

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. — *Sui seleniuri di platino* ⁽¹⁾. Nota di ARNALDO MINOZZI, presentata dal Socio R. NASINI.

Rössler ⁽²⁾ riscaldando alla temperatura di fusione dell'oro una intima mescolanza di gr. 5 di platino e di gr. 2,5 di selenio in polvere sotto uno strato di borace, ottenne una massa amorfa grigio-oscuro, fragile, che alla analisi diede:

Trovato %	Calcolato per Pt Se
Pt 71,87	71,17

Anche in eccedenza di selenio (gr. 25 per gr. 1 di platino) egli ebbe la stessa sostanza.

Non ho potuto avere cognizione di altri composti fra il selenio ed il platino, perciò nella presente Nota espongo i metodi di ottenimento da me seguiti e le proprietà di due seleniuri di platino.

Sto preparando dei selencianoplatinati (alcuni dei quali vennero già determinati cristallograficamente ⁽³⁾ e che formeranno oggetto di una mia prossima Nota) e dovendo dai residui della preparazione di tali composti ricavare il platino, dopo aver constatato che i seleniti in soluzione alcalina all'ebollizione non vengono ridotti dalla formaldeide, pensai di ricorrere a tale agente di riduzione per raggiungere il mio scopo.

Evaporai a b. m. la soluzione in acqua regia dei residui, ripetei l'evaporazione in presenza di eccesso di acido cloridrico, resi alcalina la soluzione acquosa con idrato sodico, indi aggiunsi della soluzione commerciale di formaldeide e portai all'ebollizione per molto tempo. Invece del platino allo stato polverulento e puro come mi attendevo di avere, ottenni un precipitato nero, fioccoso, pesante, costituito da platino e da selenio. La soluzione bruna sovrastante non conteneva più composti del platino, ma bensì una certa quantità di composti del selenio.

Per brevità non dò relazione di tutti i tentativi da me fatti per ottenere un prodotto puro, basta che stralci dal libro di laboratorio qualcuna delle tante operazioni di preparazione del perseleniuro di platino Pt Se₃.

Alla soluzione di gr. 9,7160 di cloroplatinato potassico purissimo in un litro di acqua, contenuta in una bevuta, aggiunsi gr. 12 di anidride seleniosa ottenuta per sintesi, più 30 cm³ di soluzione commerciale al 40 %

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico del R. Istituto tecnico di Padova, maggio 1909.

⁽²⁾ Zeit. anorg. Chem., 9, pag. 31, 1895.

⁽³⁾ E. Billows, Rivista di Min. e Crist. It., vol. XXXVI, 1908.

di formaldeide e 100 cm³ di soluzione al 20 % di idrato potassico. Portai all'ebollizione per circa 6 ore, aggiungendo della soluzione al 3 % di cloruro potassico in sostituzione dell'acqua che man mano si evaporava. Dopo lunga digestione a b. m. filtrai, su filtro tarato, il precipitato nero, fioccoso, omogeneo, lo lavai con acqua bollente fino a reazione negativa di cloroione e lo essiccai a 120° fino a costanza di peso.

Peso del precipitato
gr. 8,6230

Calcolato per Pt Se₃
gr. 8,6420

cioè 99,78 %.

Il prodotto di una prova partendo da gr. 1,2145 di cloroplatinato potassico e da gr. 2 di anidride seleniosa, tenuto per più di due mesi nel vuoto su acido solforico, mi diede

Peso del precipitato
gr. 1,0825

Calcolato per Pt Se₃
gr. 1,0820

cioè 100,21 %.

Il prodotto di un'altra prova come la precedente essiccato a 100° e per due giorni in atmosfera di anidride carbonica mi diede gr. 1,0795 cioè 99,93 %.

Da un'altra prova, partendo da gr. 2,3350 di cloroplatinato e da un eccesso di anidride seleniosa, cioè gr. 6, dopo essiccazione in atmosfera di anidride carbonica, ottenni gr. 2,0690 di prodotto invece del calcolato gr. 2,0767, cioè 99,63 %.

L'essiccazione all'aria non deve esser fatta a temperatura superiore a 140°, altrimenti si ha formazione di piccole quantità di cristalli di anidride seleniosa.

Delle prove qualitative mi hanno sempre confermato nel liquido proveniente dalla filtrazione, l'assenza dei composti del platino e la presenza dei composti di selenio.

