

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Fisica. — *L'arco voltaico nella sua fase iniziale*. Nota di A. OCCHIALINI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

Fisica — *L'adescamento dell'arco voltaico*. Nota di A. OCCHIALINI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

Fisica. — *Sul potere emissivo dei corpi neri*. Nota del dott. VIRGILIO POLARA, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

Meteorologia. — *Andamento diurno della temperatura dell'aria alla Capanna Margherita e ad Alagna*. Nota dei dottori C. ALESSANDRI e F. EREDIA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Selenio e iodio*. Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nello scorso anno io ho pubblicato in questi Rendiconti ⁽¹⁾, assieme col sig. Pedrina, i risultati di una ricerca da noi eseguita sul comportamento delle miscele di iodio e di selenio. Poichè nella letteratura si trovavano indicati composti dei due suddetti elementi, la cui esistenza non sembrava però ben provata, io volli applicare alla soluzione di questo problema i metodi della analisi termica in oggi tanto usata, e consistenti nell'esame delle curve di congelamento e delle curve di raffreddamento delle singole miscele.

Come risultato si ottenne che i punti di solidificazione costituiscono due soli rami discendenti dai punti di fusione dei due elementi, che si incontrano in un punto eutectico. Parimenti, nelle curve di raffreddamento delle singole miscele non si poté osservare che l'inizio del congelamento e l'arresto alla temperatura eutectica. Questo comportamento, come è ben noto e come è indicato in tutti i trattati, sia generali, sia speciali, corrisponde al caso che i due corpi non formino, nè composti, nè cristalli misti. Conclusioni simili furono tratte, in simili casi dai numerosissimi autori, che qui sarebbe

(¹) Questi Rend., [5], 17, II, 78, (1908).

troppo lungo enumerare, che compirono tali ricerche, sia su metalli, o su sali fusi, o su sostanze organiche. E tale conclusione tirai naturalmente anch'io, nè alcun'altra sarebbe stata possibile.

Questa conclusione venne recentemente criticata dal prof. E. Paternò in questi stessi Rendiconti ⁽¹⁾, il che mi obbliga a rispondergli assai brevemente.

Il prof. Paternò dice: « Le mie osservazioni non avevano dunque altro scopo se non quello di far vedere che dalla crioscopia non deve pretendersi più di quanto essa possa dare: e che un indirizzo diverso non sia scevro di pericolo, è confermato da due comunicazioni fatte alla nostra Accademia nel luglio e nell'ottobre ultimi ».

« Nella prima, Pellini e Pedrina, determinando le curve di fusione e di solidificazione delle miscele di selenio e sodio, hanno conchiuso che il selenio e lo iodio non formano nessun composto fra loro, mentre che dal diagramma da essi ottenuto risulta soltanto provato che il composto si decompone anche prima di raggiungere la temperatura dell'eutectico ».

Chi legge il mio lavoro potrà facilmente vedere che io non ho seguito indirizzo diverso da quello che decine di sperimentatori seguono oggigiorno, come può persuadersi chi solo scorra p. es. i fascicoli della Zeitschrift f. anorg. Chemie; nè so capire perchè il prof. Paternò abbia rivolto le sue critiche solo al mio lavoro, che fra altro esce dal campo della crioscopia propriamente detta, di cui egli stava occupandosi.

Egli potrebbe aver ragione soltanto se io dalle mie esperienze avessi preteso di escludere, in via generale ed assoluta, la esistenza di composti di selenio e iodio.

È ben noto che tale esclusione assoluta non è possibile ⁽²⁾, e di ciò io era perfettamente conscio, tantochè nella nota con Pedrina è detto esplicitamente: « Con ciò non si esclude che, in linea generale, possano esistere composti fra iodio e selenio, quando ci si ponga in condizioni sperimentali diverse dalle nostre ». Dato ciò, mi pare che la osservazione del prof. Paternò non abbia alcuna ragione di essere.

Poichè le parole del prof. Paternò hanno certamente oltrepassato il suo pensiero, quando egli dice che le nostre esperienze provano solo che il composto si decompone ecc. Infatti, dell'esistenza di un composto non vi ha il minimo indizio; solo è possibile, come sempre in simili casi, la riserva generale suindicata: ma quella l'avevo già fatta io. Si noti del resto che nel caso speciale i composti problematici di selenio e iodio sarebbero stati preparati per fusione dei componenti e cioè in condizioni analoghe a quelle nelle quali io operavo.

⁽¹⁾ Questi Rend., [5], 17, II, 627, (1908).

⁽²⁾ Vedi, p. es., G. Bruni, *Feste Lösungen und Isomorphismus*, Leipzig, 1908, nota 78, pag. 126.

Del resto io debbo credere che l'osservazione del prof. Paternò non sia che formale: perchè in altro punto della sua Nota mostra in effetto di credere alle mie conclusioni, quando criticando un lavoro di Olivari (1), che deduce dal comportamento del selenio nel solvente iodio, avere il selenio molecola biatomica, dice: « Se non fosse per le esperienze di Pellini e Pedrina, i risultati dell'Olivari troverebbero facile spiegazione ammettendo la formazione del composto Se_2I_2 ».

Dunque si vede che in sostanza il prof. Paternò ammette che le mie esperienze provano qualche cosa, e precisamente quello che ho concluso io.

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

La mia Nota preliminare sul peso molecolare del selenio, presentata a questa Accademia (3), ha formato l'oggetto di alcune osservazioni da parte del prof. Paternò, in una sua recente Memoria (4).

Le frasi a cui alludo sono le seguenti:

« Le mie osservazioni non avevano altro scopo se non quello di far vedere che dalla crioscopia non deve pretendersi più di quanto essa possa dare; e che un indirizzo diverso non sia scevro di pericoli è confermato da due Comunicazioni fatte alla nostra Accademia nel luglio e nell'ottobre ultimi.

« Nella prima, Pellini e Pedrina, determinando le curve di fusione e di solidificazione delle miscele di selenio e di iodio, hanno conchiuso che *il selenio e l'iodio non formano nessun composto fra loro*, mentre che dal diagramma da essi ottenuto risulta soltanto provato che il composto si decompone anche prima di raggiungere la temperatura dell'eutectico.

« Nella seconda, l'Olivari da talune determinazioni crioscopiche del selenio in soluzione nell'iodio, conclude: *Non vi ha dunque alcun dubbio che il peso molecolare del selenio sciolto in iodio corrisponda alla molecola $\text{Se}_2 = 158,4$.*

« Ora, non soltanto il dubbio sussiste, ma può anche affermarsi che la conclusione dell'Olivari sia molto affrettata. Risulta infatti dalle ricerche di Beckmann che il selenio in soluzione nel fosforo e nell'ioduro di metilene ha la molecola assai prossima ad Se_8 .

(1) Questi Rend., [5], 17, II, 389, (1908).

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

(3) Rend. Accad. Lincei, XVII, pag. 389.

(4) Rend. Accad. Lincei, XVII, pag. 632.