

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

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

1. In una precedente Nota, pubblicata nei Rendiconti di questa Accademia (2), io ho riferito alcune determinazioni del peso molecolare del selenio in soluzioni di iodio: comunico ora il risultato di analoghe ricerche eseguite in soluzione di cloruro mercurico fuso.

Il cloruro mercurico, introdotto da Beckmann (3) in crioscopia, può servire come solvente per gli elementi del gruppo dello zolfo: le soluzioni posseggono il colore caratteristico degli elementi stessi, e cioè giallo per lo zolfo e rossastro per il selenio: il tellurio, come si vedrà, non si scioglie inalterato.

Prima di procedere alle determinazioni del peso molecolare, ho creduto necessario di studiare l'equilibrio di solubilità (Lösungsgleichgewicht) tra i componenti dei miscugli binari $\text{HgCl}_2 - \text{S}$, $\text{HgCl}_2 - \text{Se}$, e dimostrare l'assenza di reazioni chimiche fra il solvente e il soluto.

Dall'esame dei diagrammi (figg. 1 e 2) e dei dati riassunti nelle tabelle I e II, risulta che la solubilità dei componenti non è reciproca: il cloruro mercurico fuso scioglie lo zolfo e il selenio, ma non si scioglie, praticamente almeno, in questi metalloidi. Il primo punto d'arresto T_1 è la temperatura di congelamento della soluzione (avente la concentrazione massima) che può esistere in presenza del metalloide fuso; T_2 è il punto di congelamento del metalloide stesso (4).

Pel tellurio non è possibile di determinare il diagramma di solubilità: si osserva soltanto un tratto di rapida discesa del punto di congelamento oltre cui non si riescono a realizzare arresti termometrici sicuri.

Varie sono le ragioni che inducono a ritenere l'assenza di reazioni chimiche tra lo zolfo o il selenio e il cloruro mercurico; anzitutto la natura

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

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 389. Cfr. anche Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 1° sem., pag. 465.

(3) Z. f. anorg. Chem., 55, pag. 175, (1907).

(4) Cfr. le curve analoghe di F. Doerinkel (Z. f. anorg. Chem., 48, pag. 185) e C. H. Matweson (Z. f. anorg. Chem., 48, pag. 191) per i sistemi $\text{Cu} - \text{Tl}$ e $\text{Mg} - \text{Na}$.

della curva di equilibrio, e precisamente la presenza nel sistema del metalloide fuso e libero.

Inoltre ho potuto stabilire che nei miscugli che gelano tra A e T₁ non è contenuto alcun prodotto di reazione (calomelano, seleniuro di mercurio, cloruro di selenio e simili) e che da essi è possibile separare quantitativamente, per semplice lisciviazione con acqua, il selenio inalterato.

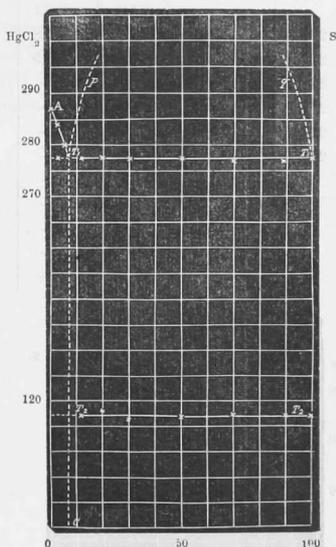


FIG. 1.

Ecco il risultato di alcune mie misure:

HgCl ₂	Miscela	Se	conc.	Se trovato	diff.
gr. 50	+ gr. 0,2594		0,5188	gr. 0,2589	- 0,0005
gr. 50	+ gr. 0,4033		0,8066	gr. 0,4037	+ 0,0004

TAV. I. — SISTEMA $HgCl_2 - S$

S % di miscela	T	T_1 1° punto di arresto	T_2 2° punto di arresto
0	287°	—	—
2.344	283.9	277.5	—
4.943	280.2	—	—
6.454	278	—	—
11.5	—	277.6	117°
20	—	277.8	118
30	—	277.2	116.5
50	—	277.5	117
70	—	277	117.5
89	—	277	117.5
100	—	—	117

TAV. II. — SISTEMA $HgCl_2 - Se$

Se % di miscela	T	T_1 1° punto di arresto	T_2 2° punto di arresto
0	287°	—	—
2.477	285.3	—	—
4.852	284	—	—
6.716	283.1	—	—
8.025	281.8	272	218.6
13.27	278.9	272.5	—
18.77	275	—	—
31	—	272.5	218
39	—	272.3	218.5
48.2	—	272.2	217.8
58	—	272.5	217.8
70	—	273	217
80	—	272	217
92	—	271.9	217.6
100	—	—	218

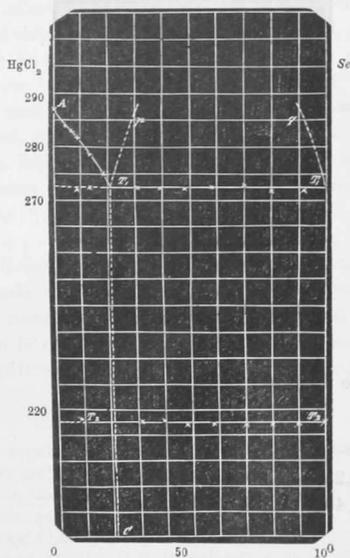
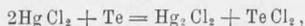


FIG. 2.

