

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

Tutti questi ultimi risultati aprono un nuovo campo di ricerche; si tratta infatti di esaminare, con questi ed altri metodi fisico-chimici, la formazione di complessi da parte dei due acidi molibdicici, e le loro relazioni vicendevoli. Sono avviate ricerche in proposito in questo laboratorio.

Va pure ricordato che ugualmente fruttuose ci promettono di riuscire ricerche simili sui tungstotartrati. Il $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{WO}_3$ per aggiunta di H_2O_2 cambia il suo potere rotatorio da $+285^\circ$ a $+223^\circ$, valore che raggiunge solo con un certo eccesso di H_2O_2 perchè il persale sembra essere un poco idrolizzabile, come lo è pure l'acido pertungstico libero (Pissarjewsky). Inoltre la decomposizione catalitica è assai meno vivace che col molibdotartrato, e ciò pure concorda con quanto ha trovato il Brode sulle accelerazioni catalitiche della reazione $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI}$.

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio in soluzione* (1).
Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

1. Nella prima Nota sullo stesso argomento (2) io riferivo il risultato di alcune determinazioni del peso molecolare del selenio sciolto in iodio e, valendomi del fatto che i due elementi non formano per fusione reciproca alcun composto e non sono nemmeno parzialmente isomorfi, concludevo dagli abbassamenti osservati che il peso molecolare del selenio in soluzione nell'iodio corrisponde alla molecola Se_2 .

Inoltre, ricordando che misure precedenti di Beckmann in ioduro di metilene (3) e in fosforo (4) avevano invece condotto a grandezze molecolari dell'ordine Se_8 , facevo notare come il comportamento del selenio fosse diverso da quello dello zolfo la cui molecola è egualmente complessa in tutti i solventi considerati e mi riservavo di rivedere in seguito più dettagliatamente l'esattezza delle mie osservazioni.

Dopo di aver studiato le proprietà dell'iodio come solvente crioscopico (5) e corretta la costante d'abbassamento molecolare proposta da Timmermans (6) riprendo l'esame del sistema selenio-iodio sia per verificare i primi risultati sperimentali sia per esaminare il valore di argomenti addotti ultimamente a sostegno della esistenza di ioduri di selenio.

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

(2) Rend. Acc. Lincei, XVII, 2° sem., pag. 389 (1908).

(3) Z. physik. Chem., 42, pag. 853 (1903).

(4) Z. physik. Chem., 22, pag. 614 (1897).

(5) Questo studio verrà pubblicato fra poco.

(6) Journ. de Chimie Phys., 4, pag. 170 (1906).

Riporto una nuova serie (2^a serie) di misure crioscopiche eseguite con le opportune cautele, adoperando dell'iodio ripetutamente sublimato e del selenio amorfo ($d = 2.25$) purificato col metodo di Keller (1); i pesi molecolari sono calcolati colla costante $k = 213$ da me stabilita.

TABELLA I.

conc. %	d	PM ($k = 213$)
	1 ^a Serie.	
0.5094	0.86	126.2
1.0710	1.71	133.4
1.6330	2.52	138.1
2.200	3.34	140.3
0.5186	0.87	127.0
1.052	1.68	133.4
1.505	2.35	136.4
	2 ^a Serie.	
0.2635	0.44	127.6
0.7649	1.25	130.4
1.378	2.03	144.6
2.772	4.04	146.1
3.804	5.39	150.3
5.038	6.87	156.2
6.341	8.32	162.2
8.013	10.37	164.6

Come si vede, gli abbassamenti ottenuti nella mia prima serie di misure (l. c.) sono confermati e i pesi molecolari calcolati colla nuova costante sono ancora dell'ordine $Se_2 = 158.4$ benchè raggiungano questo valore soltanto in soluzione concentrata.

