natura enzimatica (non chiaramente dimostrata) che uccide il protoplasma; ambedue agiscono solamente in reazione acida e sono efficacemente aiutate dall'acido ossalico fabbricato dallo stesso fungo. Marshall Ward (*Ann. of Bot.*, II, 1888, pag. 346) ha osservato in una forma di *Botrytis* parassita del giglio la secrezione di un enzima che scioglie la lamella mediana delle pareti cellulari (pectinasi) e perfora le membrane cellulose (citasi o cellulasi).

¹⁾ Ricerche eseguite nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.