

SULLA PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI COLLOIDALI DI SELENIO.

Nota di A. POCHETTINO.

I metodi finora usati per ottenere delle soluzioni colloidali di selenio sono i seguenti:

a) (H. Schulze ¹⁾); per riduzione del SeO_2 in soluzioni molto diluite neutre con opportune quantità di SO_2 ; si ottiene così, secondo l'Autore, un liquido rosso presentante per fluorescenza un bel colore bleu.

b) (A. Gutbier ²⁾); per riduzione del SeO_2 in soluzioni neutre, diluite, tiepide con soluzioni molto diluite (1 : 2000) di idrato di idrazina; si ottiene in tal modo una soluzione gialla il cui colore diventa rosso se la si riscalda o la si lascia molto tempo a sè; anche secondo quest'Autore la soluzione così ottenuta è fluorescente in bleu. Le soluzioni così ottenute non sono molto stabili; si può ottenerne delle più stabili, secondo C. Paal e H. Koch ³⁾, usando come colloidi protettori i sali di sodio degli acidi lisalbinico e protalbinico. Il metodo più semplice è infine quello proposto da:

c) E. Müller ed R. Nowakowski ⁴⁾); il quale consiste nel far passare una corrente continua ad una tensione di 220 Volta attraverso una cellula elettrolitica contenente acqua pura con elettrodi di platino, dei quali il catodo sia coperto parzialmente di selenio fuso. Appena chiusa la corrente si vede attorno ai punti di contatto Se — Pt sul catodo formarsi una nubecola rossastra che man mano scende in seno al liquido, il quale finisce per rimanere poi colorato in rosso-giallastro tanto per trasparenza che per riflessione.

1) *Journ. f. prat. Chemie.* (2), 32, pag. 390 (1885).

2) *Zeit. f. Anorg. Chemie.* 32, pag. 106 (1902).

3) *Berichte.* 38, pag. 526 (1905).

4) *Berichte.* 38, pag. 3779 (1905).

Le soluzioni così ottenute sono abbastanza stabili, ma, dopo un certo tempo variante da 24 a 48 ore, lasciano precipitare del Se rosso insolubile. Insieme col Se colloidale si forma del H_2Se , il quale, se si opera con corrente a bassa tensione, si ossida in parte per l'ossigeno che si svolge all'anodo e in parte (?) per l'ossigeno dell'aria. Ripetendo le esperienze di Müller e Nowakowski ho osservato alcuni fatti l'esposizione dei quali forma oggetto della presente Nota.

1. Ho cominciato col ripetere queste esperienze usando come elettrodi due lastrine di platino aventi ciascuna un'area di 570 mm^2 , immerse in acqua distillata; sulla lastrina funzionante da catodo era depositata per fusione una goccia di Se allo stato vetroso, del diametro di 1 cm., e dello spessore al centro di circa 1,5 mm.: il voltaggio applicato era di 48 Volta, dato da una batteria di accumulatori. Chiuso il circuito, che contiene oltre la cellula elettrolitica anche un milliamperometro di precisione Siemens-Halske, si osservò in primo luogo, che, contemporaneamente al prodursi della colorazione rossa nel liquido vicino al catodo, *l'intensità della corrente va crescendo a partire dall'istante della chiusura del circuito*; ogni volta che si agita il liquido nella cellula, l'intensità della corrente cala bruscamente per poi risalire, appena cessa l'agitazione, al punto di prima e continuare poi a crescere fino a raggiungere un certo limite che può essere fino di 10 volte il valore iniziale; se durante l'esperienza si mantiene il liquido in continua agitazione l'intensità della corrente cresce ancora, ma raggiunge il suo valore limite in un tempo maggiore.

