

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

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 cm² 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

solfuri ha un andamento nettamente diverso: quello giallo, come già aveva osservato Colson (¹), produce una sostanza bianca insolubile, del tipo dei silicoossidruri; quella nera produce silice solubile ed un corpo insolubile ricco di silicio. Le indagini odierne ebbero per scopo di precisare la natura di questi prodotti, e così da essi poter risalire all'intima struttura dei due solfuri.

Prodotto d'idrolisi del monosolfuro giallo di silicio. — Va notato che il solfuro giallo si ottiene sempre in piccole quantità rispetto a quello nero; esso si raccoglie nelle parti più fredde del tubo in cui si compie la sublimazione, in forma di polvere gialla o di masse giallo-aranciate, che si distinguono nettamente dal solfuro nerastro, e da cui si possono separare facilmente. Il solfuro giallo ha grande tendenza a reagire; all'aria umida, come dissi, si ossida rapidamente; quando venga a contatto dell'acqua si ha talvolta una reazione tanto energica, da produrre l'arrovamento e l'accensione del solfuro. L'idrolisi venne compiuta scegliendo accuratamente le masse più compatte e pure di solfuro, ponendo a reagire piccole quantità di composto con acqua ghiacciata, priva d'aria, in atmosfera di idrogeno. Il prodotto bianco d'idrolisi si ossida pure facilmente lasciato a contatto con l'acqua a temperatura ordinaria, e svolge lentamente idrogeno. A idrolisi completa venne raccolto su filtro, lavato con acqua ghiacciata con alcool ed etere assoluti; infine posto a peso costante nel vuoto su acido solforico e potassa fusa.

Il composto è assai sensibile alle soluzioni alcaline, anche l'ammoniaca lo trasforma in acido silicico con svolgimento rapido di idrogeno. È pure sensibile alle soluzioni di acido fluoridrico. Riscaldato all'aria, brucia arrovendosi e genera silice. Ha notevoli proprietà riducenti: riduce i sali mercurici a mercuriosi e a mercurio, il nitrato di argento, il permanganato. Riscaldato nel vuoto a 400° circa, si scinde in idrogeno e silice contenente silicio.

L'analisi mi ha dato i risultati seguenti: il silicio venne determinato trasformando il composto in silice con la soluzione di ammoniaca; l'idrogeno per combustione con ossido di rame.

I. gr. 0,0948 di sostanza fornirono gr. 0,1076 di Si O₂.
 II. " 0,1010 " " " 0,0168 " H₂ O.

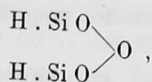
	Trovato	Calcolato per H ₂ Si ₂ O ₃
Si	53,36	53,18
H	1,86	1,88

di ossisolfuri. Con il metodo di Colson si otterrebbero gli ossisolfuri; come avrebbero confermato anche I. G. Rankin e S. M. Revington, Proc. Chem. Soc. 24 (1908), pag. 131, che da quanto si deduce dalla breve Nota hanno isolato e analizzato Si SO e Si SO₂.

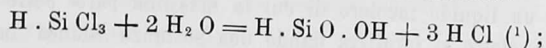
(¹) Colson, Compt. Rend. 94 (1884), pag. 1526.

La sostanza possiede adunque una composizione identica all'anidride silicoformica, e corrisponde a questa in tutti i suoi caratteri suddescritti.

L'anidride silicoformica, $H_2Si_2O_3$, cui si attribuisce la formola

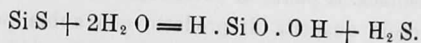


per quanto probabilmente polimera, venne ottenuta finora per idrolisi del siliciocloroformio e degli altri composti silicoalogenoformici. Si ammette che nell'idrolisi si formi in via intermedia l'acido silicoformico:



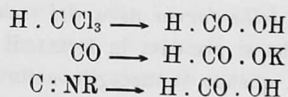
che poi si anidrifca.

