

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

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.

più o meno suddiviso. Pure riconoscendo che l'attività non possa essere un carattere assolutamente distintivo, e pure non volendo escludere che alcune delle varietà attive descritte come amorfe possano essere cristalline, osserverò che nel mio caso il silicio si ottiene da masse di solfuro compatte evidentemente amorfe, e anche vetrose, omogenee, e non mi sembra probabile che da esse per idrolisi a freddo si ottenga silicio cristallino, per quanto suddiviso.

Ho preparato i vari silici descritti come amorfi: quello di Vigouroux, quello di Hempel e v. Haasey, e quello del tipo di Berzelius riducendo con sodio in eccesso il tetrafluoruro di silicio. Anche per le proprietà fisiche il mio si differenzia da questi; possiede un colore molto più chiaro giallo-rossastro, che si distingue pure da quello giallo-grigio che può assumere il silicio cristallino talvolta; inoltre il mio prodotto al 96 % di Si possiede un peso specifico di 2,08. Per confronto ho determinato, in condizioni identiche, il P.S. del silicio di Vigouroux: un campione al 96,6 % mi ha dato $P. S._{40}^{15} = 2,345$; un altro al 99 % mi ha dato $P. S._{40}^{15} = 2,369$. Questi risultati sono in accordo con il valore dato da Vigouroux 2,35.

Inoltre il mio prodotto per riscaldamento perde gradatamente le sue proprietà: riscaldato a 900° nel vuoto per un'ora circa perde il suo colore per assumere un colore bruno assai simile a quello del silicio di Vigouroux, e acquista quei caratteri di resistenza ai reattivi propri di questo. In un caso ho determinato la variazione di peso specifico, da un prodotto avente il peso specifico di 1,98, dopo riscaldamento ho trovato in condizioni identiche 2,31: come si vede anche il peso specifico si avvicina a quello del silicio precedente.

Wilke-Dörfurt nega l'esistenza del silicio amorfo, fintantochè non si otterranno delle masse compatte amorfe di silicio per sopraraffreddamento del silicio fuso. Ma con questo si esclude la possibilità di diversi stati amorfi del silicio, e si esclude che questi possano formarsi per vie diverse che non sia quella del sopraraffreddamento del silicio fuso, ciò che invece si verifica in numerosi altri casi.

Gli stati amorfi del silicio noi non possiamo considerarli come stati allotropici nettamente definiti, ma come un insieme di forme aventi forse anche struttura molecolare diversa.

Probabilmente gli stati del silicio si dovranno considerare in maniera analoga agli stati amorfi del carbonio: una miscela di forme instabili tendenti a trasformarsi nella forma stabile. E come queste per il riscaldamento tendono in maniera continua verso la grafite, così quelle verso la forma stabile di silicio cristallino. E dovranno essere influenzate dalle varie reazioni da cui si producono, e dalle condizioni di queste; dalle reazioni meno energetiche con maggiore probabilità si otterranno le forme meno stabili.

Il contenuto di idrogeno, indubbiamente in parte legato al silicio, e di ossigeno che si riscontra nelle forme attive di silicio, come ha notato anche Berzelius tanto che egli riteneva che nel suo silicio amorfo attivo vi fosse contenuto un idruro di silicio solido; elementi che devono provenire da reazioni del silicio con l'acqua; ricorda pure le impurezze delle forme del carbonio. E come in molte di queste non possediamo finora i mezzi per distinguere fino a quale grado dobbiamo considerarle come miscele di corpo semplice e di composti per quanto variamente complessi. Il contenuto di idrogeno e di ossigeno del silicio attivo è del tutto simile, nei rapporti, col silicio, a quello dei siliceni, e questi d'altra parte si formano per reazioni operate dall'acqua sul silicio dei vari siliciuri.

Chimica. — *Sulla luminosità del fosforo - Esperienze da lezione* ⁽¹⁾. Nota di L. MARINO e C. PORLEZZA, presentata dal Socio R. NASINI.

Occupati nella ricerca di alcuni composti fosforati, abbiamo avuto occasione di fare alcune osservazioni sulla luminosità dei vapori di fosforo, le quali possono assai bene servire per mostrare questo fenomeno ad un numeroso uditorio senza aver bisogno della oscurità completa.

È noto ⁽²⁾ che le esperienze più comunemente eseguite per far vedere la fosforescenza del fosforo sono quella coll'apparecchio di Mitscherlich in cui si osserva la luminosità nel punto ove comincia la condensazione dell'acqua nel refrigerante, e quella della fiamma di fosforescenza che si rende evidente nel cono verde di una fiamma di idrogeno anche dopo l'estinzione di questa. Quest'ultima esperienza si presta invero molto meglio della prima, perchè si può eseguire nella semioscurità, ma siccome in tali condizioni si genera idrogeno fosforato, essa non è così convincente come nel caso in cui il gas che trasporta il vapore di fosforo non abbia azione su questo. Benchè Hofmann ⁽³⁾, Retgers ⁽⁴⁾ e Vandavelde ⁽⁵⁾ abbiano notato che anche usando altri gas la fosforescenza ha luogo, pur nondimeno si continua ad impiegare l'idrogeno il quale, come si è detto, permette di osservare la fiamma fredda di fosforescenza del vapore di fosforo, qualora sia possibile d'oscurare la stanza.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pisa.

⁽²⁾ Vedi Heumann-Kühling, *Anleitung zur Experimentieren*, 3^a ed., pag. 451-52; R. Salvadori, *Esperienze per un corso di chimica*. Firenze, Le Monnier, 1907, pp. 103, 105.

⁽³⁾ Heumann-Kühling, loc. cit.

⁽⁴⁾ Retgers, Berl. Ber., 27, Ref. 864.

⁽⁵⁾ Vandavelde, Bull. Acad. Roy. de Belgique, [3] 29, 400.