

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

in corso delle esperienze per la constatazione di questo effetto elettrodinamico col bismuto e con altri metalli.

6. L'ordine di grandezza, *relativo ai diversi metalli*, della f. e. m. indotta, è per la (7) corrispondente a quello dell'effetto elettromagnetico, e perciò, in prima approssimazione, dipende dal prodotto  $R\sigma$  del coefficiente di Hall per la conducibilità del metallo: prodotto che varia pei diversi metalli molto meno di  $R$ .

Ma poichè col bismuto gli effetti induttivi ottenuti non sono molto rilevanti (il galvanometro a telaio mobile subiva alla chiusura del campo una deviazione massima di circa 100 divisioni della scala), si può prevedere che l'effetto sarà accertabile nettamente, senza cure speciali, solo per pochi altri metalli, quali l'antimonio, il tellurio e forse anche il ferro.

7. Dell'effetto induttivo osservato, può darsi ancora una interpretazione più sintetica e suggestiva. Gli ioni del disco metallico, muovendosi in tutti i sensi come le molecole di un gas, si trovano sottoposti per effetto del campo magnetico supposto *crescente*, a una forza elettrica, dovuta alla variazione del campo, che tende a trascinarli *prevalentemente* lungo un cerchio concentrico al disco, e a una forza elettromagnetica, dovuta al valore attuale del campo, perpendicolare al moto, e perciò agente *con prevalenza* nel senso radiale: quest'ultimo moto sarà centripeto, com'è facile riconoscere, per entrambi gli ioni, se il campo è crescente, centrifugo nel caso opposto. A causa della loro ineguale mobilità, questa forza radiale è diversa per le due specie di ioni: essi si accumuleranno perciò in diversa misura al centro o alla periferia, opponendosi al nuovo arrivo di altri dello stesso segno qualora il circuito esterno sia aperto e non ne permetta l'uscita. L'esperienza descritta può quindi considerarsi come una vera centrifugazione magnetica degli ioni.

Fisica. — *Su alcuni nuovi modi di preparare soluzioni di Selenio colloidale*. Nota di A. POCHETTINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

1. I metodi finora usati per la preparazione di soluzioni colloidali si possono dividere in due gruppi: metodi di condensazione, nei quali si parte da un sistema dissociato in ioni e si provoca una parziale condensazione di questi: metodi di dispersione, nei quali si parte dalla costanza compatta e con mezzi convenienti se ne spezzano i legami molecolari; al primo gruppo appartengono i metodi di riduzione, di ossidazione, di idrolisi: al secondo i metodi meccanico-chimici e gli elettrici (<sup>1</sup>). Fra essi, quelli usati fin qui per la preparazione di soluzioni di Selenio colloidale, sono il primo del primo

(<sup>1</sup>) The Svedberg. Herstellung Kolloider Lösungen. Dresda, 1909.

gruppo e l'ultimo del secondo. Il meccanismo dei metodi di riduzione sembra possa enunciarsi schematicamente così: l'elemento da ridursi colloidale trovandosi nella soluzione di partenza allo stato di ioni, sottraggiamo a questi la loro carica elettrica e gli atomi risultanti, elettricamente neutrali, si uniscono in aggregati costituenti la fase dispersa della soluzione colloidale. Questa sottrazione di carica può farsi principalmente nei seguenti modi: o trasmettendo la carica in questione all'idrogeno che passa allo stato di ioni-idrogeno (riduzione all'anidride solforosa, all'idrossilamina, all'idrato di idrazina, ecc.), o trasmettendola a ioni di carica inferiore con tendenza ad assumerne una maggiore (riduzione di nitrati con citrato ferroso o con sali stannosi), o neutralizzandola per via elettrolitica, introducendo direttamente elettroni negativi (elettrolisi di soluzioni diluitissime di nitrati): di questi modi, l'unico che abbia dato risultati positivi nel caso del selenio, è il primo. I metodi di dispersione elettrica sono due: nel primo, la spolverizzazione della sostanza viene ottenuta mediante l'arco voltaico fra asticelle della sostanza stessa, a corrente continua nell'acqua distillata (Bredig), o a correnti ad alta tensione e ad alta frequenza nell'alcool isobutilico (The Svedberg); nel secondo, per un meccanismo ancora non ben noto, la spolverizzazione si ottiene facendo passare una corrente continua fra due lamine di platino, immerse in acqua pura, delle quali, quella unita al polo — è coperta parzialmente colla sostanza che si vuol disperdere (E. Müller); di questi metodi hanno dato per Selenio buon risultato quello di The Svedberg e quello di E. Müller.

