

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

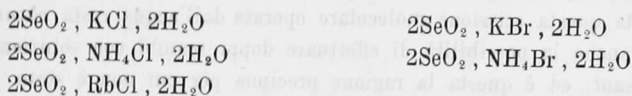
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Sopra alcuni composti di addizione dell'anidride seleniosa.* (1) Nota di F. CARNEVALI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

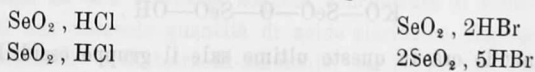
Nel 1893 Muthmann e Schäfer (2), occupandosi di ricerche sul selenio, hanno avuto occasione di descrivere i seguenti composti di addizione dell'anidride seleniosa:



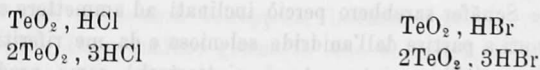
I primi tre composti clorurati sono stati ottenuti in bei cristalli incolori, isomorfi, sciogliendo un forte eccesso di anidride seleniosa in acido cloridrico diluito ed aggiungendo poi i rispettivi cloruri alcalini, mentre quelli bromurati sono stati ricavati dalle acque madri della preparazione dei relativi bromoseleniati $\text{Se Br}_6 \text{Me}'_2$.

I composti ora indicati non presentano a prima vista nulla di eccezionale che li discosti dai prodotti di addizione del tutto simili formati dagli ossidi di tanti altri elementi, e rientrano nella categoria di quelle forme miste, alogenate ed ossigenate, che stanno a definire il passaggio fra gli alogenosali puri e gli ossisali puri.

Pur rimanendo infatti nel campo del selenio e dei suoi omologhi, solfo e tellurio, ricordo parimenti che Ditte (3), facendo agire in condizioni diverse gli acidi cloridrico e bromidrico sopra gli acidi selenioso e telluroso, ha ottenuti, derivati dall'anidride seleniosa, i composti:



e dall'anidride tellurosa:



composti che mostrano la più grande parentela con quelli selenioso-alcalini di Muthmann e Schäfer.

Nè va dimenticato che anche l'anidride solforosa appare capace di dare composti di addizione con i sali aloidi; così, ad esempio, Péchard (4) ha ot-

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

(2) Berichte 26. 1008.

(3) Ann. de Chim. et Phys. [5] 10. 82. 1877.

(4) Compt. Rend. 130. 1188.

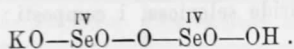
tenuto a bassa temperatura un composto della formola SO_2 , KI ed altri simili con gli ioduri di sodio, ammonio, bario, calcio, argento; per la qual cosa si ha in questo senso una notevole analogia di comportamento fra le anidridi solforosa, seleniosa e tellurosa.

I composti 2SeO_2 , Me'Al, $2\text{H}_2\text{O}$ ottenuti da Muthmann e Schäfer sono solubili in acqua, dalla quale vengono però completamente scissi in acido selenioso e nel sale aloide alcalino, ed è riuscito infatti a questi AA. di titolare nettamente con alcali, in presenza di tornasole, l'acido selenioso che si rende libero; dalla soluzione, neutralizzata in tal modo con potassa, cristallizza poi per evaporazione cloruro e selenito acido di potassio.

Data questa scissione molecolare operata dall'acqua, resta naturalmente esclusa anche la possibilità di effettuare doppi scambi con soluzioni di metalli pesanti, ed è questa la ragione precipua per cui non è stato possibile di ottenere un maggior numero di composti simili del selenio.

Per la completa uniformità che presentano nella composizione e per altre ragioni, a cui ora brevemente accennerò, Muthmann e Schäfer sarebbero indotti a considerare i composti da loro ottenuti non come semplici prodotti di addizione dell'anidride seleniosa, ma da un altro punto di vista che offre notevole interesse teorico.

Trattando una soluzione acquosa del composto 2SeO_2 , KCl, $2\text{H}_2\text{O}$ con ossido di argento di fresco precipitato, gli AA. suddetti hanno avuto separazione di cloruro di argento, e dal filtrato hanno ricavato allo stato cristallino il tetraselenito KHSeO_3 , H_2SeO_3 . Questo ultimo sale, come già aveva provato Nilson ⁽¹⁾, dopo otto ore di riscaldamento a 98° perde soltanto $\frac{2}{3}$ del suo idrogeno sotto forma di acqua, per cui soltanto $\frac{1}{3}$ della sua acqua sarebbe di costituzione e $\frac{2}{3}$ di cristallizzazione, e ad esso spetterebbe quindi la formola KHSe_2O_5 , H_2O ossia:



Immaginando ora in questo ultimo sale il gruppo ossidrilico sostituito dal cloro, si giunge al composto $\text{KO}-\text{SeO}-\text{O}-\text{SeO}-\text{Cl}$, ossia 2SeO_2 , KCl. Muthmann e Schäfer sarebbero perciò inclinati ad ammettere che i composti da loro ottenuti a partire dall'anidride seleniosa e da me riferiti in principio di questa Nota, debbano interpretarsi, piuttostochè come prodotti di addizione, come sali alcalini di un monocloruro (o bromuro) dell'acido piroselesioso $\text{Se}_2\text{O}_5\text{H}_2$, ossia come alogeno-piroselesiniti.

