ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica-fisica. — *Sul calore di formazione dell'acido selenidrico.* Nota di LUIGI ROLLA [1], presentata dal Corrispondente A. GARBASSO [2].

1. Il comportamento singolare dell'acido selenidrico nella dissociazione [3] rende necessaria una determinazione sicura del calore di formazione di questo composto, tanto più che i dati esistenti sono grandemente discordanti.

È noto infatti che, secondo le determinazioni di Hantefeuille [4] l'idrogeno si combina col selenio per dare idrogeno seleniato gassoso, con assorbimento di 11100 calorie.

Questo numero è stato corretto da Fabre [5], il quale determinò il calore di formazione di H_2Se per tre vie differenti, e cioè studiando calorimetricamente l'azione su questo gas del cloruro ferrico, dell'acqua ossigenata e del biossido di selenio.

Col primo metodo trovò	— 19000	calorie
col secondo » »	— 31000	»
e coll'ultimo » »	— 20400	»

Tutti questi numeri si riferiscono al selenio amorfo.

L'incertezza di questi risultati sta soprattutto nella difficoltà di trovare un metodo per cui si possano eliminare le enormi cause d'errore che provengono dalla facile decomponibilità dell'idrogeno seleniato.

2. La reazione dell'iodio sull'acido selenidrico (che già Hautefeuille [6] aveva studiato da un punto di vista puramente qualitativo), la quale avviene, almeno in certe condizioni, senza reazioni secondarie, permette di ricavare dei valori precisi.

Già Hautefeuille aveva osservato che, scaldando in tubo chiuso una miscela di selenio e di acido iodidrico si forma dell'acido selenidrico: abbassando la temperatura, la reazione inversa si produce [7]. Ciò significa che la reazione reversibile

$$(1) \qquad 2HI + Se \rightleftarrows H_2Se + I_2$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Genova.

(2) Pervenuta all'Accademia il 9 agosto 1912.

(3) Pélabon, Thèses de la Faculté de Bordeaux (1898); Duhem. Méc. Chim., II, 347; Van't Hoff, Vorles (1901) I, 208.

(4) C. R. *68*, 1554 (1868).

(5) Ann. de Chimie et de Phys. (6), *10*, 485 (1887).

(6) Comptes Rendus, loc. cit.

(7) Cfr. Moissan, *Traité de Chimie minérale*, I, 467.

procede endotermicamente da sinistra a destra, in modo che un abbassamento di temperatura favorisce la formazione dell'idrogeno seleniato. In realtà la determinazione dell'equilibrio che si raggiunge colla (1) presenta delle notevoli difficoltà sperimentali. Prima di tutto, per non far nascere dei dubbî sull'attendibilità dei risultati, bisogna essere in grado di escludere, nel modo più assoluto, una qualunque reazione tra selenio e iodio, giacchè la loro posizione nel sistema periodico porterebbe ragionevolmente a ritenere che siano relativamente stabili e facilmente ottenibili gli *ioduri di selenio*.

Schneider [1] aveva infatti creduto che si potessero ottenere due composti definiti Se_2I_2 e SeI_4 fondendo (o semplicemente mescolando intimamente in un mortajo) delle miscele di selenio e iodio nelle proporzioni calcolate. Il primo fonderebbe a 68-70°, e l'altro a 75-80.

Senonchè Pellini e Pedrina [2] hanno dimostrato, mediante i metodi dell'analisi termica, che « il selenio e l'iodio non formano alcun composto fra loro e nemmeno dànno luogo a cristalli misti sia pure in rapporto assai limitato. L'eutettico fonde a 58° e corrisponde quasi esattamente al creduto composto Se_2I_2 ». D'altronde si può escludere con certezza qualunque reazione tra selenio e iodio finchè non si raggiunga una temperatura di circa 50°.

L'acido selenidrico poi si decompone non solo in presenza dell'aria per azione dell'ossigeno, ma anche sotto l'azione della luce, sebbene che, stando alle osservazioni di Forcraud e Forzes-Diacon [3], « questa eserciti un'influenza meno energica di quanto possa far supporre la formazione *fortemente endotermica* (dati di Fabre) del composto ».

