

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

descritti da Plimpton; aveva un peso specifico $d_4^{27} = 0.76964$ e deviava per 100 mm. $\alpha = 1.85$.

« Anche per questa non si può escludere che vi fosse insieme diisoamilammina inattiva; ma per le stesse ragioni dette già per l'acido amilsolfonico crediamo i risultati perfettamente comparabili.

« I sali esaminati furono il solfato, l'acetato, ed il propionato; questi sali li abbiamo ottenuti neutralizzando un certo peso dell'ammina con soluzioni di acido titolato.

« Ecco ora i risultati avuti:

SOLUZIONI	t	l	d_4^t	c	α	$[\alpha]^t$	$M[\alpha]^t$
Solfato d'isoamilammina	20° 6	100	1.01935	12.915	+0.28	2.17	446
Acetato »	19° 8	100	1.00068	13.604	+0.27	1.98	430
Propionato »	21° 0	100	1.00045	14.482	+0.27	1.86	430

« Dall'esame della soprascritta tabella appare anche per la diisoamilammina, base assai energica, un soddisfacente accordo tra il potere rotatorio molecolare dei suoi sali, accordo tanto più interessante in quanto che si tratta di angoli assai piccoli, pei quali anche un errore di 1 o 2 centesimi di grado possono produrre sensibili differenze nel risultato finale. Concludendo dunque: anche queste nuove osservazioni da noi portate all'interessante argomento non fanno che confermare sempre più le previsioni della teoria della dissociazione elettrolitica, togliendo di mezzo una delle più forti obiezioni ».

Chimica fisica. — *Sulla rifrazione atomica del Selenio* (1). Nota di I. ZOPPELLARI, presentata dal Corrispondente NASINI.

« Sul poter rifrangente del selenio non si trovano che pochissime determinazioni, e la sua rifrazione atomica può dirsi che non sia conosciuta. Il Gladstone (2) assegnò veramente come rifrazione atomica al selenio il numero 30,5; ma questo valore non va d'accordo con quello che si ricaverebbe da alcune esperienze del Gladstone stesso sull'acido selenioso e selenico che condurrebbero a un numero molto più piccolo. È probabile che il Gladstone

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Amer. Journ. of Science, (3), vol. XXIX, pag. 55. Anno 1885, *Present state of our Knowledge of Refraction Equivalents*.

abbia dedotto il numero 30,5 dalle esperienze che J. L. Sirks (1) fece sopra il selenio solido e che qui riporto

A	a	B	C	c	D
$n = 2,654$	2,692	2,730	2,787	2,857	2,98

« Queste esperienze del Sirks e quelle due del Gladstone di cui dirò in seguito sono le sole che io conosca sull'argomento.

« Ho intrapreso lo studio ottico dei composti del selenio allo scopo di dare con qualche approssimazione la rifrazione atomica dell'elemento, e nel tempo stesso per indagare quali analogie e quali differenze presentano le sue combinazioni con quelle analoghe dello zolfo (2). Pur troppo tale studio non può farsi con esattezza che su pochi composti; quelli organici conosciuti non sono molti, e taluni facilmente si decompongono; quanto alle combinazioni inorganiche, ad eccezione dei sali degli acidi, è a dirsi presso a poco lo stesso.

« Le esperienze ottiche sono state eseguite con un eccellente spettrometro costruito da Hildebrand in Freiberg, di proprietà del prof. Nasini: questo strumento permette l'approssimazione di 10". Il metodo eseguito è quello delle minime deviazioni prismatiche; gli indici si riferiscono alle righe α , β , γ , dello spettro dell'idrogeno, ed alla riga D, i pesi specifici all'acqua a 4° e le pesate relative sono ridotte al vuoto. Come peso atomico del selenio adottai il numero 79.

Selenio solido.