Comunque siano da interpretarsi i risultati delle determinazioni a bassa concentrazione, nello stato attuale delle nostre cognizioni sul sistema selenio-iodio non si potrebbe sostenere conclusione diversa da quella di già proposta: che gli abbassamenti osservati siano in effetto dovuti alla grandezza molecolare della sostanza sciolta. Infatti le misure di Pellini e Pedrina (2) contro cui non è stata mossa obbiezione e che costituiscono il necessario fondamento a conclusioni di tale specie, hanno un'importanza decisiva.

Data la natura dei due elementi, come gli autori avvertono e specialmente del selenio in cui i fenomeni di allotropia e di sopraraffreddamento sono così evidenti, non è agevole stabilire con eguale precisione ogni tratto

(1) Journ. Am. Chem. Soc., 19, pag. 771.

(2) Rend. Acc. Lincei, XVII, serie 5^a, pag. 78 (1908).

della curva di equilibrio. Ma si osservi che l'esistenza dei presunti composti Se_2I_2 (50 % atomico di Se) e SeI_4 (20 % atomico di Se) dovrebbe essere rivelata dal tratto di curva che da 0 va al 50 % atomico di Se, tratto lungo il quale anche per la mia personale esperienza, è possibile determinare esattamente il punto in cui comincia a separarsi allo stato solido l'iodio puro. L'eutectico corrisponde al composto Se_2I_2 che per analogia cogli altri derivati alogenati del selenio e dello zolfo (cloro- e bromoderivati) dovrebbe presentare la maggiore stabilità.

Ad ogni modo, l'esistenza di un arresto eutectico ad una stessa temperatura per tutto l'intervallo di concentrazione 0-100 % è una importante conferma che nel campo del fuso non si ha formazione di composti fra il selenio e lo iodio.

La possibilità che la molecola Se_8 si dissocia in soluzione in modo dipendente dalle condizioni sperimentali (temperatura, diluizione, azione del solvente ecc.) è stata da me di nuovo stabilita con misure crioscopiche in cloruro mercurico⁽¹⁾ in confronto colla stabilità della molecola S_8 dello zolfo. Cade perciò una prevenzione teorica e viene a mancare il valore di un'analogia che fu invocata contro le mie conclusioni⁽²⁾.

Il selenio separantesi dalle soluzioni in iodio è verosimilmente la modificazione metallica (Se_7): infatti si presenta sotto forma di polvere nerogrigia cristallina insolubile in CS_2 (densità = 4.7?). Deve notarsi che la trasformazione delle diverse varietà di selenio in selenio cristallino avviene rapidamente nell'intervallo di temperatura 100°-200° entro cui sono appunto comprese le mie esperienze⁽³⁾.

2. Agli stessi risultati è giunto recentemente Beckmann⁽⁴⁾: in continuazione alle sue importanti ricerche in cloro e bromo⁽⁵⁾ egli ha caratterizzato lo iodio quale solvente ebullioscopico ($k=110$) e crioscopico ($k=210$) ed ha determinato coi due metodi il peso molecolare dello zolfo e del selenio.

« Lo zolfo fornisce in iodio » così in sostanza si esprime « come in » CS_2 e in altri indifferenti solventi organici molecole complesse, approssimativamente S_8 , mentre per il selenio, come di già Olivari ha trovato, ha « luogo una dissociazione delle molecole complesse (Se_{10} , Se_8) tale che in

(¹) Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 2° sem., pag. 94.

(²) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, pag. 632; vol. XVIII, 1° sem., pag. 465.

(³) Cfr. Gmelin-Kraut Hand anorg. Chem., B. I. I., pag. 727.

(⁴) Z. f. anorg. Chem. B 63 (1909), pag. 63, 29 marzo.

Il prof. Beckmann fu da me avvisato sin dal 10 febbraio scorso che nel mio laboratorio si studiava l'iodio come solvente; per comune accordo venne deciso di procedere in modo parallelo.

G. Plancher.

(⁵) Z. f. anorg. Chem. 51 (1906) pag. 96; Physik-chem. Centralblatt 6 (1908) pag. 49; Z. f. physik. Chem. 46 (1903), pagg. 861 e 65 (1908) pag. 288.

