

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

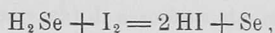
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Azione dell'iodio sull'acido selenidrico*. Nota di LUIGI ROLLA e ANGELO REPETTO ⁽¹⁾, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO ⁽²⁾.

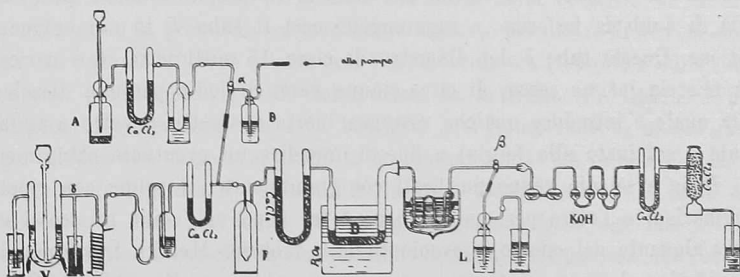
In una Nota precedente si fece vedere come, utilizzando la costante di equilibrio della reazione



si possa calcolare con molta precisione il calore di formazione dell'acido selenidrico. È necessario ora descrivere le particolarità sperimentali del metodo seguito.

Il dispositivo è rappresentato schematicamente nella figura.

Dalle esperienze di De Forcrand e Fonzes Diacon ⁽³⁾ si può concludere che il metodo migliore per preparare l'acido selenidrico sia quello fondato sulla decomponibilità del seleniuro di alluminio per l'azione dell'acqua. E infatti il seleniuro di alluminio si ottiene facilmente, mescolando quantità calcolate di selenio e di alluminio in polvere e iniziando la reazione con un nastrino di magnesio incandescente. Si ottiene, con grande sviluppo di calore, un prodotto fuso di frattura vetrosa, durissimo, il quale, già per azione dell'umidità dell'aria, sviluppa idrogeno seleniato.



A è il recipiente che serve per lo sviluppo dell'acido selenidrico. È una bottiglia, a tappo smerigliato, munita di un imbuto a rubinetto ripieno di acqua. In fondo alla bottiglia si trova il seleniuro di alluminio ridotto in pezzetti, il quale sviluppa uniformemente il gas selenidrico quando sia regolato opportunamente l'efflusso dell'acqua. L'idrogeno seleniato, quando non

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Genova.

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

⁽³⁾ Ann. d. Phys. et de Chimie, (7), 26, 247 (1902).

ci sia eccesso di acqua nella bottiglia, si ha secco; nondimeno è bene di farlo passare sul cloruro di calcio prima di farlo gorgogliare in un liquido inerte: per esempio, nell'olio di paraffina.

La bottiglia *B*, unita al tubo di efflusso mediante un rubinetto a tre vie (α), non ha altro scopo che quello d'impedire l'azione deleteria e venefica del gas. Prima di cominciare l'esperienza, si scaccia l'aria dal recipiente *A*, dal tubo a *U* e dalla bottiglia di lavaggio, per spostamento coll'acido selenidrico, girando convenientemente il rubinetto a tre vie, in modo che dapprima l'aria, poi il gas, debba passare attraverso la soluzione di potassa contenuta in *B*.

Quando poi l'esperienza è finita, si aspira colla pompa tutto il gas contenuto in *B* e in *A* facendo tornare tutto allo stato iniziale senza che una traccia d'idrogeno seleniato possa spandersi nell'ambiente e produrre effetti dannosi sugli organi respiratorii.

Nel voltmetro *V* si produce l'idrogeno mediante elettrolisi di una soluzione di potassa purissima al 30 % fra elettrodi di nichel: il gas che si sviluppa, che potrebbe contenere un po' di ossigeno, passa attraverso un tubo contenente una certa quantità di amianto palladiato, il quale viene scaldato elettricamente a una temperatura non inferiore ai 300°.

L'idrogeno, così purificato, gorgoglia in una soluzione di potassa o di acetato di piombo contenuta in una specie di valvola che serve per impedire che l'acido selenidrico possa in alcun modo arrivare fino al voltmetro.

