

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

dice 1 differiscono da quelle con indice 2 solo pel segno di ψ' , che ora si annulla, il potere rotatorio e l'ellitticità si annullano, il che era anche prevedibile per ragione di simmetria: la luce, attraversato il mezzo, esce polarizzata rettilineamente così come era entrata. Varia però l'indice di rifrazione, il coefficiente di assorbimento e la posizione della riga di assorbimento dovuta all'elettrone di polarizzazione esistente; avremo così

$$n_E = n_0 + \frac{\gamma\beta}{2(\alpha^2 + \beta^2)}$$

$$x_E = x_0 - \frac{\gamma\alpha}{2(\alpha^2 + \beta^2)}$$

$$\tau_E = 1/\sqrt{x_E^2 - \alpha\gamma_0 n_0^0}$$

ove $2\pi\tau_E$ è il periodo corrispondente alla nuova posizione della riga di assorbimento ed n_E , x_E sono il nuovo indice di rifrazione e il nuovo coefficiente di assorbimento, sempre nei limiti di approssimazione inizialmente impostici.

Non sono da ricercarsi nel presente schema azioni corrispondenti a quelle che accompagnano il fenomeno Stark-Lo Surdo, non rientrando esse nella teoria elettromagnetica.

Chimica. — *Intorno alla reazione fra il selenio ed il nitrato d'argento in soluzione acquosa* (1). Nota di F. GARELLI e A. ANGELETTI, presentata dal Socio PATERNÒ (2).

La prima osservazione intorno all'azione del selenio sopra le soluzioni metalliche risale al 1860 ed è dovuta al Parkman (3). Questi sperimentò l'azione dello zolfo, selenio, tellurio, fosforo, arsenico ed antimonio sopra le soluzioni di sali di rame, argento e piombo e trovò, che dalla soluzione di nitrato di argento il selenio rosso precipita una polvere nera contenente argento e selenio. La soluzione di solfato di rame non viene alterata, laddove quella di acetato fornisce pure un precipitato nero, che sembra costituito da seleniuro di rame. Dieci anni dopo il Guyot (4), in una brevissima Nota, comunicò che, il selenio, disciolto in solfuro di carbonio, precipita da soluzioni saline neutre od acide dei metalli, soltanto il nitrato d'argento allo

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica del R. Politecnico di Torino.

(2) Pervenuta all'Accademia il 16 ottobre 1922.

(3) *On a new mode of formation compounds of metals*. Jahresbericht ueber Fortschritte der Chemie, di Liebig e Kopp, 1861, pag. 126. Inaugural. Diss. Göttingen. 1860.

(4) C. R., 1871, 1° sem., pag. 685.

stato di seleniuro d'argento. Nel 1887 Senderens⁽¹⁾ senza menzionare i precedenti lavori, studiò di nuovo la reazione, sempre però senza misure quantitative. Egli trovò che i sali d'argento, già a freddo, vengono lentamente ridotti dal selenio metallico in polvere con formazione di Ag_2Se : all'ebollizione le soluzioni, anche concentrate, di nitrato d'argento sono completamente ridotte con precipitazione di seleniuro d'argento e formazione di acido selenioso. Dalle soluzioni di sali aurici ed aurosi si precipita invece l'oro metallico. Con lo zolfo la riduzione della soluzione di nitrato d'argento è più lenta e mai completa, nemmeno all'ebollizione. Dopo questi vecchi lavori nulla più abbiamo trovato sull'argomento nella letteratura scientifica. Per l'interesse che presenta la reazione, che potrebbe ricevere applicazioni nell'analisi chimica, ci parve non inutile riprenderne lo studio.

Diremo subito che non possiamo confermare l'osservazione di Guyot: la quale del resto, data la minima solubilità del selenio nel solfuro di carbonio, e la non miscibilità del solfuro con l'acqua, appariva già poco probabile.

Per lo studio della reazione abbiamo innanzi tutto determinato qual'è la quantità minima di selenio necessaria per produrre la completa precipitazione dell'argento, da una soluzione acquosa neutra di nitrato. Aggiungendo a volumi eguali di soluzione neutra decinormale di nitrato d'argento portata all'ebollizione, quantità crescenti di selenio in fine polvere, abbiamo trovato, che la precipitazione dell'argento è completa, dopo 10-15 minuti di ebollizione, solo quando viene aggiunta una quantità di selenio uguale all'incirca a quella dell'argento, che trovasi in soluzione. Ciò equivale a due volte e mezza circa la quantità di selenio teoricamente necessaria per formare il seleniuro d'argento Ag_2Se .

