

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 3 ottobre 1909.

Chimica. — *Le combinazioni del selenio e del tellurio col mercurio* (<sup>1</sup>). Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Sulla natura delle combinazioni del selenio e del tellurio col mercurio non si hanno che delle notizie incomplete e di data non recente. Vengono descritti nei trattati di chimica un seleniuro HgSe ed un telluro HgTe i quali si riscontrano anche in natura e costituiscono i minerali Tiemannite (HgSe) e Coloradoite (HgTe) (<sup>2</sup>). Inoltre le proprietà del seleniuro e ancor più del telluro assomigliano in qualche punto alle amalgame, poichè tanto il selenio che il tellurio tritutati in mortaio con del mercurio vi si combinano dando luogo ad una massa lucente scorrevole che ha l'aspetto delle amalgame: ciò è reso verosimile anche dalle proprietà debolmente elettropositive del tellurio e del selenio (<sup>3</sup>).

Mi è parso perciò non del tutto inutile l'indagare nuovamente la natura di queste combinazioni, applicandovi anche i metodi dell'analisi termica che hanno servito a chiarire, oltre che ad altri metodi, la vera costituzione delle amalgame.

*Seleniuro di mercurio HgSe*

(Con la collaborazione di R. Sacerdoti).

Berzelius (<sup>4</sup>) l'ottenne per riscaldamento dei due elementi: se il mercurio è in eccesso distilla per il primo, e rimane una massa bianca come

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.

(<sup>2</sup>) Groth, *Chemische Krystallographie*, Erster Teil, pag. 152.

(<sup>3</sup>) Abegg, *Handbuch der anorg. Chemie*, Band II, 2, pag. 633.

(<sup>4</sup>) Moissan, *Traité de Chimie minérale*, Vol. V, pag. 324.

lo stagno e coerente, che poi distilla a temperatura un po' superiore: se il selenio è in eccesso distilla per il primo e rimane una massa grigio cristallina chiamata seleniuro di mercurio al massimo.

Anche e Ulsmann<sup>(1)</sup> l'ottiene per riscaldamento diretto dei due elementi nei rapporti atomici Hg:Se, oppure 2 Hg:Se. In quest'ultimo caso distilla prima il mercurio: in entrambi i casi sublima ad alta temperatura una massa cristallina splendente.

In seguito Margottet<sup>(2)</sup> studia i prodotti che hanno natura di amalgama. Questa si ottiene tritutando con mercurio il selenio vetroso. La combinazione è lenta e la massa pastosa di colore bianco-stagno diventa a poco a poco nera pulverulenta, ciò che succede rapidamente a 400°: il prodotto possiede allora la composizione HgSe ( $d=8,165$ ). Invece il selenio rosso ottenuto per precipitazione dopo esser stato portato rapidamente a 100° non si combina col mercurio a temperatura ordinaria, ciò che succede per riscaldamento a 440° per 24 ore. Il seleniuro così ottenuto e sublimato in tubo chiuso nel vuoto a 460° forma cristalli grigio-ferro, monometrici ( $d=8,21$ ).

Infine il Little<sup>(3)</sup> afferma di aver ottenuto, ripetendo le esperienze di Berzelius un sublimato di cristalli aventi la composizione Hg<sub>2</sub>Se ( $d=8,877$ ). Tale seleniuro mercurioso è però negato dagli altri sperimentatori ed anche da noi.

Le esperienze da noi eseguite confermano l'esistenza del seleniuro di mercurio HgSe: però molte delle osservazioni dei citati autori devono essere corrette, perchè per la maggior parte dei casi essi dovevano trovarsi in presenza di seleniuro con eccesso di selenio.

La combinazione diretta dei due elementi per opera del calore avviene lentamente. Se al mercurio contenuto in una provetta di vetro poco fusibile si aggiunge del selenio vetroso o cristallino finamente polverizzato e poi si riscalda, il selenio fonde ed a temperatura più alta avviene la combinazione: però quando si arriva a circa 400°, tutti i miscugli in proporzione maggiore di 33 atomi su 100 di miscela, distillano mercurio: se si riscalda ora con rapidità la massa residua, costituita dal composto con selenio in eccesso, fino a 600°-650°, essa sublima integralmente depositandosi sulle pareti fredde del tubo in bei cristalli di color nero violaceo. Queste esperienze provano che alla pressione ordinaria la combinazione avviene solo in presenza di un eccesso di selenio, la cui separazione dal composto è difficile: necessita ricorrere ad una distillazione lenta e frazionata a temperature successivamente crescenti: in ultimo si ottiene un prodotto cristallino corrispondente esattamente alla formola HgSe.