I due gas, già secchi, si mescolano in una bottiglia *F* e poi passano attraverso a un tubo a *U* ripieno per metà di cloruro di calcio e per l'altra metà di anidride fosforica, e raggiungono così il tubo *D* in cui avviene la reazione. Questo tubo è del diametro di circa 15 millimetri ed è carico di una miscela intima secca, di circa cinque parti di jodio per una di selenio, nella quale s'introduce qualche sostanza inerte (pezzetti di vetro o amianto lavato e calcinato alla forgia) a fine di impedire un eventuale otturamento.

Iodio e selenio vanno purificati con grande cura: il primo con ripetute sublimazioni e l'altro per via chimica. A tal uopo, nell'acido nitrico si scioglieva alquanto del selenio (proveniente dalla fabbrica Merck), trasformandolo in anidride seleniosa: si tirava a secco e si sublimava il residuo. Gli aghi bianchi di SeO_2 , che si ottenevano, venivano sciolti in acqua e si aggiungeva un po' di acqua di barite finchè il precipitato, che subito si formava, non si fosse ridisciolto. La soluzione, filtrata, si sottoponeva a una corrente di anidride solforosa, e il selenio che precipitava si raccoglieva e si lavava a lungo con acqua distillata; indi si disseccava sull'anidride fosforica. In tal modo si ha il selenio amorfo, chimicamente puro.

Il tubo *D* è mantenuto a temperatura costante con un termostato munito di agitatore e termoregolatore a toluolo. La temperatura, misurata con un termometro a mercurio, tarato, non ha avuto mai una oscillazione

superiore al decimo di grado. Dapprima si eseguì la reazione a 16°,9 e a 26°,9: indi a zero gradi. Il tubo *D*, in quest'ultimo caso, veniva immerso in un grande vaso di Dewar ripieno di ghiaccio fondente.

La miscela gassosa che usciva dal tubo *D*, costituita da vapore di iodio, acido selenidrico, acido iodidrico e idrogeno, passava attraverso a un serpentino immerso in un vaso di Dewar nel quale si trovava una miscela di acido carbonico e alcool a una temperatura non superiore ai 30°, a fine di condensare *tutto* l'iodio. Il serpentino è costituito da un tubo di vetro, lungo 4-5 metri, ripiegato molte volte a guisa di reticolato. Dopo un rubinetto a tre vie (β) venivano gli apparecchi di assorbimento, costituiti da doppie bolle ripiene di potassa al 50 %, seguite da altre bolle che servivano come spie e da un tubo a cloruro di calcio. Infine, dopo un altro tubo a cloruro di calcio, era inserita una colonna d'acqua come regolatore di pressione. Dopo vari tentativi, si adottò per le bolle la forma indicata dalla figura, per essere sicuri che la scarsa solubilità dello ioduro di potassio potesse produrre un aumento sulla pressione della miscela gassosa. La quale è stata fissata una volta per tutte, e misurata con un manometro a paraffina ($d = 0,80$) inserito tra il tubo *D* e il serpentino in 6,5 millimetri di mercurio. Si regolava così l'altezza della colonna d'acqua posta, di là dal voltmetro *V*, in modo, che il livello della potassa nelle due branche di questo fosse eguale e costante.

Prima dell'esperienza, si teneva chiuso il rubinetto a tre vie α e aperto quello β , in modo che l'idrogeno, che si sviluppava dal voltmetro, dovesse essere spinto nella soluzione di potassa contenuta nella bottiglia di lavaggio *L*, nella quale la pressione era mantenuta costante per mezzo di una colonna d'acqua. In tal modo, dopo alcune ore, l'apparecchio era riempito d'idrogeno, mentre che, producendosi l'acido selenidrico, la bottiglia *A*, il tubo a *U*, la bottiglia di gorgogliamento e la bottiglia *B* si riempivano di questo gas. Poi, per alcune ore, dopo aver stabilito la comunicazione tra la bottiglia *A* e l'apparecchio (col girare il rubinetto α), sempre essendo escluse le bolle di assorbimento, si faceva avvenire la reazione finchè non fosse raggiunto totalmente l'equilibrio: e che cioè la composizione della miscela gassosa, che veniva spinta in *L*, da *D* in poi fosse costante. E ciò è indipendente dalla velocità di efflusso, la quale però non deve mai superare un certo limite.