In quanto al tellurio, se da un lato i dati crioscopici non forniscono alcuna indicazione sulla natura dell'equilibrio, dall'altro l'esame analitico dei miscugli dimostra la formazione di una rilevante quantità di calomelano. Qui dunque interviene una reazione chimica, forse del tipo



la quale, poco probabile per il selenio, si verifica col tellurio, il cui carattere metallico è notevolmente accentuato.

2. Per le misure crioscopiche ho usato un apparecchio di Beckmann a bagno di paraffina e con manicotto di rame isolato con amianto. Il cloruro mercurico proveniva dalla fabbrica Kahlbaum e fondeva a $287^{\circ},5$ (non corr.).

Nelle seguenti tabelle riporto il risultato delle determinazioni crioscopiche.

Solfo $S_8 = 256$.

Conc. %	Δ	PM $k=340$
0,5174	0,70	252
1,2150	1,53	270
0,8291	1,10	256,2

Selenio $Se_8 = 633,6$.

0,2713	0,32	288,2
0,5727	0,55	354
2,0820	1,48	480
0,3316	0,36	324,4
0,6870	0,61	383
1,0410	0,88	402,2
1,6060	1,30	420
2,4680	1,81	463,7
0,1668	0,20	283,4
0,5437	0,53	348,8
1,1630	1,00	404,6
2,5440	1,66	465,1
0,1620	0,20	275,4
2,7250	1,88	492,8
0,1369	0,18	258,5
0,3298	0,34	329
3,886	2,35	562,3
5,1650	3,01	583,4
(7,2)	(3,9)	(627,7)
(9,8)	(5,2)	(640)

I valori tra parentesi sono calcolati dai numeri della tav. II.

Tellurio $Te_2 = 255,2$.

0,1695	0,35	164,6
0,5454	1,06	179
1,1320	1,97	195,3
2,000	3,23	210,5
5,5556	8,80	214,7

Le depressioni per lo zolfo sono normali e conducono alla molecola S_8 ; per il selenio invece corrispondono in soluzione diluita ad una complessità molecolare oscillante tra Se_3 ed S_4 , complessità che va aumentando colla concentrazione avvicinandosi al valore Se_8 . Se si rappresentano i dati in un diagramma concentrazione — peso molecolare si ottiene una curva che assomiglia ad una curva di dissociazione (fig. 3).

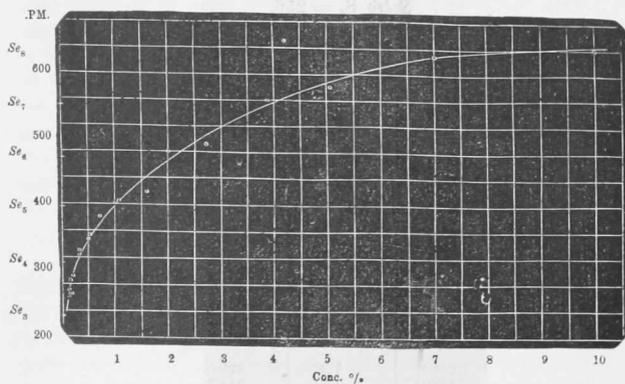


Fig. 3.

Non è infatti da escludersi la possibilità che allo stato di soluzione anche gli elementi poliatomici come i composti molecolari subiscano una dissociazione graduale dovuta alla speciale azione del mezzo, alla diluizione ed alla temperatura: ma tale fenomeno, mentre è assai comune p. es. per le molecole complesse dei composti organici ossidrilati, non era stato ancora osservato in modo sicuro per gli elementi a molecola poliatomica.

Soltanto per lo zolfo le determinazioni di Timofejff⁽¹⁾ e specialmente di Popoff⁽²⁾ indurrebbero ad ammettere una dissociazione parziale delle mo-

(¹) C. C., 1903, II, pag. 1266.

(²) C. C., 1903, II, pag. 1265.

lecole S_8 nelle soluzioni diluitissime di vari solventi (benzolo, dimetilanilina). In questo caso però il risultato delle misure si presta ad essere discusso, fra l'altro per la tenuità degli abbassamenti o degli innalzamenti osservati; nel caso del selenio invece l'andamento dei punti di congelamento è assai più conclusivo. Considerato che la curva di equilibrio non rivela alcuna anomalia di comportamento fra i due componenti; che le determinazioni furono eseguite su miscele il cui tenore in selenio non superava la concentrazione massima C; che si è stabilita l'assenza di reazioni chimiche fra il solvente e il soluto, io credo si possa ritenere dimostrata la *dissociazione delle molecole Se_8 per diluizione, in soluzione di cloruro mercurico.*

Farò notare che la dissociazione per diluizione ha, allo stato gassoso, un perfetto riscontro nella variazione della densità di vapore a temperatura costante e pressione variabile.