Quest' aumento dell'intensità della corrente attraversante le cellule si riscontra anche a voltaggi inferiori a 18 Volta. Se si usa una forza elettromotrice inferiore a 1,8 Volta, la formazione di Se colloidale non avviene in modo visibile neppure dopo un passaggio prolungato della corrente; anche in questo caso però l'intensità di essa cresce in principio. Può darsi che ciò sia dovuto alla formazione di acido selenioso ¹⁾ nella cellula, ma il liquido in essa contenuto non dà

1) Vedi Nota di Müller e Nowakowski.

traccia di acidità sensibile. Con una forza elettromotrice di 48 Volta e un'intensità media di corrente di 7 milliampère si ottiene in 5 ore una soluzione contenente circa 24 centigrammi di Se per litro ¹⁾. Non è però possibile determinare con esattezza la concentrazione delle soluzioni così ottenute, perchè, in primo luogo non si sa quanto Se si trasformi in SeH_2 e poi in H_2SeO_3 ; ho inoltre osservato che se si prolunga la durata della corrente elettrica in modo da liberare dal catodo più di 24 centigrammi di Se per litro d'acqua comincia a depositarsi del Se rosso sul fondo della cellula. Ho tentato di concentrare una tale soluzione a bagno maria, ma parte del Se è precipitata in fondo al recipiente allo stato nero vetroso; dializzandola si ha sulla membrana del Se rosso pulverulento solubile; se la si lascia a sè, dopo circa 24 ore comincia a depositarsi sulle pareti del recipiente del Se formando una tenuissima patina rossa, fortemente aderente, che va sempre più aumentando di densità. Questo deposito, anche dopo allontanato il liquido, presenta per trasparenza un colore bleu e per riflessione un color rosso; dunque la doppia colorazione osservata da Gutbier e da Schulze non sembra dovuta a un fenomeno di fluorescenza; ritorneremo più tardi su quest'argomento.

2. Prendiamo ora una soluzione colloidale di Se preparata con questo metodo e, filtratala con cura, facciamola attraversare da una corrente elettrica, a un voltaggio di 40 Volta, mediante due elettrodi di platino pulito; si vede subito: 1) che intorno all'anodo, come già osservò il Biltz ²⁾, si va raccogliendo il Se rosso solubile; 2) che l'intensità della corrente va crescendo; 3) che parte del Se si deposita allo stato rosso sul fondo del recipiente; 4) che man mano il liquido va perdendo il colore rosso e comincia a diventare leggermente bleu per trasparenza; sembra dunque che la grandezza dei granuli del colloide vada cambiando. Se si lascia in riposo la soluzione, l'intensità della corrente, quando si ricomincia, è più bassa, ecco un esempio:

1) Dedotto dalla diminuzione di peso del Se attaccato al catodo.

2) *Berichte*. 37, pag. 1095 (1904).

	0 ^m	20 ^m	40 ^m	60 ^m	120 ^m
	40,5	51	55		62
dopo un intervallo di 15 ore :					
	38,5	49	54	58	59
dopo un intervallo di 4 ore :					
	37	50	58	60	64
dopo un intervallo di 14 ore :					
	37	50	56	58	
dopo un intervallo di 5 ore :					
	38	52	58	59	
e dopo un intervallo di 14 ore :					
	40	51 ¹ / ₂	59	60	63

In prima linea sono riportati gli intervalli di tempo ai quali venne letta l'intensità della corrente a partire dall'istante della chiusura del circuito, in ogni linea sono poi riportate le intensità di corrente in milliampère corrispondenti a ciascuna serie di determinazioni. Tutte le serie si riferiscono ad una stessa soluzione e all'inizio di ciascuna serie il liquido venne agitato; è notevole il fatto che l'intensità della corrente all'inizio di ciascuna serie riassume sensibilmente il valore di prima. La resistenza elettrica di queste soluzioni così preparate ha un andamento che corrisponde abbastanza bene alle variazioni dell'intensità della corrente su menzionate, mostrando come nessun fenomeno secondario importante a questo riguardo si svolga sugli elettrodi. Ho adoperato per queste misure: una coppia di elettrodi a sonda del Köhler, i cui due elettrodi in platino, platinati col solito processo, sono quadrati di un centimetro di lato e disposti parallelamente alla distanza di 6 mm.: e un ponte di Wheatstone, modello Siemens, con rocchetto e telefono. Ho trovato che se la resistenza iniziale corrispondente allo strato di soluzione fra gli elettrodi è di 2970 Ohm, dopo il passaggio della corrente per circa un'ora questa resistenza è solo più di 1998 Ohm; lasciata la soluzione a sè per circa 15 ore, ho trovato una resistenza di 3010 Ohm.