Dopo essiccazione il precipitato, se è stato ben lavato, è friabile, nero opaco, inattaccabile a freddo dall'acido cloridrico, anche concentrato. Reagisce soltanto e in modo limitato con l'acido nitrico e solforico concentrato a caldo. È perfettamente insolubile nel solfuro di carbonio bollente; si scioglie lentamente nell'acqua regia e nell'acqua di cloro, ad alta temperatura all'aria si decompone dando fumi di anidride seleniosa, il cloro secco produce il tetracloruro di selenio, l'ossigeno puro a temperature superiori di 450° reagisce vivamente trasformando tutto il selenio in anidride seleniosa e lasciando il platino allo stato spugnoso.

Dopo molte prove mi servii di questa reazione per procedere all'analisi del perseleniuro ottenuto.

Gr. 2,1605 di sostanza posta in una navicella di porcellana introdotta in un tubo da combustione, venne lentamente riscaldata prima in corrente di aria ben secca, indi al rosso vivo in corrente di ossigeno puro elettrolitico, finchè tutto il selenio erasi trasformato in anidride seleniosa.

Peso del platino spugnoso rimasto	Calcolato per Pt Se ₃
gr. 0,9893	gr. 0,9740
45,79 %	45,58 %

Trasformai il platino ottenuto in cloroplatinato ammonico.

Peso del cloroplatinato ammonico	Calcolato per Pt Se ₃
gr. 2,1885	gr. 2,2175

Da cui Pt gr. 0,9620 cioè 45,15 % del perseleniuro.

Sciolsi l'anidride seleniosa, ottenuta in bella sublimazione nel tubo a combustione, in acqua contenente del cloruro sodico e determinai il selenio con il cloridrato di idrazina, secondo Jannasch (1).

Peso del selenio	Calcolato per Pt Se ₃
gr. 1,1590	gr. 1,1865
53,18 %	54,42 %

Nel liquido proveniente da gr. 2,1605 di perseleniuro sciolto in acqua regia dopo separazione del platino allo stato di cloroplatinato potassico, dosai il selenio, seguendo il metodo classico con il bisolfito potassico.

Peso del selenio	Calcolato per Pt Se ₃
gr. 1,1675	gr. 1,1865
54,04 %	54,42 %

Da una determinazione quantitativa di platino e di selenio nel prodotto di fusione ad alta temperatura con la miscela nitrocarbonato sodico-potassico non ottenni risultati attendibili; il residuo insolubile, oltre il platino, conteneva ancora molto selenio. Una determinazione di peso specifico col metodo della boccetta mi diede $d = 7,15$.

Certamente il fatto della formazione di un simile composto tra il platino ed il selenio per via umida è abbastanza strano, e quando si ricordi che il Rössler stesso (2) per l'azione riducente dell'anidride solforosa su una soluzione acida contenente platino e tellurio dice di avere ottenuto un precipitato nero di composizione variabile, viene legittimo il dubbio che questo da me chiamato perseleniuro non sia che una accidentale miscelanza di platino e di selenio ridotto. Ma se ciò fosse l'acido nitrico diluito a caldo tras-

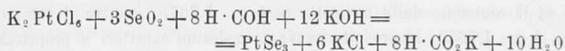
(1) Ber. Chem. Gesell., 31, pag. 2377, 1898.

(2) Zeit. anorg. Chem., 15, pag. 465. 1897.

formerebbe tutto il selenio in acido selenioso, mentre soltanto l'acido nitrico concentrato ($d = 1,40$) a caldo l'intacca assai poco e lascia un residuo costituito da platino e selenio. L'acido solforico concentrato poi, anche a freddo, dovrebbe sciogliere tutto il selenio colorandosi in verde, invece esso rimane incolore e soltanto la reazione di Schlagdenhaufen e Pagel (*) fa riconoscere dopo parecchi giorni la presenza di piccole tracce di selenio in soluzione.

Inoltre variando le proporzioni iniziali dei composti di platino e di selenio si dovrebbe avere un precipitato di composizione variabile, ciò che finora, malgrado le prove fatte, non ho potuto constatare.

Mi pare quindi posto fuori di dubbio che il composto da me ottenuto per azione della formaldeide sulla soluzione di un cloroplatinato e di un selenito in presenza di un eccesso di un idrato alcalino, secondo la equazione di reazione



è il perseleniuro di platino $Pt Se_3$.