Se a 448° si determina la densità di vapore dello zolfo a diverse pressioni e se ne deduce il peso molecolare si trova appunto che esso aumenta coll'aumentare della pressione sino quasi a raggiungere il valore S_8 . Biltz e Preuner ⁽¹⁾ descrissero la isoterma densità-pressione relativa a questo fenomeno; la forma e la continuità della curva troverebbero, secondo gli autori, la spiegazione più naturale ammettendo che la dissociazione delle molecole S_8 proceda direttamente sino alle molecole S_2 : $S_8 \rightleftharpoons 4S_2$.

Senonchè, come essi avvertono, invece di una tale reazione quaternaria, importanti ragioni teoriche parlano in favore di una decomposizione in due stadi successivi, p. es.:



Io non credo di avere argomenti sufficienti per stabilire nel caso, teoricamente comparabile, del selenio quanti siano e quale complessità posseggano i prodotti di dissociazione della molecola Se_8 : si potrebbe ammettere per analogia che in soluzione di cloruro mercurico alle concentrazioni sperimentate le molecole Se_8 , Se_4 , Se_2 fossero in equilibrio fra di loro. Il valore limite Se_2 non è stato raggiunto ma è reso probabile dalle mie esperienze in iodio ⁽²⁾.

Per altro non si deve insistere su queste ipotesi: una conclusione sicura potrebbe trarsi soltanto da misure che permettessero una trattazione matematica, intesa a stabilire l'ordine della dissociazione ⁽³⁾.

Le determinazioni collo zolfo non mostrano probabile una dissociazione delle molecole S_8 almeno a concentrazioni superiori al 0,5%: la molecola S_8 avrebbe dunque una stabilità maggiore della molecola Se_8 . Questo fatto

⁽¹⁾ Ber. d. d. chem. Gesel., 34, pag. 2494; Z. f. physik. Chem., 39, pag. 323.

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

⁽³⁾ Nernst. Theoretical Chemistry, pag. 444.

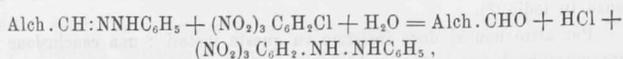
è in accordo con una regolarità accennata recentemente da Erdmann⁽¹⁾, secondo cui tra le proprietà che caratterizzano lo stato metalloidico v'è in generale la poliatomicità della molecola, mentre i metalli sono per lo più elementi a molecola monoatomica.

In ogni gruppo di elementi analoghi — come nella serie zolfo, selenio, tellurio — coll'aumentare del peso atomico aumenta il carattere elettropositivo e corrispondentemente a parità di condizioni, deve diminuire la tendenza alla complessità molecolare.

Disgraziatamente, le misure riferentisi al tellurio non permettono di completare il confronto. Per questo elemento le depressioni osservate sono intermedie a quelle richieste dalle molecole Te e Te₂, ma esse debbono attribuirsi al prodotto di una reazione tra i componenti (HgCl₂ e Te) piuttosto che alla grandezza molecolare della sostanza sciolta.

Chimica. — *Sulle proprietà basiche degli idrazoni*⁽²⁾. Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Gli idrazoni dovrebbero essere delle basi terziarie-secondarie, o ditezziarie; il carattere basico si conserva però solamente negli idrazoni di aldeidi e chetoni grassi o idroaromatici, mentre è assai affievolito negli idrazoni aromatici. La differenza di comportamento tra le due classi di idrazoni si può facilmente vedere dal contegno coi polinitroderivati aromatici. Come ho già mostrato in alcune Note precedenti, gli idrazoni dell'aldeide propionica, dell'acetone e della canfora danno dei picrati gialli, paragonabili a quelli delle ammine grasse⁽³⁾; mentre gli idrazoni delle aldeidi aromatiche si combinano coi derivati del trinitrobenzolo per dare dei composti di addizione intensamente colorati dal rosso al bruno, e sono perciò, sotto questo aspetto, paragonabili agli indoli, carbazoli e difenilamina. Col cloruro di picrile, poi, gli idrazoni grassi reagiscono, dando luogo a picrilfenilidrazina simmetrica⁽⁴⁾.



mentre gli idrazoni aromatici, nelle stesse condizioni d'esperienza forniscono dei composti di addizione⁽⁵⁾, sempre analogamente agli indoli, carbazoli e difenilamina.

(1) Z. f. anorg. Chem., 32, pag. 404.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) Questi Rendiconti, vol. XV, 2^o, 238.

(4) Id. Id.

(5) Questi Rendiconti, vol. XVI, 1^o, 409.