Di fatto, per precipitare completamente l'argento contenuto in 20 cc. di soluzione neutra decinormale di nitrato d'argento (contenenti gr. 0,2157 di Ag) occorrono gr. 0,2 di selenio in polvere, e per 50 cc. (contenenti gr. 0,5387 di Ag) ne occorrono gr. 0,5. Operando con queste quantità alla temperatura di ebollizione, nel liquido filtrato non si trova più traccia di argento. Con quantità di metalloide anche di poco inferiori a queste la precipitazione dell'Ag non è più completa, a meno che *si insista nell'ebollizione per oltre 1 ora*. Con un'ora e mezza di ebollizione si riesce a precipitare tutto l'argento da 20 cc. di soluzione decinormale di nitrato d'argento con soli gr. 0,14 di selenio, mentre la quantità teoricamente necessaria sarebbe di gr. 0,12. Se la soluzione di nitrato d'argento è acida per acido nitrico, la precipitazione non è più completa, nemmeno se si impiega un eccesso di selenio. Abbiamo poi determinato la quantità di selenio che passa in soluzione allo stato di acido selenioso.

(1) C. R., 1887, 104, pag. 175.

All'uopo, dopo aver separato per filtrazione il seleniuro di argento, la soluzione veniva tirata a secco per eliminare l'eccesso di acido nitrico, ripresa con acqua e poi precipitavamo il selenio con soluzione acquosa di cloridrato di idrossilamina, secondo Jannasch⁽¹⁾; il precipitato veniva filtrato in un crogiuolo di Gooch e pesato con le dovute norme. Risultò che il selenio passato in soluzione allo stato di acido selenioso corrisponde alla metà del selenio necessario per formare il seleniuro di argento.

Ecco i risultati forniti da quattro esperienze:

| | Se aggiunto | Soluzione $\frac{N}{10}$ di NO_3Ag | Ag | Peso del precipitato | Se passato in soluzione | Se corrispond. a Ag_2Se calcol. |
|------------------|-------------|--------------------------------------|------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 1 ^a) | gr. 0,20 | cc. 20 | gr. 0,2157 | gr. 0,3740 | gr. 0,0402 | gr. 0,0792 |
| 2 ^a) | .. 0,30 | .. 30 | .. 0,3230 | .. 0,5520 | .. 0,0590 | .. 0,1188 |
| 3 ^a) | .. 0,40 | .. 40 | .. 0,4314 | .. 0,7405 | .. 0,0801 | .. 0,1584 |
| 4 ^a) | .. 0,50 | .. 50 | .. 0,5387 | .. 0,9356 | .. 0,1002 | .. 0,1980 |

Come si vede il peso del precipitato ottenuto è maggiore del peso del seleniuro d'argento calcolato come Ag_2Se in base alla quantità di argento. Ciò può indicare, o la formazione di un seleniuro di altra formula, o, più probabilmente, che nel precipitato oltre alla combinazione del metalloide con l'argento vi è anche del selenio libero. La questione si risolve agevolmente trattando a caldo il precipitato con acido nitrico: il selenio libero viene ossidato completamente ad acido selenioso e passa in soluzione, mentre il composto di selenio ed argento è trasformato in una miscelanza di selenito e seleniato di argento, entrambi insolubili in acqua. Per ottenere questa separazione si fa bollire il precipitato nero con acido nitrico diluito, lo si vede in parte sciogliersi ed assumere colore giallo chiaro. Si tira a secco a bagno maria e si riprende con acqua il residuo. Filtrando resta sul filtro il composto di *selenio, argento ed ossigeno*, e nel filtrato non vi è argento perchè non si ottiene il menomo intorbidamento con acido cloridrico. In questo liquido abbiamo determinato come al solito il selenio precipitandolo con soluzione acquosa di cloridrato di idrossilamina. Il residuo rimasto sul filtro si scioglie a caldo in acido nitrico concentrato; nella soluzione dosavamo su parte aliquota il selenio con il solito metodo, e l'argento precipitandolo con acido cloridrico, ottenendo così un controllo analitico, giacchè la quantità di argento introdotta è esattamente conosciuta. Ecco i risultati ottenuti:

cc. 50 di soluzione di $NO_3AgN/10$ contenenti gr. 0,5387 di argento addizionati all'ebollizione con gr. 0,50 di selenio puro, finamente polverizzato, fornirono un precipitato pari a gr. 0,9356 e in soluzione trovammo gr. 0,1028 di selenio.

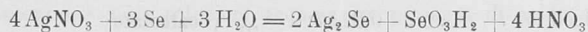
$$\begin{aligned}
 & \text{Se} + \text{Ag} \\
 & 0,5 + 0,5387 = 1,0387; \\
 & \text{precipitato } 0,9356 + 0,1028 = 1,0384.
 \end{aligned}$$

(1) Ber. (1898), 2, pag. 2386.