3. Se si fa passare una corrente elettrica attraverso una soluzione diluita di acido selenioso, questo si elettrolizza e si

può ottenere ancora del Se colloidale; i fenomeni che si presentano sono però oltremodo complicati. Si abbia una cellula voltametrica a elettrodi di Pt ripiena di una soluzione diluita di anidride seleniosa e si applichi una forza elettromotrice di 3 Volta, si osserva che il catodo si va ricoprendo di una patina color rosso che man mano si va facendo sempre più scuro; dopo una diecina di minuti primi comincia a cadere dal catodo del Se rosso, il liquido rimane però sensibilmente incolore e *l'intensità della corrente va calando*; p., es. in un'esperienza, da 18 a 11 milliampère in 50 minuti primi. Se si fa l'esperienza applicando invece una forza elettromotrice di 17 Volta, il catodo si ricopre, in meno di un secondo, di un deposito rosso che crescendo man mano di spessore, diventa poi incoerente e cade sul fondo del recipiente mentre quello rimasto sull'elettrodo va diventando bruno; *l'intensità della corrente, rimane sensibilmente costante* (p. es., 120 milliampère). Appliciamo infine una forza elettromotrice di 48 Volta; si ha subito al catodo un deposito rosso che man mano si scioglie nell'acqua *mentre l'intensità della corrente va crescendo*; per es., in un'esperienza da 0,40 a 0,50 ampère in 5 minuti primi; dopo 15^m il liquido è divenuto color rosso in luce riflessa e bleu per trasparenza mentre il catodo va ricoprendosi di uno strato nero di Se vetroso. Che nel liquido si trovi del Se allo stato colloidale è fuori dubbio perchè, filtrato, rimane color rosso e trattato con una soluzione leggermente acida di cloruro di sodio diventa incolore mentre precipita sul fondo del recipiente del Se rosso insolubile; che sul catodo si sia depositato del Se allo stato vetroso è anche fuori di dubbio perchè lo strato nero su ricordato presenta tutte le proprietà fisiche e chimiche del Se non conduttore e poi perchè se si lavano i due elettrodi e li si dispone in una vaschetta contenente acqua distillata e poi per questa cellula faccio passare una corrente elettrica di conveniente direzione ho di nuovo la produzione di Se colloidale e il solito fenomeno dell'accrescimento della intensità della corrente.

4. Per esaminare partitamente quello che avviene in vicinanza al catodo e quello che avviene in vicinanza all'a-

nodo, separiamo i due elettrodi mediante un setto poroso disponendo le cose così: in un vaso di vetro poniamo un vaso poroso cilindrico di quelli da pile Bunsen (marca Ginori), poi nel vaso esterno mettiamo la lastrina di Pt col Se funzionante da catodo; riempiamo tutto di acqua distillata disponendo le cose in modo che il livello iniziale sia eguale dentro e fuori il vaso poroso e che il livello del liquido fuori rimanga sensibilmente costante per tutta l'esperienza; chiudiamo il vaso poroso masticiandovi sopra un imbuto di vetro col vertice in alto prolungantesi in un tubo di vetro, graduato per poter determinare le variazioni di livello del liquido nella camera catodica, e grande abbastanza perchè i gas svolgentisi nell'elettrolisi possano sfuggire liberamente; quindi facciamo passare la corrente ¹⁾: il primo fatto che si osserva è il solito formarsi di una soluzione colloidale di Se nella camera catodica, poi un aumento dell'intensità della corrente e infine una marcata cataforesi che trasporta l'acqua dalla camera anodica nella catodica. Ecco, per esempio, il risultato di un'esperienza scelta a caso fra le molte eseguite:

Intervallo di tempo dalla chiusura del circuito	0 ^m	1 ^m	7 ^m	23 ^m	29 ^m	54 ^m	55 ^m	67 ^m	92 ^m	97 ^m	105 ^m	115 ^m
Cm ³ di acqua trasportati dalla corrente . .	—	—	1	7	9 1/2	35	37	63	126	136	161	200
Intensità della corrente in milliampère . .	3,3	4,5	7	11	12,5	17,5	17,5	19,5	22	22	22,5	22,5

Dopo circa 25' il liquido che si trova nella camera catodica presenta nettamente una reazione basica e quello nella camera anodica una reazione acida. Se ad un certo punto si rovescia il senso della corrente applicata si osserva: 1) una

1) Nella disposizione da me adottata la superficie porosa attiva è di 184 cm.², la forza elettromotrice applicata di 48 Volta; i due elettrodi sono completamente immersi e sono connessi al circuito mediante fili di Pt di 0,2 mm. di diametro in modo da far sì che la superficie degli elettrodi sia durante tutta l'esperienza sensibilmente la stessa.

fuoruscita del liquido dalla camera catodica nella anodica contemporaneamente alla quale nella camera anodica, ove prima si aveva reazione acida, comincia ad aversi reazione basica specialmente nelle vicinanze del vaso poroso; quindi è uscito fuori il liquido basico che era prima nella camera catodica, del colloide però non fuoriesce traccia di sorta; 2) che l'intensità della corrente diminuisce e in un tempo eguale a quello che ha durato la prima operazione ritorna al valore che aveva al principio dell'esperienza. Dall'esame dei risultati ottenuti si può dedurre che il fenomeno della cataforesi è facilitato dalla presenza nella camera catodica della soluzione colloidale di Se, il che del resto è anche dimostrato dalla seguente esperienza: se si mettono in serie due cellule eguali, una delle quali col catodo parzialmente ricoperto di Se, l'altra col catodo di Pt puro e si regolano i livelli del liquido nelle due camere in modo che siano uguali nelle due cellule, si trova che il fenomeno della cataforesi è molto maggiore nella cellula in cui il catodo è parzialmente ricoperto di Se.

Il passaggio del Se allo stato colloidale avviene in questo metodo senza sviluppo sensibile di calore, infatti ponendo due termometri (sensibili al $\frac{1}{200}$ di 1°) uno vicino al catodo nella camera catodica e uno fuori si hanno le seguenti temperature successivamente osservate di quarto in quarto d'ora con una corrente di 8 milliampère a 48 Volta:

I (catodo)	20°,35	20°,45	20°,70	20°,90
II (anodo)	26°,40	20°,40	20°,75	20°,94

5. Se invece di usare sul Pt del catodo del Se vetroso, si usa del Se al quale si sia fatta compiere col calore la nota trasformazione in conduttore, si ha una maggiore facilità alla formazione della soluzione colloidale di Se e i fenomeni cataforetici su ricordati si presentano in misura sensibilmente maggiore.

6. Come ho già riferito riguardo all'aumento dell'intensità di corrente che si nota durante la formazione di queste soluzioni sia dovuto ad un reale aumento di conducibilità del liquido o ad una alterazione degli elettrodi: per la scomparsa

graduale di parte del Se vetroso sul catodo, o per il deposito di Se rosso all'anodo o per altra ragione. Ho quindi disposte le cose al solito modo per preparare la soluzione colloidale di Se, e ogni tanto colla sonda di Köhler, già menzionata, andavo a determinare la resistenza del liquido nella cellula nello spazio fra i due elettrodi avendo cura di lavare ogni volta la sonda in acqua distillata e di agitare il meno possibile il liquido nel fare ogni misura, poichè la sonda veniva estratta ad ogni misura. Ecco un esempio dei risultati ottenuti:

Tempo decorso dalla chiusura della corrente. . .	0	16 ^m	28 ^m	58 ^m	117 ^m
Intensità della corrente osservata in milliamperè	7	8	9	10	12
Resistenza	64000	60000	52000	44000	40000
Intensità della corrente calcolata	7	7,4	8,6	10,1	11

Nell'ultima linea sono riportati i valori dell'intensità della corrente calcolati in base alle singole resistenze osservate e all'intensità di corrente osservata all'inizio dell'esperienza; sembra dunque che, almeno entro i limiti di tempo della misura, la variazione di resistenza della cellula avvenga tutta nel liquido in essa contenuto.