Allora si girava il rubinetto β , escludendo *L* e inserendo le bolle e il tubo a cloruro di calcio pesato. Nello stesso istante, con un commutatore, si inseriva un voltmetro a rame nel circuito che serviva alla produzione dell'idrogeno, a lo scopo di poter calcolare, colla legge di Faraday, la quantità di questo gas che nell'apparecchio entrava dall'inizio alla fine dell'esperienza. Per controllo, fu inserito in serie un amperometro [Hartmann e Braun] tarato e munito di una scala che permette di apprezzare i cinquantésimi di Ampère (da 0,2 fino a 2).

Si teneva esatto conto della durata dell'esperienza, e si regolavano con un reostato le piccole escitazioni dell'intensità dovute alle variazioni della tensione della corrente stradale (110 volts). I due dati furono sempre coincidenti: solo una volta il valore ottenuto pesando il rame separato sul voltmetro è stato un po' inferiore a quello calcolato sulle indicazioni dell'amperometro.

L'intensità della corrente non superò mai i 0,5 ampères. A esperienza finita, si girava il rubinetto β , si interrompeva la produzione dei gas, e mediante una pompa si aspirava aria attraverso gli apparecchi di assorbimento, facendola entrare per una piccola apertura di β dopo averla purificata per mezzo di una colonna a potassa posta in luogo della bottiglia L .

Si staccavano e si ripesavano le bolle e il tubo a cloruro di calcio, e si aveva così la somma dei pesi dell'acido jodidrico e selenidrico. Intanto, attraverso l'apertura γ , che durante l'esperienza rimaneva chiusa per mezzo di una colonna di mercurio, si aspirava l'aria in tutto l'apparecchio, che era riportato così nelle condizioni iniziali.

La questione è ora ridotta al dosaggio dell'acido jodidrico e selenidrico.

La miscela di joduro e seleniuro di potassio era portata a volume, e a una frazione di questo si aggiungeva un eccesso di soluzione $N/10$ di $AgNO_3$, e si acidificava con HNO_3 , prima diluito, poi concentrato. Il seleniuro di argento che era precipitato insieme con lo joduro, si scioglie di mano in mano, e, con un eccesso di acido nitrico concentrato, innalzando la temperatura fino all'ebollizione, passa tutto a seleniato di argento (¹). Il precipitato che si raccoglie sul fondo del vaso è costituito di AgI , e, quanto al liquido, si può applicare il metodo di Wohlar. Per differenza, si calcola il peso dell'acido selenidrico.

Il metodo ha bisogno di una correzione, e cioè bisogna tener conto della quantità di alogeni (cloro) che la potassa, per quanto purificata, contiene sempre.

Nel caso nostro, un grammo di soluzione a parti eguali di potassa consumava cc. 0,038 di soluzione normale decima di $AgNO_3$.

Essendo adunque necessario di tener conto esatto della quantità di KOH adoperata in ciascuna esperienza, otto sono le pesate sufficienti per determinare tutte le quantità che definiscono la costante di equilibrio.

In alcuni saggi furono dosati, per controllo, l'acido jodidrico e l'acido selenidrico separatamente, per pesata. I numeri ottenuti concordano assai bene con quelli avuti col metodo volumetrico. Quanto all'acido jodidrico, si pesò allo stato di joduro di argento dopo aver scaldato all'ebollizione con acido nitrico: si ebbero, in due esperienze, i seguenti dati:

(¹) Moissan, *Traité de chimie minérale*, V, 560.