Il precipitato (gr. 0,9356) trattato con acido nitrico fornì acido selenioso, corrispondente a gr. 0,2010 di selenio, che rappresenta il selenio libero contenuto nel precipitato. Questo è quindi costituito da gr. 0,2010 di selenio e gr. 0,7346 di composto di selenio ed argento. Ma a gr. 0,5387 di argento corrispondono gr. 0,7355 di Ag_2Se : la concordanza fra i due numeri è più che soddisfacente e quindi risulta dimostrato che il composto che precipita è Ag_2Se mescolato con selenio in eccesso. In altra esperienza precipitammo 100 cc. di soluzione di $\text{NO}_3\text{AgN}/10$ (Ag gr. 1,0774) con 1 gr. di selenio. Dal precipitato ben lavato e secco prelevammo due porzioni di gr. 0,8 ciascuna ed in esse determinammo direttamente l'argento, il selenio libero ed il selenio combinato nel modo sovra descritto. Trovammo:

| | | | |
|------------------------|------------|---|--|
| Se libero | gr. 0,1762 | } | Ag_2Se trovato gr. 0,6210 mentre si calcola di Ag_2Se gr. 0,6240 in base all'argento presente. |
| Se combinato | " 0,1646 | | |
| Ag combinato | " 0,4564 | | |

La reazione fra il selenio ed il nitrato argenteo in soluzione neutra si compie dunque secondo l'equazione:



già indicata come presumibile da Senderens. Se per compiere la reazione non fosse necessario far bollire il liquido per oltre 10 minuti, una semplice determinazione acidimetrica del filtrato potrebbe dare una nuova conferma che la reazione procede secondo i rapporti sovra scritti; noi dovremmo trovare nel liquido sei idrogenioni, e cioè due dell'acido selenioso e quattro dell'acido nitrico. In realtà si trova tutta l'acidità che spetta all'acido selenioso, e gran parte di quella che corrisponde all'acido nitrico; una piccola parte dell'acido nitrico si elimina durante l'ebollizione.

Il prodotto di ossidazione che si ottiene trattando con acido nitrico il seleniuro d'argento misto a selenio, ha composizione variabile a seconda delle condizioni di esperienza. Di fatto il dosamento d'argento su due diversi campioni ottenuti nel modo sovra descritto fornì in un caso 60,47 % e nell'altro 60,94 %. Ora per il selenito di argento Ag_2SeO_3 si calcola $\text{Ag} = 62,20\%$ e per il seleniato Ag_2SeO_4 si calcola $\text{Ag} = 60,02\%$. È assai probabile quindi che, nel trattamento con acido nitrico del seleniuro d'argento si formi una miscela di selenito e seleniato d'argento, e si comprende come la proporzione dei due sali vari a seconda dell'eccesso di acido nitrico, della durata del riscaldamento, della quantità di selenio libero mescolato al seleniuro.

Separazione dell'argento dal piombo.

Il selenio, invece, non ha azione alcuna sopra le soluzioni di nitrato di piombo; pertanto esso potrebbe servire per separare l'argento dal piombo in soluzione neutra contenente i nitrati dei due metalli. Varie esperienze isti-

tuite all'uopo ci dimostrarono che in realtà la separazione riesce assai netta, anche con soluzioni di media concentrazione, purchè si adoperi un sufficiente eccesso di selenio. Dopo pochi minuti di ebollizione nel liquido filtrato non vi sono più tracce di argento, mentre vi si trova ancora tutto il piombo.

Le prove di separazione furono eseguite su miscele di volumi noti di soluzione decinormale di nitrato d'argento con soluzione titolata di nitrato di piombo contenente esattamente gr. 12,08 di questo metallo per litro. Alla miscela delle due soluzioni aggiungevamo polvere di selenio, in quantità almeno doppia di quella dell'argento in soluzione e facevamo bollire per 15 minuti e dopo raffreddamento, filtravamo. Nel filtrato, che non dà più le reazioni dell'argento, dosavamo il piombo come solfato. Nel residuo insolubile attaccato a caldo con acido nitrico, si determinava l'argento per pesata allo stato di cloruro. Ecco i risultati ottenuti:

1^a Esperienza:

20 cc. di soluzione $\text{NO}_3\text{AgN}/10$ + 10 cc. soluzione $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ +
+ gr. 0,5 Se + 20 cc. H_2O

| | | | | | | | |
|----|---|---------------------|--------|----|---|---------------------|--------|
| Ag | { | calcolato | 0,2157 | Pb | { | calcolato | 0,1208 |
| | | trovato | 0,2148 | | | trovato | 0,1200 |