Per essere sicuri di raggiungere l'equilibrio (1) è dunque necessario operare sempre in atmosfera di idrogeno e impedire che il gas selenidrico rimanga a riempire per un lungo tempo l'apparecchio. Il metodo è, in sostanza, quello che fu già seguìto per la determinazione delle tensioni di vapore [4] e in altri casi consimili [5].

In un tubo, mantenuto a temperatura costante, dal quale è scacciata l'aria sostituendola con idrogeno puro, è contenuta una miscela di iodio e selenio attraverso la quale passa una corrente di idrogeno seleniato secco e puro. Ha luogo la (1) e si ha dunque una miscela gassosa composta di H_2Se, HI, I_2, H_2 (essendo la tensione del vapore di selenio praticamente nulla alla temperatura dell'esperienza) in equilibrio coll'iodio e col selenio solidi. La composizione della miscela gassosa si può stabilire, facendo dapprima condensare tutto il vapore di iodio in un serpentino mantenuto a temperatura così bassa che l'iodio abbia una tensione praticamente nulla, e poi

(1) Pogg. Ann. 129, 627 (1866).
(2) Gazz. Chim. it. (1909) I, 23; II, 436.
(3) Ann. de Chimie et de Phys. (7), *26*, 247.
(4) Barker, *Dissertation*, Berlin, 1908.
(5) Pollitzer, *Dissertation*, Berlin, 1909.

facendo assorbire dalla potassa l'acido iodidrico e selenidrico. Questi si dosano coi metodi dell'analisi quantitativa: l'idrogeno si può preparare e misurare per via elettrochimica. Se con un manometro si misura l'eccesso di pressione della miscela gassosa su quella atmosferica, si hanno tutti i dati per il calcolo dell'equilibrio. Infatti, ammessa la (1), la costante di equilibrio K è data da

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2Se]} \tag{2}$$

indicando colle parentesi quadre le *concentrazioni*. Introducendo nel calcolo le pressioni parziali p_1, p_2 dell' HI e dell' H_2Se rispettivamente,

$$K = \frac{p'^2}{p_2}. \tag{3}$$

La pressione p che si legge nel manometro inserito nell'apparecchio sommata con quella barometrica P rappresenta la somma delle pressioni parziali dell'acido iodidrico, selenidrico, del vapore di iodio e dell'idrogeno: dunque se $n_1 : n_2 : n_3$ è il rapporto fra il numero di molecole grammo di HI, H_2Se, H_2, essendo la tensione p_4 dell'iodio, per una temperatura, una costante nota [1], avremo

$$p_1 = \frac{\pi n_1}{n_1 + n_2 + n_3},$$

$$p_2 = \frac{\pi n_2}{n_1 + n_2 + n_3},$$

dove $\pi = p + P - p_4$. Allora la (3) si scrive

$$\frac{(\pi n_1)^2}{(n_1 + n_2 + n_3)\,\pi n_2} = K. \tag{4}$$

In una Nota successiva verranno esposte le particolarità sperimentali per la determinazione delle quantità che figurano nel primo membro della (4). La seguente tabella riproduce i valori di K trovati:

[1] Naumann. *Diss.* Berlin, 1907.

TABELLA.

T	$K\,10^{-4}$	
273,1	2,5636	Media 2,5599
273,1	2,5534	
273,1	2,5656	
273,1	2.5560	
290,0	1,7197	Media 1,7194
290,0	1,7186	
290,0	1,7223	
290,0	1,7173	
290,0	1,7191	
300,0	1,3703	Media 1,3724
300,0	1.3734	
300,0	1,3741	
300,0	1,3717	

Questi numeri sono scelti fra quelli che maggiormente concordarono nelle numerose esperienze eseguite (circa 60). Si vede che le medie delle differenze tra i valori singoli trovati e i valori medî di K per le tre temperature considerate sono sempre assai piccole.

Con questi dati si può calcolare, con buona approssimazione, la tonalità termica della reazione

$$H_2Se + I_{2\,\text{solido}} = 2HI + Se_{\,\text{solido}} - q\,,$$

integrando l'isocora del Van't Hoff:

$$q = -RT^2 \frac{d\,ln\,K}{dT}\,,$$

nell'ipotesi che q sia costante fra due temperature $T_2 = 300$ e $T_1 = 290$, alle quali K ha il valore rispettivamente K_2 e K_1.