		HI	
	num. d'ordine dell'esperienza	per pesata	calcolato per differenza col metodo volumetrico
T = 290	8	gr. 11,0752	gr. 11,0749
T = 290	11	" 17,1243	" 17,1255

I seleniuri di potassio si decompongono, per l'azione dell'ossigeno dell'aria, con grande facilità, liberando il selenio amorfo (1).

L'aumento di temperatura favorisce questo processo, in modo che esso avviene rapidamente e completamente.

Una porzione misurata della soluzione di seleniuro e ioduro di potassio si metteva in capsula, a bagno maria, per circa tre ore; poi, dopo raffreddamento, si pesava il selenio separato.

Ecco i risultati di tre misure confrontati con quelli ottenuti col metodo volumetrico:

		H ₂ Se	
	num. d'ordine dell'esperienza	per pesata	calcolato per differenza col metodo volumetrico
T = 290	11	gr. 0,3589	gr. 0,3598
T = 300	14	" 0,1633	" 0,1649
T = 273,1	26	" 0,2251	" 0,2265

Si vede che i numeri della seconda colonna sono sempre più piccoli che quelli della terza. Questo sta a indicare che l'operazione non può essere fatta così rapidamente che un po' di selenio non si separi prima che venga misurata la soluzione da analizzare.

Del resto, uno dei metodi migliori per dosare il selenio è certamente quello di ridurre il sale in soluzione mediante l'idrato o il solfato di idrazina (2). A una porzione misurata del liquido da analizzare si aggiungeva tanto acido solforico diluito da renderla leggermente acida, e poi un eccesso di soluzione concentrata di solfato d'idrazina. Scaldando a bagno maria, si liberava tosto il selenio amorfo, che veniva pesato.

La seguente tabella riproduce i risultati di due determinazioni:

		H ₂ Se	
	num. d'ordine dell'esperienza	per pesata	calcolato per differenza col metodo volumetrico
T = 273,1	26	gr. 0,2253	gr. 0,2245
T = 273,1	27	" 0,1359	" 0,1368

(1) Moissan, loc. cit. pag. 469.

(2) Gutbier u. Grünewald, Journ. f. prakt. Ch. 85, 325 (1912).

Si può concludere che il metodo volumetrico permette di raggiungere lo scopo, e che l'errore che si commette nella valutazione dei pesi dell'acido selenidrico e jodidrico è inferiore all'uno per cento.

Dopo ciò, non rimane che riassumere i risultati delle esperienze nella seguente

TABELLA (1)

Temperatura	n_1	n_2	n_3	Π	lg K
300,0	0,05892	0,00201	0,03514	762,3	4,13685
300,0	0,06672	0,00285	0,01704	757,1	4,13779
300,0	0,09792	0,00396	0,05005	758,3	4,13801
300,0	0,05579	0,00193	0,02928	759,6	4,13726
290,0	0,05569	0,00168	0,02424	760,2	4,28545
290,0	0,08662	0,00278	0,03157	770,2	4,23517
290,0	0,06386	0,00153	0,05279	764,0	4,23628
290,0	0,13170	0,00363	0,07473	763,0	4,23485
290,0	0,08331	0,00219	0,05454	759,7	4,23533
273,1	0,11395	0,00275	0,01323	759,8	4,40884
273,1	0,09174	0,00181	0,02887	764,3	4,40711
273,1	0,10270	0,00246	0,0220	761,0	4,40919
273,1	0,08290	0,00135	0,06675	758,1	4,40756

I valori dell'ultima colonna, che si mantengono, per ciascuna temperatura, praticamente costanti, furono già utilizzati nella Nota precedente, già citata, per la determinazione del calore di formazione dell'acido selenidrico.

(1) n_1, n_2, n_3 rappresentano il numero di mol. gr. di HI, H₂S, H₂; $\Pi = P - p - p_4$, dove P sta ad indicare la pressione barometrica, $p = 6,5$ mm Hg. e $p_4 =$ tensione di vapore dell' I₂; $K = \frac{(\Pi n_1)^2}{(n_1 + n_2 + n_3) \Pi n_3}$.