« Come fu detto il Sirks determinò l'indice di rifrazione del selenio solido; dalle sue esperienze, ammettendo che il peso specifico del selenio studiato dal Sirks sia 4,65, si ricaverebbe per la riga H_{α} (C dello spettro solare)

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{n_{\alpha}} - 1}{d} &= 0,38430 & \frac{\mu_{n_{\alpha}}^2 - 1}{(\mu_{n_{\alpha}}^2 + 2)d} &= 0,14903 \\ P \frac{\mu_{n_{\alpha}} - 1}{d} &= 30,36 & P \frac{\mu_{n_{\alpha}}^2 - 1}{(\mu_{n_{\alpha}}^2 + 2)d} &= 11,77. \end{aligned}$$

Seleniuro di etile $Se(C_2H_5)_2$

« Lo preparai secondo il processo di Rathke (3), cioè facendo agire il pentaseleniuro di fosforo sopra l'etilsolfato potassico e idrato potassico.

« È un liquido incolore, quasi inodoro che bolle fra 108°-109° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 760,2 ridotta a 0°. Il suo specifico a 27°,5 è 1,23039.

(1) Pogg. Ann. CXLIII, pag. 429. I numeri sono riportati nel Jahresbericht, anno 1874, pag. 151.

(2) Vedere il lavoro dei prof.¹ Nasini e Costa, *Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti*. Roma. 1891.

(3) Liebig's Annalen. Vol. CLII, pag. 210. Anno 1869.

« Una determinazione della densità del suo vapore eseguita secondo il metodo di V. Meyer mi diede i seguenti valori:

$$p = 0,0373; \quad V = 6,6 \text{ cc.} \quad t = 24^\circ \quad H = 759,6.$$

	trovata	calcolata per $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
« Densità di vapore riferita all'aria.	4,80	4,74

« All'analisi ebbi i seguenti risultati:

gr. 0,1894 di sostanza diedero gr. 0,1248 di H_2O e gr. 0,2458 di CO_2

	trovato	calcolato
C %	35,37	35,03
H %	7,31	7,29.

Biseleniuro di etile $\text{Se}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

« Lo preparai aggiungendo del selenio al monoseleniuro di etile e lasciando a ricadere per circa tre ore a 70° e poi distillando.

« È un liquido giallo rossastro, di odore nauseante, che bolle tra $186^\circ,9$ - $187^\circ,9$ (corr.) alla pressione di mm. 758,05 ridotta a 0° . Il suo peso specifico a $21^\circ,6$ è 1,60323.

« La determinazione di densità di vapore mi diede i seguenti risultati:

$$p = 0,0498 \quad V = 5,9 \text{ cc.} \quad t = 21^\circ \quad H = 760,5$$

	trovata	calcolata per $\text{Se}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
« Densità di vapore	7,20	7,47.

Selenoxene SeC_6H_8

« Lo preparai seguendo il metodo di Paal ⁽¹⁾ cioè per l'azione dell'acetilacetone sopra il pentaseleniuro di fosforo.

« È un liquido facilmente movibile, incolore, di odore debole ma poco gradito, che ricorda quello del tioxene.

« Bolle fra $154^\circ,7$ - $156^\circ,72$ (corr.) alla pressione di mm. 758,2 ridotta a 0° . Il suo peso specifico a $26^\circ,1$ è 1,23186.

« La determinazione di densità di vapore mi diede:

$$p = 0,0332 \quad V = 5,4 \text{ cc.} \quad t = 22^\circ,2 \quad H = 757,1.$$

	trovata	calcolata per SeC_6H_8
« Densità di vapore	5,30	5,50

« All'analisi gr. 0,1826 di sostanza mi diedero gr. 0,0864 di H_2O e gr. 0,3030 di CO_2

	trovato	calcolato
C %	45,25	45,28
H %	5,26	5,03.

(1) Berl. Ber. Vol. XVIII, pag. 2255. Anno 1885.

Acido selenico H_2SeO_4

« Proveniva dalla fabbrica E. Merck in Darmstadt. Per assicurarmi della purezza del prodotto ne determinai l'acidità, e poi sopra altra parte della stessa soluzione feci la determinazione ponderale di selenio, precipitandolo con anidride solforosa dopo d'aver aggiunto alla soluzione acido cloridrico per ridurre l'acido selenico in selenioso.

