

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

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 $Se_2 = 158,4$.*

« 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.

« Ora, quando è noto che lo zolfo nei vari solventi ha, tranne che in
« soluzioni diluitissime, la molecola egualmente complessa S_8 , e che perchè
« essa si dissocia in molecole S_2 è necessario portare il vapore ad altissima
« temperatura, non è presumibile che ciò faccia il selenio alla temperatura
« di 113° , tanto inferiore a quella del suo punto di fusione.

« Una simile ipotesi, per essere creduta, deve essere altrimenti provata.

« Se non fosse per le esperienze di Pellini e Pedrina, i risultati del-
« l'Olivari troverebbero facile spiegazione ammettendo la formazione del com-
« posto Se_2I_2 ».

Dal senso di queste parole non risulta che il prof. Paternò abbia voluto mettere in dubbio che, alle temperature segnate dalla curva di fusione e di solidificazione nel sistema iodio-selenio, non si formano composti.

Ora, tutte le mie misure sono state fatte in questo campo e precisamente in quel tratto di curva in cui, secondo le esperienze di Pellini e Pedrina (¹) e la mia personale conferma, non s'incontrano difficoltà di osservazione per i punti di congelamento. Era quindi legittimo assumere dette ricerche come punto di partenza delle mie.

E neppure risulta che il prof. Paternò abbia voluto dubitare delle mie osservazioni sperimentali, vale a dire dell'abbassamento crioscopico corrispondente ad Se_2 , perchè, fra l'altro, egli avrebbe potuto facilmente controllarle.

Mi resta solo da ritenere ch'egli abbia creduto non presumibile che il selenio potesse presentare il peso molecolare Se_2 in iodio, unicamente per argomenti *a priori*.

Se mi sono indotto a comunicare a questa Accademia sotto forma preliminare il risultato di queste mie esperienze, si è perchè esso mi riuscì inatteso in quanto che, come ho detto anch'io nella mia Nota, conoscevo i risultati delle esperienze di Beckmann relativi al selenio (²), nonchè le determinazioni del suo peso molecolare dalle densità gassose. Questo comportamento del selenio mi parve degno di nota, ma non mi sembrò da oppugnarsi *a priori* nemmeno per le ragioni addotte dal prof. Paternò.

Innanzitutto, non si comprende come, escluse le cause di anomalia, la deduzione del peso molecolare da un abbassamento crioscopico sicuro che è stata sempre una prova di grande valore, non sia più conclusiva. Non bisogna ricavare dall'analogia esistente fra il selenio e lo zolfo un preconcetto insormontabile da opporre anche ai risultati sperimentali; l'analogia è una guida, non una legge.

Inoltre io mi sono sempre riferito nelle mie conclusioni al peso molecolare del selenio in soluzione di iodio: infatti, la complessità molecolare non è una costante, ma è relativa alle condizioni ed alla natura del mezzo in

(¹) Rend. Acc. Lincei, XVII, 2^o sem., pag. 78.

(²) Z. f. physik. Chem., 22, p. 614; 46, p. 853.

cui si sperimenta. E se, come ad una regolarità accidentale, io ho accennato al fatto che già in soluzione la complessità molecolare del selenio sarebbe tanto minore quanto a più alta temperatura si fanno le determinazioni, avevo però ben presente quanta e non sempre ben chiarita influenza abbia la natura del solvente sulla complessità molecolare in soluzione (1) e mi riservavo di rivedere in seguito in modo completo l'esattezza delle mie osservazioni.

Infine, non comprendo come il prof. Paternò ritenga non presumibile che una sostanza possa avere in soluzione una complessità molecolare anche più piccola di quella che ha il suo vapore alle più alte temperature. Basti citare l'esempio degli acidi grassi, la cui molecola è semplice nei mezzi non anomalizzati (2): ora, per sdoppiare completamente le loro molecole gassose, bisogna portare la temperatura del vapore molto al disopra del punto di ebollizione (3).

È altresì noto che il tallio, la cui densità di vapore conduce al peso molecolare $Tl_2 = 408,2$ (4) è indubbiamente monoatomico in soluzione nello zinco, nel cadmio e nello stagno (5) coi quali non si combina (6).

E il bismuto che nelle amalgame ha il peso molecolare $Bi_1 = 208,5$ (7), alle più alte temperature ha ancora una densità molto prossima a Bi_2 (8).