Anche il Rössler notò quanto sia difficile allontanare le piccole tracce di selenio dai composti col platino riscaldandoli semplicemente all'aria in croginoli. Con l'ossidazione in atmosfera di ossigeno puro o con la clorurazione in corrente di cloro secco, la separazione del selenio dal platino è completa. Ma in seguito a prolungato riscaldamento alla temperatura di 140° all'aria, come ho già notato, è visibile la formazione di cristalli di anidride seleniosa dal perseleniuro di platino, e questo fatto unitamente a quello che l'acido nitrico e l'acido solforico concentrato reagisce soltanto parzialmente, mi persuase che una parte del selenio di detto composto poteva essere meno stabilmente collegata al platino, in modo da lasciare il seleniuro corrispondente al platino tetravalente.

Da prove preliminari mi accorsi che in corrente di anidride carbonica, al rosso scuro, soltanto una parte del selenio abbandonava il composto, sublimandosi sulle pareti fredde del tubo a combustione. Altre prove fatte a scopo quantitativo, seguendo le più scrupolose precauzioni per avere del perseleniuro ben secco e dell'anidride carbonica pura, mi confermarono che soltanto un terzo del selenio del perseleniuro si liberava in queste condizioni.

Gr. 4,3210 di perseleniuro, anche dopo quattro ore al rosso vivo, mi diedero gr. 3,5450 mentre il teorico per $Pt Se_3$ sarebbe gr. 3,5300.

Le determinazioni di platino e di selenio, eseguite come per il perseleniuro, mi diedero i seguenti risultati:

Trovato %	Calcolato per $Pt Se_3$
Pt 55,45	55,18
Se 44,10	44,82

(*) Jour. Pharm. Ch., (6), 11, pag. 261, 1900.

Una determinazione di peso specifico, col metodo della boccetta, diede $d = 7,65$.

Il seleniuro platinico $Pt Se_2$ così ottenuto è una polvere nero grigiastra, di proprietà analoghe al perseleniuro, ma inattaccabile anche dall'acido nitrico a caldo.

Era interessante vedere se questo composto poteva prodursi anche per sintesi. Preparai della spugna di platino per calcinazione del cloroplatinato ammonico purissimo e del selenio ben secco per riduzione con cloridrato di idrazina dalla soluzione leggermente cloridrica di selenito sodico, mescolai intimamente gr. 0,9740 di spugna di platino con gr. 2 di selenio in una grande navicella di platino posta in un tubo a combustione e portai lentamente al rosso vivo in corrente di anidride carbonica pura, per circa sei ore. Del selenio metallico si sublimò in goccioline sulle pareti fredde del tubo ed il contenuto della navicella pesò gr. 1,7675, mentre il teorico per $Pt Se_2$ è gr. 1,7650. Il prodotto aveva i medesimi caratteri e proprietà del seleniuro ottenuto dal perseleniuro di platino. Una ulteriore aggiunta di selenio e ripetizione dell'operazione non modificò affatto il peso del composto.

Un'altra operazione partendo da gr. 0,4645 di spugna di platino e da gr. 3 di selenio mi diede gr. 0,8450 di seleniuro, mentre il teorico per $Pt Se_2$ sarebbe gr. 0,8417. L'analisi del prodotto, eseguita come per il perseleniuro, mi diede i seguenti risultati:

Trovato %	Calcolato per $Pt Se_2$
Pt 55,05	55,18
Se 44,30	44,82

Mi riprometto, se le condizioni del mio laboratorio lo permetteranno, di estendere le ricerche già iniziate sulla possibile preparazione, per via umida e per azione di riduttori, dei composti fra il solfo, selenio, e tellurio ed i metalli mercurio, argento, oro e platino.

Meteorologia. — *Le correnti aeree nei bassi strati dell'atmosfera.* Nota del dott. FILIPPO EREDIA, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

E' noto che, per studiare la frequenza delle correnti aeree in una data località, si considerano i valori che esprimono il numero di volte che sono state osservate le varie direzioni e si rappresentano con delle frecce, di data direzione, quelle direzioni che hanno il maggior valore di frequenza.

L'esame basato su tali valori estremi, è sufficiente per dedurre risultati importanti dal punto di vista climatologico delle varie località; ma poichè alcuni di tali valori possono risultare modificati dall'azione dei rilievi orografici, non sono ugualmente importanti per dedurre le leggi che regolano