« La determinazione dell'acidità diede il 41,81 %, e l'analisi ponderale il 41,47 % d'acido.

« Le osservazioni ottiche le feci sopra due soluzioni acquose contenenti l'una il 41,8112 e l'altra il 27,334 % d'acido.

« Come poter rifrangente specifico dell'acqua presi i seguenti valori

$$\frac{\mu_{H_2O} - 1}{d} = 0,3311 \qquad \frac{\mu_{H_2O}^2 - 1}{(\mu_{H_2O}^2 + 2)d} = 0,2050$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,33352 \qquad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0,20609.$$

Acido selenioso H_2SeO_3

« Come accennai più sopra, l'acido selenico e l'acido selenioso sono stati studiati dal Gladstone. Per l'acido selenico in soluzione al 9,36 % trovò la rifrazione molecolare essere 24,60 per la riga A e per la formula n , per l'acido selenioso in soluzione al 15,40 % trovò per la stessa riga e per la stessa formula il valore 26,39.

« Preparai quest'acido per ossidazione del selenio con acido nitrico. La massa ottenuta la purificai mediante ripetute cristallizzazioni. L'acido così ottenuto è in cristalli esagonali un po' efflorescenti, solubili in acqua ed in alcool.

« Le osservazioni le feci sopra due soluzioni acquose, l'una al 30,593 % e l'altra al 22,9711 % d'acido.

Selenocianato potassico $SeCNK$

« L'ebbi secondo il processo indicato da Crookes ⁽¹⁾, cioè per azione del selenio sopra il cianuro potassico. È in cristalli aghiformi deliquescenti all'aria, solubili in acqua ed in alcool. Purificai il prodotto mediante ripetute cristallizzazioni. Per assicurarmi della purità del composto, ho fatto la determinazione di selenio, precipitandolo con acido cloridrico. Gr. 0,6924 di selenocianato diedero gr. 0,3765 di selenio disseccato a 100°:

	trovato	calcolato
Se %	54,37	54,86.

« Nelle tabelle seguenti, che non hanno bisogno d'illustrazione, sono raccolti i risultati delle osservazioni e dei calcoli relativi.

(1) Liebig's Annalen, vol. LXXVIII, pag. 177. Anno 1851

TABELLA I.

Nome delle sostanze	t	d ₄ ^t	μ _{H₂}	μ _b	μ _{n₂}	μ _{H_v}	$\frac{\mu_{H_x} - 1}{d}$	$\frac{\mu_{H_x}^2 - 1}{(\mu_{H_x}^2 + 2)/d}$	$\frac{\mu_b - 1}{d}$	$\frac{\mu_b^2 - 1}{(\mu_b^2 + 2)/d}$
Seleniuro di etile.	27° 5	1,23039	1,47331	1,47687	1,48586	1,48974	0,38468	0,22812	0,38757	0,22959
Biseleniuro di etile.	21° 6	1,60323	1,56348	1,56925	--	--	0,35146	0,20271	0,35506	0,20442
Selenovene.	26° 1	1,23186	1,49592	1,50075	1,53549	1,54614	0,40257	0,23711	0,40649	0,23906
Acido selenico in sol. acq. al 41,8112 %	24°	1,39783	1,38885	1,39126	1,39648	1,40311	0,27818	0,16914	0,27995	0,17006
" " in sol. acq. al 27,334 %	25° 1	1,23563	1,36593	1,36802	1,37301	1,37882	0,29614	0,18124	0,29783	0,18217
Acido selenioso in sol. acq. al 22,9711 %	25° 2	1,18186	1,35825	1,36016	1,36311	1,36977	0,30312	0,18592	0,30473	0,18681
" " in sol. acq. al 30,593 %	26° 1	1,25856	1,36955	1,37189	1,37686	1,38226	0,29362	0,17952	0,29548	0,18053
Selenocianato potassico in sol. acq. al 32,7722 %	25°	1,15137	1,36651	1,36902	1,37469	1,38213	0,31832	0,19478	0,32051	0,19598
" " in sol. acq. al 43,5497 %	22° 1	1,24552	1,38935	1,39214	1,39894	1,40813	0,31260	0,19003	0,31484	0,19124

TABELLA II.

