

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



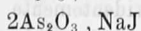
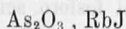
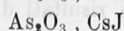
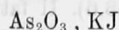
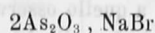
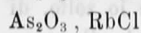
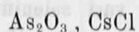
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

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].

gono sensibilmente il selenio metallico. Non furono però eseguite determinazioni di peso molecolare.

Le uniche serie di misure si devono a Beckmann (1), il quale scelse per solvente il fosforo già proposto da Helff (2), e trovò per il peso molecolare valori che stanno fra 624 e 581 corrispondenti a molecole $Se_{7,9}$ e $Se_{7,4}$ (calcolato per $Se_8 = 633,6$). Il fatto che sono stati descritti vari seleniuri di fosforo non infirma i risultati di Beckmann, perchè anche lo zolfo, di cui son noti i composti col fosforo, sciolto in questo metalloide, ha il peso molecolare S_8 . Si tratta evidentemente di un fenomeno analogo a quello osservato da Tammann (3) per alcune leghe in cui la combinazione fra gli elementi avviene per via diretta solo al disopra della loro temperatura di fusione.

Più tardi lo stesso Bekmann comunicò (4) alcune misure in ioduro di metilene: per soluzioni all'1 % si hanno abbassamenti che corrispondono alla formola Se_{10} ma, come l'autore avverte, le piccole depressioni ($A = 0,05$) rendono malsicuri i risultati.

Durante alcune ricerche sul sistema solfo-iodio, che verranno fra poco pubblicate, ho avuto occasione di osservare che il selenio si scioglie abbondantemente in iodio senza formare, come mi è confermato da un recentissimo lavoro di Pellini e Pedrina (5), alcun composto stabile. Io ne ho quindi intrapresa la determinazione del peso molecolare.

Secondo Timmermans (6), l'iodio è un solvente crioscopico facile a maneggiarsi e di una costante elevata ($K = 253,5$); la grandezza della sopra-fusione, l'intensità dell'agitazione e la presenza dell'umidità atmosferica sono senza azione sensibile sul suo punto di fusione.

L'iodio da me ripetutamente purificato col metodo di Fresenius (7) fondeva a $113^{\circ}.9$: per le esperienze ho adoperato un campione di selenio esistente in laboratorio (1^a serie) ed uno proveniente dalla fabbrica Th. Schuchardt di Goerlitz (2^a serie). Nella tabella seguente sono riassunti i miei risultati.

(1) Z. f. physik. Chem. 22, p. 614 [1897].

(2) Z. f. physik. Chem. 12, p. 219 [1893].

(3) Z. f. anorg. Chem. 48, p. 53 [1906].

(4) Z. f. physik. Chem. 46, p. 853 [1903].

(5) Rend. Acc. Lincei XVII 2, serie 5^a, fasc. 2^o, p. 78 [1908].

(6) Journ. de Chim. Phys. 4, p. 170 [1906].

(7) Analytischen Chem. II, p. 496.

N.	SOLVENTE	SOSTANZA	CONC	d	PM
1 ^a SERIE.					
1	gr. 39,58	0,2012	0,5094	0,86	150,2
2	"	0,4230	1,0710	1,71	158,8
3	"	0,6452	1,6330	2,52	164,3
4	"	0,8730	2,200	3,34	167,7
2 ^a SERIE.					
1	gr. 40,27	0,2088	0,5186	0,87	151,1
2	"	0,4234	1,052	1,68	158,7
3	"	0,6060	1,505	2,35	162,4

Non v'ha dunque alcun dubbio che il peso molecolare del selenio sciolto in iodio corrisponda alla molecola $Se_2 = 158,4$. Devo osservare che anche coi dati ottenuti da Pellini e Pedrina (l. c.) nelle loro esperienze di congelamento sulle miscele Se-I si calcola per il selenio un peso molecolare dell'ordine Se_2 .

Dal confronto dei miei risultati con quelli di Beckmann, se si annette valore alle esperienze in ioduro di metilene, emergerebbe che già in soluzione la complessità molecolare del selenio è tanto minore quanto a più alta temperatura si fanno le determinazioni, vale a dire quanto più alto fonde il solvente: i pesi molecolari Se_{10} , Se_8 , Se_2 variano infatti in senso inverso del punto di fusione dei solventi in cui furono determinati: ioduro di metilene p. f. $+4^\circ$, fosforo p. f. $+42^\circ$, iodio p. f. $+113^\circ,9$.

Questo risultato è importante, inquantochè per lo zolfo si è sempre trovato in tutti i solventi sperimentati la molecola S_8 (¹).

Mi riservo di rivedere in seguito più dettagliatamente l'esattezza di queste osservazioni, estendendo la determinazione del peso molecolare del selenio ad altri solventi.

Zoologia — Intorno al ciclo evolutivo della fillossera del cerro. Nota preliminare della dott.^a ANNA FOÀ, presentata dal Socio B. GRASSI.

Le ricerche da me fatte l'anno scorso intorno a questa fillossera mi avevano condotto a determinare un ciclo di sviluppo corrispondente a quello della fillossera della quercia studiata dal Balbiani, e ritenevo perciò che fosse completo. Avendo quest'anno ripreso lo studio dell'argomento per preparare il materiale necessario per il lavoro in esteso, mi sono invece accorta che a questo ciclo si doveva aggiungere un anello molto importante.

(¹) Cfr. Gazz. Chim. It. 37, parte 2^a, p. 227.