

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi.*

Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e CESARE BARBERO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Se diamo uno sguardo generale ai valori riportati nella precedente Nota (¹), vediamo che i potenziali non sono interamente costanti, e mostrano certe oscillazioni, sia col tempo, sia da un elettrodo all'altro. La cosa non è nuova; fu già osservata nel primo lavoro dello Smale, dove i vari potenziali presentavano divergenze di qualche centesimo di Volta, fu confermata poi in tutti i lavori successivi, e si può considerare quasi come una caratteristica dei perossidi. La ragione se ne può trovare nella doppia capacità di reagire, come ossidante e come riducente, che hanno questi perossidi, e nella influenza opposta che devono esercitare questi processi antagonisti sul potenziale definitivo (²).

Astrazione fatta da queste irregolarità, la prima questione che è da farsi, nello studio dei potenziali di ossidazione, è se in essi sia soddisfatta la relazione tra il potenziale E e le concentrazioni C, c delle due forme di ossidazione, quale è voluta dalla formola del Nernst $E = \pi + k \log \frac{C}{c}$. Le due forme di ossidazione, nel caso attuale, sarebbero il sale di tipo ordinario e il persale, e appunto per riconoscerlo abbiamo, in alcuni casi (solfato di titanio, fluotitanato ammonico, fluoperossimolibdato potassico) eseguito misure su miscugli dei due sali, o aggiunto al sale normale quantità variabili di H_2O_2 . L'esistenza di una simile relazione non è risultata, dentro i limiti degli errori sperimentali, dai valori iniziali, mentre d'altra parte non si può neppure trovare un argomento a suo favore nella variazione che spesso mostrano i potenziali col tempo, perchè la decomposizione catalitica (che sempre ha luogo nelle soluzioni esaminate, conducendo a una diminuzione del perossido rispetto al sale normale, e il cui progresso era controllato, come dicemmo, con titolazioni ossidimetriche) aveva un ammontare troppo piccolo per spiegare le variazioni del potenziale osservate; senza contare che spesso queste sono di senso opposto a quelle previste dalla teoria. Le variazioni del potenziale devono quindi considerarsi semplicemente come fenomeni cinetici, dipendenti dall'inerzia con cui si mettono in equilibrio elettromotore l'elettrodo e la soluzione; ed è per questo che, dopo quei primi saggi, abbiamo ommesso di esaminare miscugli a proporzioni variabili.

(¹) Vedi questi Rendiconti, vol. 15, 2° sem. 1906 (35-42).

(²) Cfr., fra altri, Haber, Z. f. Elektr. 7, 444.

Questo risultato, naturalmente, non costituisce già una invalidazione della formola di Nernst, ma significa che in questo caso i sali sono elettromotivamente inattivi, secondo la teoria svolta dal Fredenhagen (*). Si hanno joni inattivi di una data forma di ossidazione tutte le volte che l'altra forma, reagendo elettrochimicamente, causa una forte soprasaturazione di gas (H_2 , o O_2 , a seconda dei casi) all'elettrodo; allora è determinante per i valori del potenziale solo la concentrazione assoluta della seconda forma di ossidazione. Questo è appunto il caso dei perossidi, di cui abbiamo più volte rilevato lo sviluppo spontaneo di O_2 agli elettrodi.

Se resta così spiegato perchè non c'è da preoccuparsi della quantità relativa di sale normale presente, d'altra parte dobbiamo spiegare perchè abbiamo giudicato conveniente limitarci, per i perossidi, a concentrazioni intorno al $\frac{N}{10}$. Anzitutto, siccome lo scopo principale del lavoro era determinare la natura del loro potenziale, se cioè riducente, come per l'acqua ossigenata, o fortemente ossidante, come per l'acido persolfurico, determinazioni a una concentrazione media erano sufficienti; secondariamente, se si fossero usate soluzioni assai più diluite, p. es. $\frac{N}{1000}$ (ciò che è pur necessario, se si vuole avere una notevole influenza della concentrazione sul potenziale), si sarebbe corso rischio, colla decomposizione catalitica del perossido, di non averne più affatto in soluzione dopo poco tempo, mentre l'esperienza ha mostrato che è utile continuare la osservazione dei potenziali per lungo tempo; infine, ultimo ma non meno importante argomento, tutti gli studi fatti da Melikoff, Pissarjewski e altri mostrano che in soluzione diluitissima la più gran parte dei perossidi devono essere più o meno completamente idrolizzati con formazione di H_2O_2 libero.