Analogamente si deve ammettere che avvenga l'idrolisi del monosolfuro di silicio:

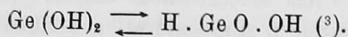


Come valenza di ossidazione, come grado di ossidazione dell'elemento, i composti formici si equivalgono ai composti contenenti l'elemento stesso puramente bivalente. L'idrolisi del monosolfuro giallo dimostra così che il silicio in esso contenuto è effettivamente bivalente.

Nella serie dei composti del C, Si, Ge, contenenti l'elemento allo stato bivalente, si ripete nel silicio una reazione già nota per gli altri due elementi. L'acido formico si genera per idrolisi degli alogenoforni, come dall'ossido di carbonio, e per idrolisi di composti che contengono il carbonio puramente bivalente, come i derivati carbilaminici:



Nel germanio l'idrato germanoso, $Ge(OH)_2$, si produce tanto dal cloruro germanoso, quanto dal germaniocloroformio ⁽²⁾. La forma $M \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array}$, che si può ammettere soltanto come labilissima nel carbonio e nel silicio, si afferma nel germanio, in accordo con il suo comportamento di elemento di transizione fra lo stagno e il silicio: e le due forme, l'una gialla e l'altra rossa dell'idrato germanoso, avente questa caratteri acidi, indicano il processo di tautomeria reversibile:



(¹) Gattermann u. Weiling, Berichte, 27 (1894) pag. 1942.

(²) Winkler, Journ. prakt. Chemie, 34 (1886), 177.

(³) Hantsz, Zeit. anorg. Chemie, 30 (1902), pagg. 305 e 313.

Il tipo formico si manifesterebbe anche, secondo Hantsez, nella formazione dei piombiti e degli stanniti. La stabilità dei composti formici è dovuta alla proprietà del carbonio e del silicio di sviluppare valenze negative e positive anche contemporaneamente, proprietà amfotera che s'attenua nel germanio.

Il comportamento all'idrolisi del solfuro giallo trova riscontro nella azione dell'acido cloridrico secco sul solfuro stesso; la reazione si compie a 240°-260°, con formazione di idrogeno solforato. Ho raffreddato i gas provenienti dalla reazione in un serpentino immerso in un bagno di ghiaccio e sale; ottenni un liquido incolore di cui la massima parte bolle al disotto di 40°. Questo prodotto si idrolizza dando una sostanza bianca insolubile che svolge idrogeno con l'ammoniaca. Si ha soltanto un lieve residuo bollente al disopra di 45°, che però dà pure per idrolisi un composto bianco svolgente idrogeno con l'ammoniaca. Il punto di ebollizione del siliciocloroformio è di 33°, e per quanto la piccola quantità di prodotto non abbia permesso di analizzarlo, pure dai dati che ho esposto si deve ritenere che il siliciocloroformio è il prodotto principale della reazione, e dai prodotti di idrolisi si deve escludere la presenza di composti contenenti il silicio tetravalente rispetto all'ossigeno e al cloro.

Il monosolfuro giallo di silicio completa con le sue proprietà chimiche la serie dei monosolfuri degli elementi della seconda metà del quarto gruppo; così per il colore si ha:

Si S	Ge S	Su S	Pb S
giallo-aranciato	rosso-bruno	bruno-scuro	nero

Prodotti di idrolisi della forma nera del monosolfuro di silicio. —

Il solfuro nero-rossastro che si presenta in forma di masse vetrose, trasparenti in frammenti sottili, quando si raccoglie nelle parti più attigue al solfuro giallo-aranciato, assume un aspetto opaco nelle parti più interne e più riscaldate. Il solfuro vetroso, come dissi, si separa nettamente e facilmente con mezzi meccanici dal solfuro giallo, che talvolta lo riveste.