2^a Esperienza:

20 cc. soluzione $\text{NO}_3\text{AgN}/10$ + 20 cc. soluzione $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ +
+ gr. 0,5 Se + 20 cc. H_2O

| | | | | | | | |
|----|---|---------------------|--------|----|---|---------------------|--------|
| Ag | { | calcolato | 0,2157 | Pb | { | calcolato | 9,2416 |
| | | trovato | 0,2142 | | | trovato | 0,2428 |

3^a Esperienza:

15 cc. soluzione $\text{NO}_3\text{AgN}/10$ + 20 cc. soluzione $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ +
+ gr. 0,5 Se + 20 cc. H_2O

| | | | | | | | |
|----|---|---------------------|--------|----|---|---------------------|--------|
| Ag | { | calcolato | 0,1608 | Pb | { | calcolato | 0,2416 |
| | | trovato | 0,1604 | | | trovato | 0,2405 |

Il selenio non precipita nemmeno all'ebollizione il mercurio da una soluzione di nitrato mercurioso e neppure dai sali mercurici. Nel selenio adunque noi abbiamo un mezzo per separare l'argento dal piombo e dal mercurio nella soluzione neutra dei nitrati di questi metalli.

Nel corso di queste ricerche, avendo eseguito numerose determinazioni quantitative di selenio, abbiamo rilevato una gravissima causa di errore, non avvertita in recenti ed autorevoli trattati di analisi. Infatti il Treadwell (*Chimica analitica*, 4^a ediz., pag. 207), prima di precipitare il selenio dalla

soluzione nitrica e cloridrica di acido selenioso prescrive di tirarla a secco per eliminare l'eccesso di acido nitrico. Il Fresenius (1887, pag. 325), giustamente, rileva che si possono avere durante l'evaporazione, per effetto della volatilizzazione dell'acido selenioso, perdite rilevanti del metalloide, e per evitarle propone di aggiungere dei cloruri alcalini alla soluzione.

Ma ciò non basta a togliere l'inconveniente, come ci dimostrarono numerose prove di confronto. Tutte le volte che si svapora una soluzione di acido selenioso in presenza di acido nitrico e cloridrico, o la si fa bollire a lungo, anche dopo aggiunta di cloruri alcalini, si ha una perdita di selenio, che può raggiungere il 30 ed anche il 40% del selenio totale.

Da gr. 0,25 di selenio, ossidato ad acido selenioso, mediante acido nitrico, facendo evaporare in presenza di acido cloridrico dopo aver tirato a secco, anche dopo aggiunta di cloruro sodico, non ottenemmo più, dopo precipitazione con SO_2 o cloridrato di idrossilamina, che gr. 0,1414 di selenio in un'esperienza e gr. 0,1740 in un'altra. Se invece si ossida con acido nitrico, si svapora e si riprende con acqua cloridrica, o con sola acqua, non si ha perdita sensibile di metalloide. È quindi assolutamente necessario evitare l'evaporazione delle soluzioni acquose in presenza di acido cloridrico.

Chimica fisiologica. — *Sul valore alimentare dei semi dell'Ervum Ervilia* ⁽¹⁾. Nota VII di SABATO VISCO, presentata dal Corrisp. DOMENICO LO MONACO ⁽²⁾.

I risultati sperimentali già resi noti sul valore alimentare dei semi dell'*Ervum Ervilia* ⁽³⁾, ci permettono ora di fare tutta una serie di considerazioni, e di formulare conclusioni più ampie di quelle finora formulate.

Da un gruppo di indagini è risultato che le cavie ed i ratti alimentati con farina di semi di *Ervum Ervilia* diminuiscono continuamente di peso. A che cosa deve essere attribuito questo fatto? Due ipotesi possiamo avanzare al riguardo: 1°) gli animali ingerirono l'alimento in quantità inferiori ai loro fabbisogni energetici; 2°) l'alimento ingerito, pur essendo energeticamente sufficiente, era qualitativamente inadatto all'economia degli animali in esperimento. Le ricerche esposte nella Nota I pongono soltanto la questione. Quelle esposte nella Nota III, pur apportando un notevole contributo alla sua soluzione, non la risolvono, perchè i ratti, con i quali sperimentammo,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Fisiologica della R. Università di Roma diretto dal prof. Domenico Lo Monaco.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia l'8 settembre 1922.

⁽³⁾ S. Visco, *Sul valore alimentare dei semi dell'Ervum Ervilia*. Note I, II, III, IV, V, VI. Rendiconti della R. Accademia Nazionale dei Lincei, anni 1921-1922.