Un esempio anche più istruttivo è dato dal cloruro rameoso. Per le esperienze ebullioscopiche di Werner (9) in piridina, solfuro di metile e di etile, di Beckmann (10) in chinolina e per le determinazioni crioscopiche dello stesso autore in cloruro mercurico (11), il cloruro rameoso avrebbe in questi solventi una grandezza molecolare intermedia alle formule $CuCl$ e Cu_2Cl_2 ; inoltre l'ebullioscopia in $BiCl_3$ (PE 447°), secondo Rügheimer e Rudolfi (12) e le misure elettrochimiche di Bodlaender e Storbeck (13) in soluzione acquosa, conducono senz'altro alla formula $CuCl$. Ora, « die Bestimmung des speci-

(1) A questo riguardo si può consultare la mia prima Memoria sui poliioduri. Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, serie 5^a, pag. 584.

(2) Cfr. Auwers, Z. f. physik. Chem., 42, pag. 213.

(3) Cahours, an. 1845, t. LVI, pag. 176.

(4) Biltz e V. Meyer, Ber., 22, pag. 725.

(5) Heycock e Neville, Proc. Chem. Soc., 1896-97, n. 176, pag. 60; CC. 1889, I, pag. 666; CC. 1891, I, pag. 129.

(6) Vegesak, Z. f. anorg. Chem., 52, pag. 30; Kurnakow e Puschin, CC. 1902, I, pag. 172.

(7) Ramsay, Z. f. physik. Chem., 3, pag. 359; Tammann, Z. f. physik. Chem., 3, pag. 441.

(8) Biltz e V. Meyer, loc. cit.

(9) Z. f. anorg. Chem., 15, pag. 1.

(10) Z. f. anorg. Chem., 51, pag. 236.

(11) Z. f. anorg. Chem., 55, pag. 175.

(12) Lieb. Ann., B. 339, pag. 311.

(13) Z. f. anorg. Chem., 31, pp. 1 e 458.

« fischen Gewichtes des Dampfes bei 1560° führt nach Untersuchungen von
« V. Meyer und C. Meyer ⁽¹⁾ zu einem der Formel Cu_2Cl_2 (theoretische
« Dichte 6,83) entsprechenden Werthe (gefunden 6,93) und die Erhöhung
« der Temperatur auf 1692° bewirkt nach H. Biltz und V. Meyer ⁽²⁾ nur
« eine geringe Abnahme (gefunden 6,60 und 6,44). Dagegen führen unsere
« Molekulargewichtsbestimmungen in siedender Wismuthelordlösungen exat
« zur Formel CuCl , also bei einer Temperatur von 447° » ⁽³⁾.

Dunque, il fenomeno da me osservato non è unico: e non mi risulta che sia stato mai revocato in dubbio il risultato delle misure crioscopiche od ebullioscopiche quantunque ragioni di analogia e di comportamento diverso allo stato di vapore si prestassero a critiche della natura di quelle esposte dal prof. Paternò. Io non credo, quindi, di aver preteso dalla crioscopia più di quanto essa possa dare.

Chimica — *Su un sale doppio di nitrato ed ossalato di torio.* Nota di O. ANGELUCCI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Chimica fisiologica. — *Soluzione di argento colloidale ottenuta per azione dell'acqua distillata pura sull'argento metallico.* Nota di MARGHERITA TRAUBE-MENGARINI ed ALBERTO SCALA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica fisiologica. — *Ricerca del fosforo colla lastra fotografica* ⁽⁴⁾. Nota del prof. LUIGI SABBATANI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

L'anno scorso, desiderando fare uno studio dell'assorbimento, ripartizione e fissazione, della scomparsa ed eliminazione del fosforo nell'avvelenamento acuto, mi persuasi presto che i metodi analitici ordinariamente usati (Mitscherlich, Dusart e Blondlot, Scherer) non potevano servire affatto al mio scopo: perchè quantunque siano sensibilissimi, non lo sono ancora abbastanza, per le quantità piccolissime di fosforo che avrei dovuto cercare; perchè esigono la

⁽¹⁾ Ber., 12, pag. 1283.

⁽²⁾ Loc. cit.

⁽³⁾ Rügheimer e Rudolf, loc. cit., pag. 345.

⁽⁴⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di farmacologia della R. Università di Parma.