L'idrolisi venne compiuta, come ho già descritto nella Nota precedente. Come allora ho comunicato, nell'idrolisi si forma silice solubile ed un corpo molto finamente suddiviso, di colore giallo rossastro, che contiene dal 78 % all'80 % di silicio, e inoltre idrogeno combinato alla maniera dei siliceni. Questo corpo che viene intaccato profondamente dall'acido fluoridrico in soluzione fino a completo discioglimento, sottoposto ad un trattamento parziale, rapido, ha subito una concentrazione dall'86 % all'88 % di Si. Nella ipotesi che in esso insieme a silicoossidruri e a silice vi fosse contenuta una varietà di silicio amorfo molto attiva, come già ebbi a notare, data l'impossibilità di ricorrere all'acido fluoridrico disciolto, per estrarre la parte ossigenata, ho sottoposto il prodotto stesso d'idrolisi all'azione dell'acido fluo-

ridrico secco. L'acido fluoridrico si svolgeva da fluoruro di calcio e acido solforico, in un recipiente di piombo: la sostanza venne posta alternativamente all'azione dell'idracido, e nel vuoto su acido solforico e potassa.

Si ha un attacco molto notevole del prodotto; in alcuni casi ho notato una volatilizzazione di oltre il 60 % del suo peso; ma ho sempre verificato una concentrazione di silicio nel residuo. Da prodotti d'idrolisi anidri che contenevano in media il 78 % di Si, dopo l'azione dell'acido fluoridrico ho ottenuto in quattro preparazioni diverse i risultati seguenti: le analisi, come le determinazioni successive, vennero eseguite sui prodotti seccati nel vuoto su acido solforico e potassa, poi nel vuoto a 150°-160°.

- I. Si trovato in cento: 90,89.
- II. Si " " " 93,08.
- III. Si " " " 94,86.
- IV. Si " " " 96,02.

Del prodotto III venne determinato l'idrogeno contenutovi:

H trovato in cento: 1,09.

Dei prodotti I e III ho determinato inoltre il peso specifico, in benzolo e in petrolio, tenendo a lungo le polveri molto leggiere e voluminose a contatto dei liquidi nel vuoto.

Per il I ottenni: $P. S_{4}^{15} = 1,979$; per il III: $P. S_{4}^{15} = 2,082$.

Noterò che non ho ottenuto maggiori concentrazioni in silicio. Ricorderò come non senza difficoltà, e soltanto dalla reazione di Vigouroux si possa ottenere del silicio amorfo di maggior purezza del 96-97 %.

I prodotti ricchi di silicio che ho descritti conservano tutti i caratteri che ho già notati per i prodotti diretti di idrolisi, come pure conservano il colore ocreo rossastro: i caratteri di attività corrispondono a quelli del silicio amorfo attivo descritto per la prima volta da Berzelius: aggiungerò che il mio prodotto s'intiama con l'acido nitrico, che riduce i sali mercurici ed il nitrato d'argento. Con l'acqua si ossida anche a freddo: in presenza di piccole quantità di acido fluoridrico, con un solo lavaggio, da un prodotto che conteneva il 92 % circa di Si, ottenni un prodotto al 78 % di Si.

Per ulteriore conferma della costituzione del solfuro nero, ho studiato l'azione dell'acido cloridrico secco su di esso. L'attacco avviene a 290°-300° con formazione di idrogeno e acido solfidrico: i gas provenienti dalla reazione opportunamente condensati generano un liquido incolore fumante; rimase non attaccato dall'acido cloridrico un residuo, circa il 3 %, di silicio rossastro-scuro, che non conteneva che piccole quantità di silice e di solfo.

Il liquido venne sottoposto a ripetuti frazionamenti; raccolsi tre frazioni: I bollente da 35° a 44°; II da 54° a 59°; III da 94° a 97°. Ottenni un re-

siduo molto scarso bollente al disopra di 110°. La più gran parte del liquido è rappresentata, circa il 70 %, dai liquidi bollenti da 45° a 100°; la prima frazione costituisce circa il 30 %.