(<sup>1</sup>) Liebig's Annalen, 116, 122 (1860).

(<sup>2</sup>) Moissan, l. cit., Ann. Sc. Ec. Norm. (2)-8-279 (1879).

(<sup>3</sup>) Liebig's Annalen, 112, 214 (1859).

Una miscela precedentemente fusa (atomi % di selenio = 68) venne sottoposta a distillazione in una provetta dapprima a 400°, poi a 450°-500°-600°-700° separando mano mano i prodotti di distillazione. Prima di 600° la parte distillata è piccola e costituita in gran parte di selenio: a 600° distilla la maggior parte della massa e rimane sul fondo un residuo nero cristallino. Il prodotto raccolto a 600° dimostrò di contenere il 44,36 % in peso di mercurio (1). Il residuo cristallino portato in seguito a 700° sublimò completamente. L'analisi diede:

Trovato	Calcolato per HgSe
Hg 70,65 %	71,63 %

Un altro miscuglio all'incirca nelle proporzioni uguali al precedente, preparato per fusione e sottoposto allo stesso trattamento diede, per la parte sublimata sopra 600° il seguente risultato analitico:

Trovato	Calcolato per HgSe
Hg 71,44 %	71,63 %

La combinazione completa quando i due elementi sono mescolati nel rapporto atomico 1:1 avviene solo in tubo chiuso e ad elevata temperatura. Se il tubo chiuso viene riscaldato solo dal lato ove si trova la miscela a 400°-500°, anche dopo parecchio tempo rimane del mercurio libero: occorre immergerlo completamente in un bagno ad aria o a sabbia e mantenerlo a 550°-600 per diverso tempo: in tal modo per la pressione del mercurio che tende a sfuggire alla reazione, questa si opera in modo completo. La massa così ottenuta ha aspetto cristallino e non vi è nessuna traccia di mercurio libero. Ridotta in polvere e scaldata in tubo aperto sublima tutta sopra 600° senza scomposizione.

Trovato	Calcolato per HgSe
Hg 71,54 %	71,63 %

Anche nel vuoto sublima facilmente senza decomposizione.

Trovato	Calcolato per HgSe
Hg 71,84 %	71,63 %

È noto che tritutando in mortaio del selenio con molto mercurio si ottengono delle masse pastose aventi l'aspetto delle amalgame. A differenza

(1) Le analisi vennero eseguite col metodo elettrolitico di Schmit (A. Classen, *Quant. Analyse durch Elektrolyse*, V ediz., 1908, pag. 259). Si scioglie la sostanza in acqua regia, poi si neutralizza con potassa caustica e si aggiunge 3-5 gr. di cianuro potassico: si diluisce con acqua nella capsula di Classen e si elettrolizza con una densità di corrente  $ND_{100} = 0,03$  Ampère. Il metodo fornisce risultati un po' superiori al vero.

di quanto afferma il Margottet, tanto il selenio vetroso quanto quello cristallino si amalgamano: però occorre triturare parecchio tempo prima di ottenere una pasta omogenea di color grigio-piombo. Per conoscere la natura di questa amalgama vennero istituiti diversi saggi analitici.

I prova. — L'amalgama appena preparata venne filtrata a pressione ridotta attraverso pelle di camoscio. La polvere nera rimasta sulla pelle e che a forte ingrandimento non dimostra contenere mercurio libero, diede all'analisi

Trovato	Calcolato per HgSe
Hg 55.81 %	71.63 %

II prova. — Amalgama trattata come la precedente, ma dopo prolungata triturazione. Hg trovato = 70.69 %.

III prova. — Amalgama filtrata attraverso pelle di camoscio e poi sfregata leggermente su lamina di rame. Hg trovato = 69.13 %.

IV prova. — Come la III; Hg trovato = 65.51 %.