Se si esamina la variazione di resistenza dei liquidi contenuti rispettivamente nella camera anodica e catodica quando i due liquidi si trovino separati dal setto poroso, si giunge a questo risultato:

Appena immersi gli elettrodi le due resistenze corrispondenti alla sonda Köhler sono eguali e di circa 50000 Ohm; ma dopo 10', *senza che il circuito non sia ancora chiuso*, mentre nella camera anodica pel liquido compreso nella sonda si ha una resistenza ancora di 50000 Ohm, nella camera ca-

odica si ha una resistenza di 14000 Ohm, dopo 15^m rispettivamente di 50000 e 13000 Ohm, e dopo circa un'ora: 45000 e 7800 Ohm; appena chiuso il circuito, in ambedue le camere, si ha una forte diminuzione di resistenza, e questa diminuzione è molto più forte nella camera catodica, infatti dopo 1^m si hanno rispettivamente nella camera anodica e nella catodica resistenze di 44000 e 7700 Ohm, dopo 20^m di 14200 e 1180 Ohm e infine dopo un'ora circa le due resistenze sono ridotte a 8100 e 697 Ohm rispettivamente.

Mi riservo di studiare in seguito più minutamente questi fenomeni.

7. Noto intanto che in tutte le soluzioni colloidali di Se da me preparate non potei constatare che la luce avesse alcuna influenza nei riguardi della resistenza elettrica.

8. Ho voluto infine studiare l'attrito interno di queste soluzioni colloidali di Se; ho adoperato per ciò il viscosimetro di Ostwald con quattro tubi di calibro e lunghezze differenti sperimentando sempre sulla soluzione più concentrata che mi fu possibile ottenere. Nelle seguenti tabelle sono riportate le durate d'efflusso in minuti secondi di una stessa quantità di acqua distillata e di soluzione colloidale nei diversi tubi a diverse temperature:

Tubo n. 1 $t = 19^{\circ},9$

Acqua	Soluzione	Acqua
67 ^s ,2	67 ^s ,2	67 ^s ,2
67 ,3	67	67
67 ,2	67	67
67	66 ,9	67

Tubo n. 2 $t = 19^{\circ},4$

Acqua	Soluzione	Acqua
124 ^s ,5	124 ^s ,2	124 ^s ,2
124 ,2	124 ,2	124 ,2
124	124 ,2	124

Tubo n. 1 $t = 47^{\circ},5$

Acqua	Soluzione	Acqua
39 ^s ,2	39 ^s ,4	39 ^s ,4
39 ,2	39 ,2	39
39	39	39

Tubo n. 3 $t = 20^{\circ},1$

Acqua	Soluzione	Acqua
1200 ^s	1200 ^s	1190 ^s
1190	1196	1186
1190	1193	1205
1203	1196	1194

Tubo n. 4 $t = 20^{\circ},05$ *Tubo n. 3* $t = 50^{\circ},1$

Acqua	Soluzione	Acqua	Acqua	Soluzione	Acqua.
2743 ^s	2750 ^s	2752 ^s	658 ^s	658 ^s ,5	659 ^s
2752	2750	2754	658,5	658	659,5
2752	2752	2751	657,5	658	658

Dobbiamo dunque concludere, come era da aspettarsi, che l'attrito interno delle soluzioni colloidali di Se è sensibilmente lo stesso di quello dell'acqua distillata con cui dette soluzioni vennero preparate.

Soluzioni colloidali di Se preparate col metodo di Gutbier diedero lo stesso identico risultato.