Nome delle sostanze	Formula	Peso Molecolare	$P \frac{\mu_{H_x} - 1}{d}$	$P \frac{\mu_{H_x}^2 - 1}{(\mu_{H_x}^2 + 2)/d}$	$P \frac{\mu_b - 1}{d}$	$P \frac{\mu_b^2 - 1}{(\mu_b^2 + 2)/d}$	$\frac{\mu_{H_v} - \mu_{H_x}}{d}$	$\frac{\mu_{H_v}^2 - \mu_{H_x}^2}{\mu_{H_x}^2 - 1}$	$\frac{\mu_{H_v} - \mu_{H_x}}{d}$	$\frac{\mu_{H_v}^2 - \mu_{H_x}^2}{\mu_{H_x}^2 - 1}$
Seleniuro di etile.	Se(C ₂ H ₅) ₂	137	52,70	31,25	53,10	31,45	0,01335	1,04159	0,01020	1,03172
Biseleniuro di etile.	Se ₂ (C ₂ H ₅) ₂	216	75,91	43,78	76,79	44,15	--	--	--	--
Selenovene.	Se C ₆ H ₈	159	64,01	37,70	64,63	38,01	0,04112	1,2342	0,03247	1,09691
Acido selenico sol. acq. al 41,8112 %	H ₂ SeO ₄	145	29,65	17,27	29,79	17,41	--	--	--	--
" " sol. acq. al 27,334 %	"	"	29,44	17,14	29,39	17,19	--	--	--	--
Acido selenioso sol. acq. al 22,9711 %	H ₂ SeO ₃	129	26,67	15,74	26,84	15,78	--	--	--	--
" " sol. acq. al 30,593 %	"	"	26,90	15,73	26,98	15,85	--	--	--	--
Selenocianato potassico sol. acq. al 32,7722 %	Se CNK	144	42,05	23,04	42,31	25,23	--	--	--	--
" " sol. acq. al 43,5497 %	"	"	41,56	24,57	41,83	24,77	--	--	--	--

TABELLA III.

Rifrazione atomica del selenio.

Nome delle sostanze	Riga α		Riga D	
	Formula n	Formula n^2	Formula n	Formula n^2
Selenio solido.	30,36	11,77	—	—
Seleniuro di etile	19,70	10,93	19,56	10,94
Biseleniuro di etile	21,45	11,73	21,57	11,82
Selenoxene	18,81	10,94	19,33	11,18
Acido selenico soluzione acquosa 41,8112 %	15,85	8,87	16,25	9,22
Id. soluzione acquosa 27,334 %	15,64	8,74	15,85	9,00
Acido selenioso soluzione acquosa 22,9711 %	15,67	8,92	15,95	9,12
Id. soluzione acquosa 30,593 %	15,90	8,91	16,09	9,19
Selenocianato potassico soluzione acquosa 32,7722 %	25,49	15,34	25,79	15,50
Id. soluzione acquosa 43,5497 %	25,00	14,84	25,30	15,04

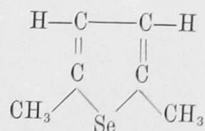
« Credo opportuno dare un'altra tabella dove confronto i composti del selenio da me studiati con quelli corrispondenti dello zolfo.

« Per l'acido selenico, selenioso e pel selenocianato potassico in questa tabella, ho preso i rispettivi valori medi: i numeri relativi ai composti solforati sono tolti dalla Memoria dei prof.ⁱ Nasini e Costa già citata. I valori relativi all'acido solforoso li ho calcolati aggiungendo alla rifrazione molecolare dell'anidride solforosa liquida, quella dell'acqua.

TABELLA IV.