Un'altra più importante e generale causa di variazione dei potenziali di ossidazione risiede nelle condizioni di alcalità e acidità delle soluzioni. Per tutti gli ossidanti che agiscono colla cooperazione degli joni H^+ e \overline{OH} varia, colla concentrazione di questi, il potenziale elettrolitico, secondo la formola del Nernst (cfr. Crotogino, Zeit. anorg. Ch., 24, 227-8), e nel caso dell' H_2O_2 , ad es., il cui processo riducente è (Haber), $H_2O_2 + 2\overline{OH} + 2F \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$, ciò dà una differenza di circa 0,78 Volt da soluzione acida a soluzione alcalina. E appunto per avere un termine di confronto cogli altri perossidi abbiamo determinato sperimentalmente i potenziali dell' H_2O_2 in soluzione acida, in soluzione neutra, e in presenza di alcali deboli (carbonato ammonico, ammoniaca). Nel più dei casi i perossidi esaminati si trovavano in soluzione acida; così il solfato di titanio, l'acido permolibdico, per-tunstico, peruranico, il fluotitanato ammonico + H_2O_2 ; così, in grado mi-

(*) Z. f. anorg. Ch., 29, (396-458).

nore, i fluoperossititanati, fluoperossitunstati, fluoperossimolibdati, che dovettero anzi esaminarsi (come il fluotitanato) in recipienti paraffinati, a causa dell'HFl libero che attaccava il vetro; ancor meno, ma pur nettamente riconoscibili, erano acidi i permolibdati e pertunstati, la cui acidità è stata già osservata dal Pechard e dal Muthmann, che li prepararono per primi. Appena sensibilmente acido, o quasi neutro, è il pervanadato ammonico, mentre come sale a reazione alcalina è da considerarsi il peruranato ammonico, dove l'UO₄ viene precipitato già dal CO₂, e pel quale fu perciò necessario agitare con corrente di aria.

Esaminandoli sotto questo riguardo, noi vediamo che tutti i perossidi esaminati mostrano un potenziale assai più vicino a quello dell'acqua ossigenata che non a quello dell'acido persolforico, senza che, peraltro, possa parlarsi di assoluta identità (1). Si hanno invece certe divergenze, che si prestano a conclusioni abbastanza interessanti.

Notevole, anzitutto, il potenziale, assai basso nella scala ossidante, del fluoperossititanato di ammonio, che oscilla intorno al valore — 0,62. Per dare un simile potenziale, l'H₂O₂ dovrebbe trovarsi in liquido neutro, mentre la soluzione del fluopertitanato reagisce notevolmente acida, e attacca il vetro. Ancora più evidente risulta l'anomalia nella soluzione avuta aggiungendo H₂O₂ al fluotitanato normale Am₂TiFl₆, dove si ha un potenziale di solo — 0,58, sebbene in queste condizioni venga liberato HFl, secondo la equazione Am₂TiFl₆ + H₂O₂ = Am₂TiO₂Fl₂ + 2HFl, come lo mostra già la colorazione gialla che assume la soluzione, per la formazione del persale (2). In queste condizioni occorre ammettere che si tratta di un potenziale peculiare e caratteristico del sale in questione, dove il gruppo perossidico si trova unito assai stabilmente, con forte diminuzione del suo potenziale chimico; e di questa unione intima è appunto prova la facilità con cui questo sale si forma per azione dell'H₂O₂, spostandosi direttamente l'HFl del fluotitanato ammonico, che pure, come è noto, resiste all'ammoniaca, almeno a freddo. Il valore del potenziale così ottenuto ci rende pure conto del modo di formazione di questo fluoperossititanato, per ossidazione spontanea del fluoruro doppio titanoso ammonico, TiFl₃.3AmFl, secondo la interessante reazione scoperta dal Piccini, che è, storicamente, il primo caso sperimentale di formazione di perossidi nell'autossidazione per via umida. Infatti, fra il potenziale dell'ossigeno atmosferico (circa — 1,0 Volt) e quello dell'ossigeno nel persale, corre una differenza di quasi 0,4 Volt.

Gli altri persali, in generale, presentano potenziali più ossidanti dell'H₂O₂. Caratteristico, fra tutti, quello dell'acido permolibdico (— 1,01), vengono dopo

(1) Vedasi la Nota precedente, pagg. 38-42.