Gli stessi AA. osservano però giustamente come la formazione del tetraselenito SeO_3H_2 , SeO_3KH , per azione dell'ossido di argento, possa egualmente spiegarsi, sia che si consideri il composto iniziale come semplice prodotto di addizione (2SeO_2 , KCl), ovvero come un cloro-piroselesinito ($\text{Se}_2\text{O}_5 \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$),

⁽¹⁾ Nova acta Soc. Scient. Upsal. (III), vol. 9, fascic. 2, p. 13.

giacchè in entrambi i casi l'ossido di argento provoca la formazione di una molecola di potassa di fronte a due di acido selenioso. Malgrado ciò, i composti di Muthmann e Schäfer trovansi senz'altro riportati in molti Trattati di Chimica minerale fra i derivati dell'acido piro-selenioso.

Non è del resto superfluo ricordare che anche tolti i sali di Muthmann e Schäfer dal campo dei composti piro-seleniosi, rimane egualmente e ben accentuata la tendenza dell'acido selenioso, a simiglianza degli acidi solforoso e telluroso, a dare sali peracidi di tipo condensato. Come per lo solfo si conoscono i piro-solfiti, es: $S_2O_5K_2$ (SeO_3K_2, SO_2) preparati da Muspratt ⁽¹⁾, e per il tellurio dai bi- e tetra-telluriti, anticamente preparati dal Berzelius, si giunge fino all'esatellurito $TeO_3K_2, 5TeO_2, 2H_2O$ preparato da Klein e Morel ⁽²⁾, così per il selenio si ha un'intera serie di biseleniti descritti da Nilson ⁽³⁾ del tipo $SeO_3Me'_2, SeO_2$, ottenuti generalmente sciogliendo i relativi carbonati in eccesso di acido selenioso ed evaporando la soluzione a 60°.

In alcuni tentativi che io ho eseguito per preparare cloro-seleniati del tipo $SeCl_2Me'_2$, mi è occorso di ottenere due nuovi composti di addizione dell'anidride seleniosa, e precisamente con i cloruri di tetrametil- e tetraetil-ammonio. In questi due nuovi prodotti i rapporti fra le molecole di anidride seleniosa e quelle dei cloruri alchilammonici non si mantengono identici a quelli che si osservano nei prodotti di addizione descritti da Muthmann e Schäfer. Infatti, mentre i composti preparati da questi AA., come già abbiamo visto, corrispondono tutti alla formola generale $2SeO_2, Me'Cl$, quelli da me ottenuti con le basi alchilammoniche, corrispondono invece al rapporto $SeO_2, 2Me'Cl$, ed offrono quindi qualche interesse in riguardo alle considerazioni suesposte, tanto da meritare una breve descrizione, come mi sono proposto di fare nella Nota presente.

Si aggiunge ad una soluzione acquosa concentrata di anidride seleniosa, addizionata di una notevole quantità di acido cloridrico, rispettivamente del cloruro di tetrametil- e di tetraetil-ammonio, in modo che l'anidride seleniosa resti in forte eccesso. Si pone la soluzione limpida su bagnomaria fino a raggiungere una consistenza sciropposa, lasciando quindi raffreddare su potassa nel vuoto. Dopo qualche giorno, in seno al liquido denso si formano dei cristalli tabulari ben definiti, nel caso del composto tetrametilico, od aghiformi, sottili, nel caso del composto tetraetilico.

Entrambi i composti cristallini sono trasparenti, colorati molto lievemente in giallo; si mostrano all'aria deliquescenti, tanto che devono essere estratti rapidamente dalle acque madri, asciugati tra carta e posti subito di nuovo nel vuoto su potassa. In soluzione acquosa subiscono completa disso-

⁽¹⁾ Ann. d. Phar. 50. 1854.

⁽²⁾ Bl. 45. 714. 1886.

⁽³⁾ Bl. 21. I, 253. 1874; ib. 23. 260-353-494, 1875.

ciazione idrolitica, comunicando all'acqua forte reazione acida. Conservati a lungo in essicatore, sotto l'influenza della luce, si vanno lentamente alterando, mettendosi in libertà a poco a poco piccole quantità di selenio.