	$P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d}$	$P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d}$	$\frac{\mu_{H\beta} - \mu_{H\alpha}}{d}$	$\frac{\mu_{H\gamma}^2 - 1}{\mu_{H\alpha}^2 - 1}$
Selenio solido	30,36	11,77		
Zolfo solido	15,75	7,95		
Differenza	14,61	3,82		
Seleniuro di etile	52,70	31,25	0,01335	1,03172
Solfuro di etile	47,28	28,32	0,01867	1,04215
Differenza	5,45	2,93		
Biseleniuro d'etile	75,91	43,78		
Bisolfuro d'etile	61,83	36,33		
Differenza	14,08	7,45		
Selenoxene	64,01	37,30	0,04112	1,12342
Dimetiltiofene	57,87	34,02	0,02642	1,06021
Differenza	6,14	3,28		
Acido selenico	29,54	17,20		
Acido solforico	22,87	13,76		
Differenza	6,67	3,44		
Acido selenioso	26,78	15,74		
Acido solforoso	21,70	13,40		
Differenza	5,08	2,34		
Selenocianato potassico	41,80			
Solfocianato potassico	33,47			
Differenza	8,33			

« Il potere rifrangente atomico del selenio l'ho dedotto sottraendo dalle rifrazioni molecolari dei composti studiati, i valori che spettano agli altri elementi. Per le rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga α ho preso quelle riportate nella Memoria dei prof.ⁱ R. Nasini e T. Costa sullo zolfo; per la riga D quelle calcolate dal dott. Zecchini ⁽¹⁾ per la formula n , e quelle date dal Conrady ⁽²⁾ per la formula n^2 . Al selenoxene ho attribuito la formula



ossia quella con due doppi legami; per l'acido selenico e selenioso ho attribuito agli atomi di ossigeno il valore 2,8, ossia quello del così detto ossigeno alcoolico; per ricavare la rifrazione atomica del selenio da quella molecolare

⁽¹⁾ Gazzetta chimica italiana. Vol. XXII, parte 2^a, pag. 592. Anno 1892.

⁽²⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie. Vol. III, pag. 226. Anno 1889.

del selenocianato potassico ho sottratto da questa la rifrazione del cianuro potassico che ho appositamente determinato, sebbene già esistessero delle determinazioni del Gladstone in proposito. Il cianuro lo purificai per successive cristallizzazioni dall'alcool, e mi assicurai della sua purezza, giacchè il peso del cianuro adoperato per le soluzioni corrispondeva esattamente alla quantità trovata poi per titolazione col processo volumetrico di Liebig. La soluzione adoperata conteneva il 13,6962 % di sostanza ed aveva il peso specifico di 1,07782 a 20°,1

$$\begin{array}{ll} P \frac{\mu_{H_x} - 1}{d} = 16,56 & P \frac{\mu_{H_x}^2 - 1}{(\mu_{H_x}^2 + 2)d} = 9,73 \\ P \frac{\mu_D - 1}{d} = 16,52 & P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 9,73. \end{array}$$

« Il Gladstone aveva trovato per la riga A e per la formula n il numero 17,20.

« Dalle diverse tabelle è facile il vedere come nei composti esaminati il selenio presenti molte analogie collo zolfo: soprattutto si nota che esso ha una rifrazione atomica molto meno elevata nei composti ossigenati che nei derivati organici, quali il seleniuro e il biseleniuro d'etile, soltanto le variazioni fra i diversi valori non sono qui così forti come per lo zolfo. Notevole è il fatto della maggior rifrazione atomica del selenio nel biseleniuro d'etile in confronto di quella che si ricava dal monoseleniuro: per lo zolfo ciò pare si verifichi, ma in grado minore: parrebbe quindi che quella causa quasi costante di aumento nella rifrazione atomica di un elemento che è l'accumularsi dell'elemento stesso nella molecola, agisse qui con maggiore energia. Nel selenoxene la rifrazione atomica del selenio è un po' minore, tanto per la formula n che per la formula n^2 , di quella che si ricava dagli altri due composti organici: ora Nasini e Carrara nel loro lavoro sul poter rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici ⁽¹⁾ misero in rilievo un analogo comportamento pel dimetiltiofene. Una differenza notevolissima noi troviamo nella rifrazione atomica dei due elementi allo stato libero; mentre per lo zolfo libero si hanno dei valori che sono compresi tra 15,50 e 16,00 (formula n) e fra 7,70 e 8,20 (formula n^2) ossia dei numeri di poco superiori a quelli che si ricavano dallo studio dei solfuri organici, dei cloruri di zolfo ecc. ecc., per il selenio invece, se le esperienze del Sirks sono esatte, si hanno i numeri 30,36 (formula n) e 11,77 (formula n^2): in altri termini si ha qui il fatto veramente notevole di una fortissima differenza coi valori dedotti dal seleniuro e biseleniuro d'etile e dal selenoxene (20 in media) per la formula n , e di un accordo quasi perfetto per la formula n^2 (11,31 in media).