« soluzione concentrata si ottengono valori prossimi ad Se_2 e valori più piccoli in soluzione diluita.

« Il grado della dissociazione non varia molto colla temperatura (PE 183°, PF 113°).

« Si sarebbe propensi a ricondurre l'anomalo comportamento del selenio alla sua maggiore capacità di combinazione collo iodio.

« Essendo noto per le mie antiche ricerche che le soluzioni contenenti iodio libero sono violette e quelle che lo contengono combinato col solvente hanno colore rosso-bruno, si può inversamente dalla variazione di colore delle soluzioni iodiche violette giudicare se lo iodio entra in combinazione (¹).

« Ora, le soluzioni violette di iodio in solfuro di carbonio o tetracloruro di carbonio conservano il loro colore per aggiunta di zolfo anche per riscaldamento, mentre per scuotimento con selenio non ostante la piccola solubilità già a freddo interviene un cambiamento di colore in rosso-bruno.

« Se per queste esperienze si sarebbe indotti a ricercare in una combinazione collo iodio la ragione dell'anomalo comportamento del selenio alle determinazioni di peso molecolare, a ciò si oppone d'altra parte un lavoro di Pellini e Pedrina i quali, determinando la curva completa di fusione dello iodio e selenio non trovarono alcun accenno per un composto ».

Da quanto precede risulta che anche Beckmann si rende ben conto del valore delle misure di Pellini e Pedrina; tuttavia egli non giunge ad alcuna conclusione perchè le sue esperienze colorimetriche gli confermano il sospetto che la ragione dell'anomalo comportamento del selenio sia da ricercare in una combinazione collo iodio.

Che il selenio presenti di fronte agli alogeni una maggiore capacità di combinazione dello zolfo risulta attendibile dalla sua posizione nel gruppo; le esperienze di Beckmann qualora fossero probative (e vedremo che possono altrimenti interpretarsi) dimostrerebbero però che combinazioni fra selenio e iodio possono esistere in soluzione cioè ad una temperatura e in condizioni sperimentali diverse da quelle in cui si compie la determinazione del peso molecolare.

Le prove colorimetriche poi eseguite nel modo sopra citato presuppongono che le sostanze da studiarsi collo iodio diano, per loro conto, delle soluzioni incolore nei solventi adoperati: questa condizione è raggiunta dallo zolfo, ma non dal selenio amorfo le cui soluzioni in solfuro di carbonio hanno colore giallo.

Per ciò, io ho preparato una soluzione satura a 25° di selenio amorfo in CS_2 e una soluzione di iodio al 0,4 ‰: una porzione di quest'ultima

(¹) Cfr. Lachman C. C. 1903, I, pag. 617; Hantysch e Vagt Z. physik. Chem 38 (1901) pag. 727; Strömholm Z. physik. Chem. 44 (1903) pag. 721.

fu agitata (a 25°) con selenio amorfo fino a saturazione, con che il colore violetto primitivo passò al rosso-bruno; lo stesso colore rosso-bruno si potè osservare sovrapponendo semplicemente i recipienti che contenevano le soluzioni singole gialla del selenio e violetta del iodio, e guardando per trasparenza.

Dunque già dal punto di vista qualitativo appariva evidente che il colore rosso-bruno osservato da Beckmann era la risultante ottica dei colori giallo e violetto spettanti ai due componenti: per stabilire se questo fatto sussistesse anche quantitativamente ho determinato, ricorrendo ad uno spettrofotometro di Hüfner, il coefficiente di estinzione E delle soluzioni precedenti di selenio e iodio in una regione dello spettro corrispondente ad una lunghezza d'onda di 460 $\mu\mu$: ho quindi mescolato volumi eguali delle due soluzioni e del miscuglio ho nuovamente determinato il coefficiente E^m nella stessa regione dello spettro.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

TABELLA II.