Quando le amalgame vengono lasciate a sè per diverso tempo esse separano una polvere nera e ciò si ottiene più facilmente per moderato riscaldamento. Triturando di nuovo si ottiene la stessa massa pastosa primitiva. Sulla natura di queste amalgame quindi si può dire che il selenio si combina col mercurio formando il seleniuro: tuttavia la combinazione è lenta ed incompleta come dimostrano le analisi: per triturazione si forma così una massa pastosa apparentemente omogenea che poi per riposo o per filtrazione o per riscaldamento separa facilmente il mercurio in eccesso: essa perciò risulta costituita da un miscuglio meccanico di mercurio e composto.

Vennero eseguite infine con le miscele ricche in selenio delle ricerche mediante l'analisi termica. Non è stato possibile però costruire un diagramma di fusione del sistema HgSe, in causa del comportamento del selenio alla fusione. Tuttavia si è dedotto qualche dato interessante.

I. Curve di congelamento. — Se si sottopongono le miscele dei due elementi nelle proporzioni di 98, 95, 90, 80, 70 atomi per cento di selenio alla fusione fino a 500-550° si ottiene una massa costituita da una parte liquida ed una parte che non si scioglie. Non è possibile riscaldare a temperatura più elevata, perchè come già si disse, distillerebbe tutto il prodotto. Per raffreddamento si ottiene quasi sempre un solo arresto termometrico, variante nelle diverse prove fra 132° e 139°. Benchè nella durata degli arresti non vi sia regolarità, pure le miscele più ricche in selenio presentano un arresto di durata più lunga che le altre. Fino alle dette temperature la massa non è solida, ma fortemente vischiosa: dopo la massa è solida ed ha l'aspetto cristallino caratteristico del selenio metallico.

II. — Le curve di fusione delle stesse miscele presentano un arresto termometrico compreso fra 216° e 218°. Il selenio puro fonde a 220°. Si può dunque concludere che il seleniuro HgSe si scioglie pochissimo nel selenio anche a temperatura elevata. L'arresto termometrico delle curve di fusione corrisponde all'eutectico  $\text{Se} + \text{HgSe}$ . L'arresto termometrico delle curve di congelamento è dovuto alla rapida trasformazione del selenio soprafuso nella forma stabile del selenio grigio metallico (1).

*Tellururo di mercurio HgTe*

(Con la collaborazione di C. Aureggi).

Le notizie che si hanno sul tellururo di mercurio sono ancor meno precise di quelle sul seleniuro.

Klaproth e Berzelius affermano che il tellurio ed il mercurio formano una amalgama bianco-stagno.

Soltanto il Margottet (2) ha eseguito qualche ricerca più estesa; ma i suoi dati sono poco chiari e meritano poca fiducia. Egli afferma che il tellurio si combina al mercurio, ma che per riscaldamento del composto in un gas inerte alla pressione ordinaria o nel vuoto, il mercurio si separa completamente per distillazione. Prepara il composto scaldando il tellurio in un tubo contenuto in un forno a riverbero e attraversato da una corrente di vapori mercuriali e idrogeno: nella combinazione si sviluppa calore ed avvengono delle piccole esplosioni: ottiene così una polvere amorfa impregnata di mercurio libero che elimina per ulteriore riscaldamento a 360° in una corrente di gas inerte o nel vuoto sebbene già a tale temperatura il composto si decomponga in parte.

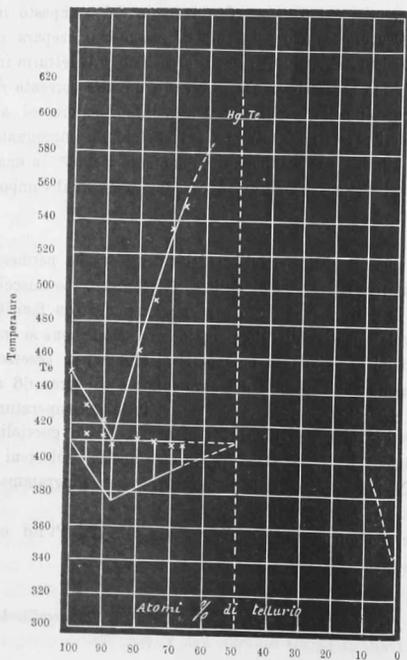
La natura spiccatamente metallica del tellurio ci ha permesso di applicare con buoni risultati i metodi dell'analisi termica. Le miscele di mercurio e tellurio in polvere reagiscono per riscaldamento con facilità sviluppando una notevole quantità di calore. Sottoposte alla fusione si trasformano in una massa completamente fusa purchè il tellurio sia in eccesso sul mercurio e precisamente fino ad un contenuto minimo di circa 66 atomi per 100 di miscela. Le miscele meno ricche in tellurio a temperatura elevata si decompongono con messa in libertà di mercurio, le cui goccioline di condensazione cadendo nella massa fusa producono quelle esplosioni osservate dal Margottet. Non è stato possibile perciò costruire un diagramma completo di equilibrio del sistema Te-Hg.