(1) Gazz. chimica italiana, vol. XXIX, parte 1^a, pag. 256. Anno 1894.

« Del resto al solito si nota in generale come maggior uniformità nei risultati, un maggior accordo per le rifrazioni atomiche quando si considerano i numeri relativi alla formula n^2 invece di quelli relativi alla formula n . Confrontando le rifrazioni molecolari dei composti del selenio con quelle dei composti analoghi dello zolfo, si trova in generale una differenza presso a poco costante, eccettuando bene inteso dal confronto per la formula n il selenio e lo zolfo liberi.

È molto notevole il fatto che dal selenocianuro si ricavano pel selenio dei valori elevatissimi per la rifrazione atomica, la qual cosa già era stata notata dal Nasini e dal Costa per lo zolfo: anzi fu per questa ragione che volli studiare di nuovo il poter rifrangente del cianuro potassico, nel dubbio che potessero essere troppo piccole quelle trovate dal Gladstone; invece il numero da me trovato è ancora minore, e quindi non resta dubbio tanto per lo zolfo quanto per il selenio che l'unione loro col potassio produce un esaltamento nella rifrazione, un fatto analogo essendo stato constatato dal Nasini e dal Costa anche pel solfuro di potassio.

« Confrontando l'acido selenico col selenioso si trova che la differenza tra la loro rifrazione molecolare corrisponde quasi esattamente al valore della rifrazione atomica dell'ossigeno così detto alcoolico, e naturalmente le stesse relazioni si avrebbero per i valori delle due anidridi che facilmente si possono calcolare; invece per le corrispondenti anidridi dello zolfo si hanno dei valori assai vicini fra di loro: il poter rifrangente dell'anidride solforosa è di pochissimo inferiore a quella dell'anidride solforica, sebbene ci sia in questa un atomo di ossigeno in più. Quanto alla dispersione il selenio libero secondo le esperienze del Sirks, come egli stesso fece notare, è enormemente dispersivo; per $\frac{\mu_D - \mu_A}{d}$ si avrebbe 0,07 mentre per lo zolfo non si avrebbe che 0,01: ma nei composti questa enorme dispersione non si trova più; infatti se il selenoxene ha una dispersione quasi doppia (formula di Gladstone) del dimetiltiofene, il solfuro di etile d'altra parte ha una dispersione maggiore del seleniuro d'etile.

Riassumendo, mi sembra di poter concludere che nei composti da me studiati il selenio si comporta in modo analogo allo zolfo: le variazioni però sono meno accentuate, cosicchè per il selenio le differenze costitutive hanno meno influenza sui valori delle rifrazioni molecolari. Il peso atomico maggiore ed il carattere metalloidico meno spiccato sono probabilmente la causa di queste differenze nel comportamento dei due elementi; è da prevedere quindi che per il tellurio e i suoi composti la rifrazione si comporterà ancor più come proprietà additiva. Anche il fatto che il poter rifrangente dell'elemento libero è così differente da quello che esso ha nei composti, avvicinerrebbe il selenio ai metalli.

« Sono già in corso esperienze sui composti del tellurio e presto spero di pubblicarle ».