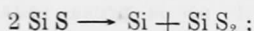
Il liquido I genera per idrolisi acido cloridrico ed una sostanza bianca insolubile che svolge idrogeno con la soluzione d'ammoniaca; esso inoltre brucia all'aria; per le sue proprietà si deve riconoscere in esso principalmente del siliciocloroformio: P. E. 33°. Il liquido II per idrolisi genera acido silicico, corrisponde al tetracloruro: P. E. 57°. Il III produce pure acido silicico, ma oltre all'acido cloridrico genera idrogeno solforato, e corrisponde al solfidrato già noto, $\text{Si Cl}_3 \cdot \text{SH}$, P. E. 96°. Infine il residuo bollente oltre 110° genera per idrolisi prodotti di riduzione dell'acido silicico, svolgenti idrogeno con gli alcali, e produce pure idrogeno solforato e acido cloridrico, ed in esso, con tutta probabilità, debbono essere contenuti quei solfocloruri derivati da silicoesacloroetano.

Le determinazioni seguenti confermano la natura dei tre corpi.

I. Si	calcolato per Si H Cl_3	20,92 %	; trovato	19,88 %	(¹).
II. Si	" " Si Cl_4	16,68 "	" "	16,34 "	
III. Si	" " $\text{Si Cl}_3 \cdot \text{SH}$	19,28 "	" "	19,03 "	

Dai fenomeni di idrolisi del solfuro nero si deduce che in esso vi sono due parti distinte di silicio: l'una che forma silice, l'altra che genera i corpi da cui si può ottenere silicio: considerando i due prodotti estremi noi abbiamo dunque silicio e bisolfuro di silicio. Nell'azione dell'acido cloridrico si hanno i due corpi Si Cl_4 e $\text{Si Cl}_3 \cdot \text{SH}$ che corrispondono all'acido silicico, e si ha, come dissi, un residuo di silicio. Inoltre si ha la presenza del siliciocloroformio che si può formare a 300° da silicio ed acido cloridrico.

Il complesso di questi fatti prova che nel solfuro nero di silicio è avvenuta una dissociazione



che potrà essere più o meno completa, giacchè non si può escludere anche la presenza di monosolfuro inalterato, e forse anche di composti intermedi, per quanto labili, del tipo, ad esempio, di quelli presentati dal fosforo come $\text{P}_4 \text{ S}_2$ ecc.

L'equilibrio fra silicio bisolfuro e monosolfuro di silicio. — Dal comportamento del monosolfuro giallo, dalla composizione costante delle masse compatte di solfuro nero, si deve ammettere che alle temperature di sublimazione 980°-1000° e al disopra di queste il monosolfuro di silicio sia stabile. Ma si deve pure ammettere che nel solfuro nero sia avvenuta

(¹) Per la non grande quantità di liquido non ho potuto procedere ad un ulteriore frazionamento di questa I parte.

una decomposizione in silicio e bisolfuro. Devesi quindi supporre che il monosolfuro giallo, che è il vero solfuro del silicio bivalente, sfugga alla decomposizione per un brusco raffreddamento dei vapori; che il monosolfuro stesso, accumulandosi nelle parti meno lontane da quelle riscaldate delle canne di porcellana in cui avviene la sublimazione, col procedere di questa subisce, per l'azione del calore, una decomposizione più o meno pronunciata, a seconda delle varie condizioni: principalmente della temperatura e della durata del riscaldamento.

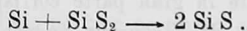
Ciò ho potuto provare con le seguenti esperienze:

1°. Usando un tubo caldo-freddo: ponendo un tubo di rame piegato ad U, in cui circolava acqua fredda, e fissato al tappo attraverso cui compievo la aspirazione, nella zona in cui si conduceva il solfuro, ho notato che i primi strati deposti sul tubo erano gialli-aranciati. Prolungando l'esperienza in modo da ricoprire del solfuro giallo coibente il tubo metallico freddo la massa si deponeva vetrosa nero-rossastra.

2°. Sottoponendo, nel vuoto o in atmosfera d'idrogeno, a temperature inferiori a quelle di sublimazione, a circa 700°-800°, dei pezzi di monosolfuro nero-vetoso, dopo un certo tempo ho notato che essi avevano subito un cambiamento profondo di colore che diviene sempre più chiaro, ed in essi talvolta si distingue del silicio azzurro ardesia, quale quello che si ottiene da certi solventi metallici del silicio. Trattando con acqua questi pezzi di solfuro, si può ottenere da essi del silicio azzurro che ricorda assai quello che Hempel e v. Haasey ottennero da leghe di alluminio.