Le ricerche vennero eseguite mediante una pila Pt-PtRd ed un galvanometro di Siemens e Halske.

(1) R. Marc, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens*.

(2) Moissan, *Traité de Chimie minérale*, Vol. V, pag. 328.

Atomi di Te per 100 di miscela	Temperatura superiore iniziale di cristallizzazione	Temperature eutectiche	Durate eutectiche in secondi
100	451°	—	—
95	431°	414°	141
90	422°	413°	218
87.8	—	408°5	346
80	464°	411°	262
75	493°	410°	199
70	535°	408°	152
66.6	548°	408°	143
60	?	413°	?



Tutti i miscugli studiati presentano nelle curve di solidificazione un rallentamento termometrico ed un arresto eutectico a 410°. Dalla forma del diagramma rappresentante i tempi di durata eutectica si deduce l'esistenza di un tellururo di mercurio  $HgTe$  che però alla pressione ordinaria fonde con decomposizione, ed il limite più alto di stabilità corrisponde a 550° circa. L'eutetico  $Te + HgTe$  corrisponde ad una concentrazione di 87 atomi % di  $Te$ , ed ha un aspetto cristallino assai netto. Il tellurio si scioglie assai poco nel mercurio, come lo comprova il piccolissimo ed incerto abbassamento del punto di fusione del mercurio corrispondente all'eutectico  $HgTe + Hg$ .

Alla temperatura ordinaria il tellurio triturato in mortaio con del mercurio si combina assai più facilmente del selenio ed in modo completo, dando luogo ad una massa pastosa di color bianco grigiastro, ma con aspetto più metallico di quella del selenio. Per filtrazione, per lungo riposo o meglio per moderato riscaldamento si isola in polvere grigio-scura il composto  $HgTe$ . Anche un miscuglio nei rapporti atomici 1:1 forma per triturazione una pasta dura avente l'aspetto noto delle amalgame liquide. Però dopo un riposo di molte ore si trasforma in una polvere grigio-nera.

Infine venne tentata la distillazione nel vuoto del composto. Esso si decompone ad una temperatura un po' superiore a quella di ebullizione del mercurio, cioè a circa 370°.

*Chimica-fisica. — Modificazioni delle proprietà chimico-fisiche del siero di sangue riscaldato a 55°-60° C* (<sup>1</sup>). Nota del dott. G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrispondente F. BOTTAZZI.

Sulle modificazioni che subiscono le proprietà chimico-fisiche del siero di sangue esposto per un tempo più o meno lungo alla temperatura di 55°-60° C, non esistono altre ricerche all'infuori di quelle di Dietrich, v. Zeynek, G. P. Pick (<sup>2</sup>) i quali non trovarono differenze degne di nota fra siero di sangue scaldato e non scaldato riguardo al punto di congelamento e alla conduttività elettrica. Sicchè non mi è parso inutile tornare sull'argomento e studiare altre proprietà chimico-fisiche; tanto più che anche sulla natura chimica delle mutazioni che subiscono le proteine del siero, esposte alla temperatura di 55°-60° C, non esiste completo consentimento fra gli autori che si sono occupati dell'argomento. Infatti, mentre Starke (<sup>3</sup>) ritiene che a 56° C le albumine si trasformino in globuline, L. Moll (<sup>4</sup>), dubitando che i corpi

(<sup>1</sup>) Dal Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(<sup>2</sup>) Berlin., Klin. Wochenschrift, n. 43, 1902.

(<sup>3</sup>) Starke, Zeitschr. f. Biologie, XL, 419 e 494.

(<sup>4</sup>) L. Moll, Hofmeister's Beiträge, IV, 563.