2. Le soluzioni di Selenio colloidale che si ottengono coi diversi metodi, hanno caratteri diversi. Quelle preparate colla riduzione all'anidride solforosa o all'idrato di idrazina, hanno color rosso per riflessione, bleu per trasparenza e durano poco tempo, a meno che non si ricorra all'uso dei colloid protettori, per es. quelli di protalbinato o lisalbinato di sodio o di potassio. Le soluzioni ottenute col metodo di The Svedberg in alcool isobutilico sono rosse per riflessione e per trasparenza e durano soltanto uno o due giorni. Finalmente quelle ottenute col metodo E. Müller sono rosso-brune per trasparenza e rosso-giallastre per riflessione e, dopo dializzate, si mantengono per molto tempo.

Se si esaminano queste soluzioni col dispositivo ultramicroscopico, a condensatore di Abbe a fondo cieco, il loro comportamento è molto diverso. Le soluzioni che presentano il colore bleu per trasparenza e rosso per riflessione, deposte sul condensatore, appaiono rosse e con un ingrandimento di circa 100 diametri si riesce già a distinguere in esse delle particelle a contorno circolare color rosso-arancio; le soluzioni che hanno invece color rosso-bruno per trasparenza e rosso-giallastro per riflessione, appaiono sul condensatore di colore verde-giallastro, le particelle sospese sono molto più piccole e si comincia appena a distinguerle se si usa un ingrandimento superiore ai 700 diametri. La doppia colorazione quindi in bleu e rosso che presentano le

prime non è dovuta a un fenomeno di fluorescenza, come credono Gutbier e Schulze e come si trova esposto nei trattati, ma dipende dalla grandezza maggiore delle particelle.

3. Da alcune mie ricerche sulla solubilità del Selenio risulta che si possono preparare sospensioni di Selenio colloidale in solventi svariati solidi e liquidi; il metodo consiste nel far fondere il Selenio in un solvente adatto e chimicamente indifferente anche in quelle condizioni di temperatura. Se si prende uno dei corpi seguenti: Retene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Naftalina,  $\alpha$ -Naftolo,  $\alpha$ -Naftilammina, Difenilmetano, Difenilammina, Trifenilammina, Fenolo, Timolo, Paraffina e si riscaldano fino verso la loro temperatura di ebollizione (sempre superiore al punto di fusione del Selenio) in presenza di Selenio, si vede che il liquido va assumendo man mano un colore rosso sempre più carico, indicante che parte del vapore di Se è passato in esso liquido; questo, solidificato, conserva il color rosso. I punti di fusione e di congelazione, nonchè l'andamento delle curve di fusione e di solidificazione di queste soluzioni solidificate, sono praticamente eguali a quelli del solvente puro. Allo stato solido presentano color rosso, per trasparenza invece colore bleu, hanno insomma la doppia colorazione caratteristica delle sospensioni colloidali di Selenio a granuli più grossi. Queste nuove sospensioni solide possono rifondersi e risolidificarsi quante volte si voglia, e conservano sempre le stesse caratteristiche; è degno di nota il fatto che il Selenio rosso distribuito nel solvente solidificato non passa, alla fusione di questo, nello stato grigio-cristallino, neppure quando è disperso nell'Antracene e nell'acido ftalico i cui punti di fusione sono superiori alla temperatura di trasformazione del Selenio nello stato grigio-cristallino. Se si preparano al microtomo delle sezioni di queste sospensioni solidificate, di spessore non eccedente i 5  $\mu$ . e poi si osservano all'ultramicroscopio, si rileva subito la presenza di una distribuzione uniforme abbastanza fitta di particelle di Selenio; queste sono tanto più piccole quanto più elevata fu la temperatura raggiunta nella preparazione e quanto più lento fu il raffreddamento.

Se si sciolgono le sostanze su ricordate nei loro solventi, il Selenio passa ancora allo stato di notevole dispersione nel nuovo solvente liquido.

Le esperienze vennero condotte con le seguenti sostanze:

Solfuro di carbonio	Etere	Benzolo	Cloroformio	Alcool
Retene	Retene	Retene	Fluorene	$\alpha$ -Naftilammina
Fluorene	Fluorene	Fluorene	Naftalina	Difenilmetano
Naftalina	Difenilmetano	Fenantrene	Difenilmetano	Difenilammina
Difenilammina	$\alpha$ -Naftolo	Trifenilammina	Trifenilmetano	$\alpha$ -Naftolo
Fenantrene	Fenantrene	Difenilammina	$\alpha$ -Naftolo	Fenantrene
Timolo	Fenolo	Timolo	Timolo	Fenolo
Trifenilammina	Timolo			Timolo