Si ha

$$q = -4{,}571 \frac{T_1\,T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1}\,,$$

ossia

$$q = -3953{,}65 \text{ calorie.}$$

Questo numero è stato calcolato coi valori medî di K_2 e K_1 dati dalla tabella.

Se si pone

$$2HI = H_2 + I_2 + 2 \times 6036 \text{ calorie } (^1)$$

si ottiene immediatamente

$$H_2 + Se_{sol.} = H_2Se - 16025{,}6 \text{ calorie.}$$

Questo dato si riferisce al *selenio amorfo* che si separa nella reazione studiata. Valendosi della misura di Petersen (²) si può calcolare il calore di formazione dell'acido selenidrico gassoso partendo dalle altre modificazioni allotropiche del selenio.

Si ha

$$H_2 + Se_\beta = H_2Se - 16025 + 1050 \text{ cal.} = -17075 \text{ cal.}$$
$$H_2 + Se_\gamma = H_2Se - 16025 + 1430 \text{ cal.} = -17455 \text{ cal.}$$

Se_β rappresenta il selenio monoclino, solubile in solfuro di carbonio e Se_γ il selenio cristallino che si ottiene per riscaldamento prolungato a 180° del selenio fuso.

Secondo le misure di Fabre, si aveva, come valore medio

$$H_2 + Se_\gamma = H_2Se - 25400 \text{ cal.}$$

e cioè un valore notevolmente più grande di quello ricavato da misure più esatte.

3. È assai interessante un confronto fra il valore ottenuto e quello che si calcola dalle esperienze di Pélabon (³) su la dissociazione dell'idrogeno seleniato.

A temperature superiori a 325°, le costanti M, N, P dell'espressione

$$(5) \qquad ln\, K^1 = \frac{M}{T} + N \ln T + P$$

considerata come formula empirica, e dove K^1 rappresenta la costante di equilibrio della reazione

$$H_2Se = H_2 + Se_{liq},$$

si possono calcolare coi dati sperimentali. Considerando il caso ideale di un selenio che sia liquido anche alla temperatura ordinaria e che abbia un ca-

(¹) Pollitzer, loc. cit.
(²) Zeit. f. phys. Ch. *8*, 612 (1891).
(³) Loc. cit., pag. 68.

lore specifico indipendente dalla temperatura, il calore di formazione di H_2Se gassoso (ammesso che si comporti come un gas perfetto) sarebbe dato dall'espressione

$$Q = R(M - NT) \tag{6}$$

ossia per $T = 290$,

$$Q = -17467{,}6 \text{ (}^1\text{)}.$$

La concordanza tra il valore *ideale* così calcolato e quello trovato è notevole, per quanto non perfetta; è da osservarsi intanto che il valore sperimentale esatto è notevolmente più basso del teorico, come è ben prevedibile.

La determinazione della costante di dissociazione dell'acido selenidrico potrebbe essere fatta, in via indiretta, anche alla temperatura alla quale fu determinata la K della (1), se non si fosse nel campo dei falsi equilibrî.

Basterebbe considerare che $K = \frac{[HI]^2 [H_2]}{[H_2][H_2Se]} = \frac{[HI]^2}{[H_2Se]}$.

La curva che rappresenta la variazione di K^1 colla temperatura mostra a 575° un massimo ben netto. Questo punto si calcola con buona approssimazione uguagliando a zero la derivata prima delle (5), e lo stesso risultato si ottiene del resto ponendo uguale a zero il secondo membro della (6). Ma così non si riesce evidentemente ad avere un'idea del significato fisico delle grandezze che determinano il punto di massimo, dato il carattere della (5) e il modo col quale essa si ricava dalle formole di Gibbs. Solo introducendo il principio di Nernst è possibile determinare mediante i dati termici il punto nel quale il segno del calore di formazione dell'acido selenidrico s'inverte. Una tale verifica, la quale costituisce d'altra parte una prova della nuova legge di termodinamica, sarà oggetto di una prossima Nota.

(1) $M = 13170{,}3$, $N = 15{,}53$ (cfr. Duhem, loc. cit., pag. 359).