Soluz. in CS ₂	conc.	E ($\mu\mu = 460$)
di I	0.4 ‰	0.56
di Se amorfo	satura a 25°	0.49
dei due elementi	volumi eguali delle soluz. preced.	0.53

La somma dei coefficienti di estinzione delle due soluzioni di iodio e selenio è $0.56 + 0.49 = 1.05$. Ora, poichè la concentrazione dei due elementi nel miscuglio è metà di quella delle loro singole soluzioni, dato che nessun fenomeno chimico intervenga che possa alterare il potere di assorbimento, anche il coefficiente E del miscuglio dovrà essere metà ciò che, nei limiti degli errori sperimentali, appunto si verifica.

Naturalmente le soluzioni di iodio in CS₂ non variano sensibilmente di colore se si agitano con selenio metallico (insol. in CS₂). Nemmeno per le soluzioni di iodio in CCl₄ mi è stato possibile di osservare cambiamenti apprezzabili di colore quando vengano cimentate con selenio: si sa infatti che esso è insolubile in CCl₄.

Alla fine della sua breve Nota, Beckmann considera la regolarità da me accennata secondo cui già in soluzione la complessità molecolare del selenio sarebbe tanto minore quanto a più alta temperatura si fanno le determinazioni; a questo proposito ho io stesso dichiarato (1) che se la temperatura può avere influenza sulla complessità molecolare essa non è il solo elemento da cui dipenda e mi proponevo, estendendo le ricerche, di indagare qual parte vi abbiano la natura del solvente e le altre condizioni sperimentali.

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII 1° sem., pag. 465.

Sarà poi interessante di stabilire se, come è stato dimostrato per lo zolfo (¹), anche per il selenio le diverse modificazioni allotropiche possiedono la stessa grandezza molecolare, ben inteso quando si operi in condizioni opportune.

CONCLUSIONI.

1. Il peso molecolare del selenio in soluzione nello iodio è dell'ordine di grandezza Se_2 ; questo valore si raggiunge per altro a concentrazioni superiori al 5 %: in soluzione più diluita si ottengono valori più bassi.

2. Il selenio che cristallizza dalle soluzioni iodiche è insolubile in solfuro di carbonio ed appartiene verosimilmente alla modificazione metallica.

3. La variazione di colore che interviene nelle soluzioni iodiche violette solfocarboniche per scuotimento con selenio amorfo, non deve di necessità attribuirsi ad una combinazione fra i due elementi, ma si spiega ammettendo che lo spettro di assorbimento della soluzione rosso-bruna del miscuglio, sia come la sovrapposizione dei due spettri di assorbimento delle soluzioni violetta dello iodio e gialla del selenio in solfuro di carbonio.

Chimica. — *Ricerca di nuove sostanze fototrope* (²). Nota di M. PADOA e F. GRAZIANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In seguito ad alcune esperienze sui corpi fototropi, già descritte da uno di noi in una Nota precedente (³), abbiamo pensato a preparare il campo a più estese considerazioni su questo argomento, cercando nella stessa classe di sostanze, gli idrazoni, nuovi corpi fototropi. Ci siamo proposti di esaminare sia quelli già noti ma non ancora bene osservati sotto questo punto di vista, sia quelli non ancora preparati finora.

Una ricerca sistematica in questo senso, dato il gran numero dei composti da esaminare, non è cosa breve e noi siamo ben lontani dall'averla condotta a termine; per ora rendiamo noto quanto abbiamo fatto sperimentando con tre idrazine: la α - e la β -naftilidrazina e la *p*-totilidrazina, e con le seguenti aldeidi: benzoica, anisica, cinnamica, *p*-toluica, cuminalo, piperonale.

Le conclusioni d'indole generale che si possono ricavare finora dalle nostre esperienze sono le seguenti: sono fototropi tutti i β -naftilidrazoni pre-

(¹) Gloss, Journ. of Phys. Chem. 2, pag. 421. - C. C. 1899, 1, pag. 97; Smith e Holmes, Z. phys. Chem. 42, pag. 475; Popoff, C. C. 1903, 2, pag. 1265; Arostein e Meihuizen Z. phys. Chem. 30, p. 153.

(²) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(³) Questi Rendiconti, (1909) I. 694.