Tutte le sospensioni di Selenio che ne risultano, presentano la doppia colorazione: bleu per trasparenza, rossa per riflessione, e in generale sono poco stabili: le più durature sono quelle in etere e più ancora quelle in alcool; fra queste ultime le più stabili (fino a parecchi giorni) quelle con fenolo e  $\alpha$ -naftilammina. Le meno stabili di tutte sono quelle in solfuro di carbonio, e fra queste specialmente quelle con fluorene, retene e fenantrene. La grandezza delle particelle di Selenio, a parità di altre condizioni, dipende da ambedue i solventi: il solido e il liquido, usati; per esempio: il timolo dà particelle più piccole in alcool che non in etere; delle soluzioni in alcool quelle a granuli più piccoli sono quelle di fenantrene e di  $\alpha$ -naftolo. Abbandonate a sè stesse, queste sospensioni precipitano e depositano sul fondo del recipiente del Selenio, generalmente rosso. Le soluzioni di fenantrene in solfuro di carbonio e in etere danno deposito di Selenio nero, mentre danno un deposito misto di Selenio rosso e nero le soluzioni di retene in solfuro di carbonio (predominanza di Selenio rosso), e in benzolo (predominanza di Selenio nero). In generale si nota che al sole la precipitazione della fase dispersa avviene più rapidamente e con tendenza a depositarsi allo stato nero: ciò notasi specialmente nelle soluzioni di  $\alpha$ -naftilammina in etere e anilina, di Fenantrene in solfuro di carbonio e di Retene in benzolo.

La possibilità di avere queste sospensioni di Selenio in liquidi isolanti mi ha indotto a studiare il comportamento della sospensione stessa in un campo elettrostatico. In una bacinella ho posto la soluzione, e in essa ho immerso due lastrine di platino in comunicazione rispettivamente coi poli di una piccola macchina elettrostatica di Wimshurst. Dopo pochi giri della macchina il selenio si deposita sulla lamina unita al polo positivo formando un deposito compatto, fortemente aderente. Le soluzioni studiate furono quelle di Fluorene, Retene, Timolo, Difenilammina, Trifenilammina in solfuro di carbonio e in benzolo. Sembra che il solvente possa in qualche caso aver influenza su questo fenomeno; infatti, le soluzioni fatte partendo dal Fenantrene, si comportano diversamente a seconda del solvente liquido, e precisamente *per quelle in benzolo, il Selenio va costantemente a depositarsi al polo positivo, per quelle in solfuro di carbonio invece sempre al polo negativo.*

4. Seguendo in fondo lo stesso metodo, si riesce ad ottenere la sospensione colloidale di Selenio direttamente in anilina e in glicerina: si prende dell'anilina pura e si riscalda fino all'ebollizione in presenza di un po' di Selenio nero vetroso. Dopo circa 5<sup>m</sup> il liquido diviene giallastro con riflessi rossastri alla superficie; la soluzione è fatta, e presenta un colore giallo aranciato tanto per trasparenza come per riflessione. Lo stato di dispersione del Selenio dipende dalla temperatura: lasciando raffreddare il liquido, verso i 60°, comincia a vedersi la formazione di una sospensione rossastra, la quale va sempre diventando più densa fino alla temperatura ordinaria; a questa il liquido presenta netta una doppia colorazione: rossa per riflessione, verde

per trasparenza. Esaminando all'ultramicroscopio con ingrandimento superiore ai 700 diametri, si vedono delle particelle a contorno circolare, color giallo aranciato, dotate di movimento Browniano molto vivace. Dopo 24 ore circa, il Selenio precipita allo stato nero; *alla luce solare diretta questa precipitazione avviene in pochi minuti*. Appena comparsa la sospensione rossa, se noi riscaldiamo il liquido nuovamente a 100°, la sospensione scompare e il liquido ridiventa giallo trasparente per poi ritornare torbido in rosso di nuovo verso i 60° circa. Si vede dunque che, *coll'elevarsi della temperatura, le particelle del Selenio disperso si scindono in altre più piccole, e tanto più piccole quanto più elevata è la temperatura*. La mancanza di mezzi opportuni mi ha impedito di seguire all'ultramicroscopio la diminuzione di dimensioni delle particelle; questa diminuzione, dal modo almeno col quale avviene la scomparsa del torbidore, sembra avvenire con continuità.

Operando allo stesso modo con la glicerina, si ottiene un liquido quasi incolore per trasparenza e leggermente bruno torbido per riflessione; raffreddato, rimane incolore per trasparenza, mentre per riflessione assume un colore bruno rossastro. All'esame ultramicroscopico, le particelle risultano all'incirca della stessa grandezza di quelle del caso precedente; la soluzione però ha una stabilità molto maggiore che può arrivare anche a parecchi giorni.