Se si prolunga inoltre il riscaldamento del solfuro a 900° circa si può osservare anche una sublimazione, per quanto limitata, di bisolfuro bianco.

3°. Contrariamente, sublimando a temperatura di 1100°-1250° delle miscele di silicio amorfo, preparatomi con il metodo di Vigouroux e di bisolfuro di silicio, ho ottenuto monosolfuro nelle forme nera e gialla, e questo operando tanto a 20-30 mm. di pressione come in atmosfera di azoto, dove sembra che si formino anche degli azoturi. A quelle temperature avviene quindi la reazione inversa a quella precedente



Il comportamento del monosolfuro di silicio trova un riscontro in quello del solfuro stannoso, osservato da Spring ⁽¹⁾ che si scinde per lungo riscaldamento in stagno e solfuro stannico.

E in generale nel comportamento di tutti quei composti che essendo stabili ad alte temperature sussistono a basse temperature sebbene siano in stato non stabile, e che per riscaldamento si scindono per raggiungere lo stato di equilibrio stabile.

(1) Spring, Zeit. phys. Chemie, 18 (1895), pag. 553.

Ai limiti di stabilità del monosolfuro si debbono indubbiamente quelle apparenti volatilizzazioni di silicio, osservate da Sabatier solforando il silicio, analoghe a quelle osservate da Troost e Hautfeuille nel caso del Si_2Cl_6 , dove pure intervengono equilibri analoghi dipendenti dalla temperatura.

Noterò infine come dall'insieme delle mie osservazioni si possono accordare i dati di Colson e di Sabatier in apparenza contraddittori: il primo aveva notato la formazione di monosolfuro giallo, il secondo di monosolfuro giallo e nerastro insieme a bisolfuro per la solforazione del silicio: differenze dovute alla diversità dei metodi.

Chimica. — *Sugli stati amorfi del silicio.* Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

I prodotti descritti nella Nota precedente, da me ottenuti dal solfuro nero di silicio, devono essere considerati silicio amorfo. Per stabilire la relazione del mio prodotto con i silici amorfi descritti dai vari autori, ho preparato i vari prodotti per confrontarli con quello.

Come è noto il silicio amorfo si presenta in aspetti diversi, ed anche con proprietà diverse a seconda delle reazioni che lo producono: si hanno due tipi principali: silicio amorfo attivo simile a quello α di Berzelius, e silicio amorfo di Vigouroux.

Fino a poco tempo fa dai dati di Vigouroux⁽¹⁾, si ammetteva generalmente l'esistenza di una sola varietà definita di silicio amorfo, che si ottiene riducendo in condizioni speciali la silice col magnesio. Secondo Vigouroux non potevano considerarsi tutte le altre varietà ottenute principalmente riducendo i composti alogenati del silicio con i metalli alcalini, perchè notevolmente impure.

Recentemente E. Wilke-Dörfurt⁽²⁾, studiando il silicio amorfo, ha riprodotto il silicio attivo, descritto per la prima volta da Berzelius, riducendo con sodio il SiF_4 , ed egli ha riscontrato in prodotti sufficientemente puri quei caratteri di attività che in gran parte corrispondono a quelli del silicio che ho descritto. Il silicio di Vigouroux invece è assai inerte e secondo questo autore si doveva attribuire alle impurezze l'attività del silicio di Berzelius. Io osserverò che nel mio caso nella formazione di silicio non interviene alcun metallo estraneo; si ottiene da corpi che contengono soltanto solfo e silicio: poi che le varietà attive reagiscono completamente, uniformemente con la soluzione di ammoniaca, con l'acqua.

Wilke-Dörfurt ritiene che l'attività sia dovuta alla suddivisione, analogamente, dice egli, ai metalli pirofori: non esisterebbe che silicio cristallino

(1) Vigouroux, *Annales* (7), 2, pag. 153.

(2) E. Wilke-Dörfurt, *Chem. Zentralblath*, 1909, II, pag. 1965.