Composto tetrametilico $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$.

L'analisi di questo sale venne eseguita pesando il selenio allo stato metallico, previa riduzione con anidride solforosa; il cloro allo stato di cloruro di argento dopo aver fatto bollire lungamente un dato peso di sostanza con soluzione concentrata di carbonato sodico, e l'azoto col comune metodo delle combustioni organiche, avendo speciali cautele per la volatilità del composto.

	Trovato							Calcolato per $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
Se	24,19	23,92	23,56	—	—	—	—	23,99
Cl	—	—	—	22,07	21,90	—	—	21,48
N	—	—	—	—	—	8,37	8,14	8,49

Composto tetraetilico $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$.

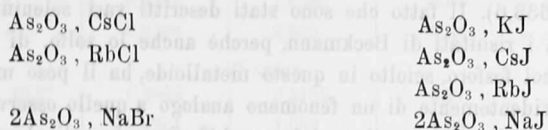
Tale composto, che si presenta cristallizzato in fini aghi bianco-gialli, è molto deliquescente, e si riesce con difficoltà a privarlo completamente delle acque madri aderenti, per quanto si prosciughi rapidamente e ripetutamente fra carta.

	Trovato				Calcolato per $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$
	I	II	III	IV	
Se	—	17,28	17,37	—	17,90
Cl	—	—	16,64	16,40	16,02

Prendendo la media dei trovati per il selenio (17,32) e per il cloro (16,52), si ha il rapporto $\frac{\text{Se}}{\text{Cl}} = \frac{1}{2,13}$, il quale dimostra, malgrado la non buona concordanza delle percentuali analitiche trovate con quelle calcolate, la giustezza della formola $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$.

Il modo di preparazione dei due composti $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ e $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ è del tutto identico a quello seguito da Muthmann e Schäfer per i loro sali; in entrambi i casi si è trovato infatti presente un eccesso di SeO_2 di fronte al cloruro basico. È evidente però come i due sali da me ottenuti non possano farsi risalire ad alcuno schema di costituzione, ma debbano essere riguardati come semplici prodotti di addizione: la quale cosa rende molto verosimile che debbano egualmente essere considerati anche i composti di Muthmann e Schäfer.

Troviamo cioè nell'anidride seleniosa la facoltà di addizionarsi in diverse proporzioni con gli alogenuri alcalini, così come fanno tante altre anidridi. Basti ricordare, come uno degli esempi più tipici, i composti che l'anidride arseniosa forma con i cloruri alcalini (1), nei quali riscontriamo appunto diversi rapporti fra le rispettive molecole. Es.:



Dall'insieme di quanto sopra si è detto si rende sempre meno verosimile l'ipotesi, avanzata del resto con riserva da Muthmann e Schäfer, che i composti di addizione $2\text{SeO}_2, \text{Me}'\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}$ possano interpretarsi come alogenopiroseleniti.

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio* (2). Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La grandezza molecolare del selenio venne ripetutamente determinata dalla densità di vapore a varie temperature (800°-1500°) e trovata oscillare, com'è noto, fra i valori Se_3 ed Se_2 (3). Anche in vicinanza del punto di ebollizione, se deve credersi ai calcoli di Vaubel, la molecola del selenio liquido sarebbe Se_3 (4). Mancano quasi le misure coi metodi osmotici, la cui applicazione non è agevole, data la piccola solubilità del selenio nei comuni solventi: così le soluzioni sature in CS_2 a 46°.6 ne contengono soltanto 0,1 % (Mitscherlich) e quelle in ioduro di metilene a 12°, l'1,3 % (Retgers), proporzione che, secondo Garelli e Bassani (5), dovrebbe essere di molto diminuita.

Rathke (6) sperimentò la solubilità del selenio vetroso nel seleniuro di carbonio, nel seleniuro e solfuro di etile e nel bicloruro di selenio; e più recentemente Saunders (7) trovò che ad alta temperatura molti solventi organici, quali la chinolina, il benzoato etilico, l'amilina e la naftalina, sciol-

(1) Wechler, *Anorg.* 4. 457, 1893; Rudolf, *Berichte* 19. 266, 1886.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

(3) Deville e Troost. *CR* 56, p. 891 [1863]; Vaubel, *Ann. Chim. Phys.* 58, p. 273 [1860]; Biltz. *Z. f. physik. Chem.* 19, p. 385 [1896] Szarvasy. *Ber* 30 p. 1244 [1897].

(4) *J. prakt. Chem.* 57, p. 337 [1898].

(5) *Gazz. Chim. It.*, I, p. 407 [1901].

(6) *J. prakt. Chem.* 108 pp. 235 e 321 [1869].

(7) *Journ. of phys. Chem.* 4, p. 423 [1900].