5. Ho ricordato in principio che, fra i metodi di condensazione in uso per la preparazione di sospensioni colloidali, vi è quello dell'idrolisi: si usa in generale idrolizzare degli acetati, dei nitrati o dei cloruri, e la fase dispersa che così si ottiene è quasi sempre un ossido<sup>(1)</sup>. Ora è noto che i seleniuri dei metalli alcalini sono facilmente idrolizzabili, e che nell'idrolisi si libera del Selenio allo stato rosso; il fenomeno è specialmente marcato pel seleniuro di potassio, l'idrolisi del quale è completa.

Ebbene, operando a grandi diluizioni, si possono facilmente ottenere con questo semplice mezzo delle soluzioni di Selenio colloidale molto stabili e a concentrazioni notevolissime: se si scioglie un grammo di seleniuro di potassio in 100 di acqua, si ha un liquido rosso-bruno per trasparenza e per riflessione; dopo pochi minuti si separa alla superficie del liquido stesso del Selenio rosso, il quale forma sul vetro delle macchie rosse per riflessione e bleu per trasparenza; dopo un'ora comincia a depositarsi sul fondo del Selenio nero, e dopo 4 ore la soluzione è diventata incolore e tutto il Selenio si è depositato sul fondo allo stato nero. Una soluzione al 5 per 1000 è, appena preparata, rosso-bruna per trasparenza, color ceralacca per riflessione; dopo 4 ore è divenuta giallo-arancio per trasparenza e rossa per riflessione, il Selenio si è depositato sul fondo in granuli neri contenenti qua e là delle particelle rosse; dopo 24 ore la soluzione è incolore e tutto il Selenio precipitato. Una soluzione al 2 per 1000 è, appena preparata, opaca, rosso-

(<sup>1</sup>) Vedi *The Svedberg*, loc. cit. Tabella a pagg. 280 e 281.

giallastra per riflessione, e continua a mantenere queste caratteristiche per parecchi giorni di seguito. Esaminando all'ultramicroscopio, con un ingrandimento superiore ai 700 diametri, si vedono delle particelle di color giallo; crescendo la diluizione, le soluzioni vanno acquistando un colore che va dal rosso-giallastro al giallo per trasparenza, e dall'aranciato al giallo-verdastro per riflessione; all'ultramicroscopio, la struttura granulare della sospensione s'intravede appena usando ingrandimenti superiori a 800 diametri; le soluzioni a concentrazione superiore al 2 per 1000 lasciano già dopo quattro ore precipitare del Selenio rosso.

Nota infine che la resistenza elettrica specifica di queste soluzioni presenta questa caratteristica: per una soluzione dell'1 per cento è invariabile, mentre a partire da una concentrazione del 3 per 1000 aumenta col tempo gradualmente, come può rilevarsi dalla tabella:

Concentrazione	1 per 100	3 per 1000	1 per 1000	4 per 10.000	1 per 10.000
Appena preparata . . . . .	25	99	290	943	2730
Dopo 4 ore . . . . .	25	120	370	1200	3160
Dopo 24 ore . . . . .	25	140	480	1450	3350
Dopo 48 ore . . . . .	26	190	570	1600	3600

la quale contiene la resistenza in Ohm di uno strato di liquido di 1 cm<sup>2</sup> di sezione e 6 mm. di lunghezza.

Queste soluzioni, a partire da una concentrazione inferiore al 2 per 1000, dializzate, possono conservarsi per lungo tempo ed hanno tutte le caratteristiche delle soluzioni preparate col metodo di E. Müller; anche non dializzate, possono del resto durare per alcuni giorni senza che la fase dispersa precipiti notevolmente.

**Chimica.** — *Sui solfuri di silicio* (1). Nota II di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Nella Nota precedente (2) ho cominciato su di un nuovo metodo di preparazione del monosolfuro di silicio, metodo con il quale si può ottenerlo facilmente in quantità assai rilevanti rispetto ai metodi precedenti. Con il mio processo si ottiene monosolfuro in due forme: una gialla-aranciata, l'altra nerastra compatta, che si presenta anche in uno stato vetroso (3). L'idrolisi di questi

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore in Milano.

(2) Questi Rendiconti, vol. XIX (1910), 2° sem., pag. 294.

A proposito di questo mio lavoro faccio notare come esso sia stato riassunto in maniera poco esatta dal Chem. Zentralblatt 1910, II, pag. 1860; fra l'altro si dice che io prima di sublimare il solfuro lo decompongo con l'acqua!

(3) A proposito del mio metodo di preparazione del monosolfuro di silicio, noterò che nella sublimazione nel vuoto del solfuro stesso non ho mai osservato sublimazione