(2) Questo anzi costituisce un metodo pratico per ottenere precipitato, in presenza di un eccesso di AmFl, il fluopertitanato, secondo Piccini.

il fluoperossimolibdato potassico e il permolibdato ammonico, quindi il pervanadato ammonico, ove si tenga conto dell'acidità debolissima della sua soluzione; a questi seguono i derivati del tungsteno, acido pertungstico (soprattutto se si considerino i valori, assai alti, dell'elettrodo di oro), pertungstato sodico, fluoperossitungstato, mentre i sali di uranio presentano questo aumento del potenziale ossidante in minor grado degli altri.

Riteniamo che una interpretazione di questo comportamento possa aversi ricorrendo ancora una volta a quelle considerazioni dell'Haber sulla velocità dei due processi, ossidante e riducente, dei perossidi, cui abbiamo accennato nel principio di questa Nota. In contatto del platino, l'acqua ossigenata, che è il prototipo e la sostanza madre di tutti i perossidi, reagisce soprattutto nel senso riducente; ma vi sono pure altri casi, p. es. l'azione sull'HI, dove l' H_2O_2 agisce come ossidante, e in questi casi si è constatato, per opera del Brode⁽¹⁾, che appunto i sali di molibdeno, vanadio, tungsteno, ne aumentano notevolmente la attività. Ci sembra molto logico ammettere che una simile accelerazione del processo ossidante abbia luogo anche in quelle *reazioni elettrodiche* a cui è dovuto il potenziale, che per tal modo viene a trovarsi spostato dal lato elettro negativo. Non sarebbe difficile escogitare un meccanismo di reazioni secondo cui questo fenomeno avrebbe luogo, tanto più che anche il Brode attribuisce alla formazione di perossidi una importanza principale nella spiegazione dei suoi risultati; ma poichè simili schemi difficilmente o mai possono venir provati per via sperimentale, basti l'aver mostrato il parallelismo fra i due ordini di fatti, che certamente non può essere casuale.

Col presente lavoro possiamo dire che ormai sia stato esaminato il comportamento elettromotore di tutti i perossidi conosciuti: quello dell' H_2O_2 e del persolforico, dagli autori citati nel corso di questa Memoria, il perossido di cerio da Baur e Glässner⁽²⁾, gli altri da noi, rimanendo ormai non esaminati soltanto i persali, come i percarbonati, i perborati, il cui comportamento generale fa prevedere che non si differenzieranno sensibilmente dall'acqua ossigenata, o perossidi insolubili, come quelli di zirconio e torio, che non si prestano per questa ragione alle misure elettrometriche, e di cui del resto l'insolubilità stessa mostra l'inerzia chimica. Dall'insieme di tutte queste determinazioni risulta che tutti i perossidi agiscono elettromotivamente con preferenza nel senso riducente, eccezione fatta per l'acido persolforico e l'acido di Caro, e questa constatazione pone in luce una regolarità assai interessante; tutti gli ossidi superiori degli elementi esaminati, da cui derivano direttamente i perossidi, hanno in maggiore o minor grado una natura anfotera, potendo funzionare sia come acidi che come basi, tranne, appunto, l'anidride solforica.

(1) Zeit. phys. Ch., 37, (292-303).

(2) Z. f. Elektrochem., 9 (534-539).

L'elettroaffinità del gruppo a cui è unito il residuo perossidico -O-O- determina dunque l'andamento della reazione che l'ossigeno in esso contenuto è capace di compiere con maggiore facilità; sia il passaggio da elemento monovalente a ossigeno libero (reazione riducente, propria dei derivati di ossidi anfoteri), sia il passaggio da elemento mono-bivalente (reazione ossidante, propria di quel perossido che deriva da una anidride fortemente acida).

Chimica. — *Sulla trasformazione della chinolina in metilchetolo* (1). Nota di M. PADOA e A. CARUGHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'importante passaggio dai nuclei pirrolici a quelli piridici, scoperto da Ciamician e Dennstedt (2), venne illustrato con esempi assai numerosi e ad esso venne data in questi ultimi anni una chiara interpretazione teoretica.

Il maggior numero di queste reazioni ha luogo quando si facciano agire sui pirroli o sugli indoli, derivati alogenati del metano. Così cloroformio e bromoformio danno con pirrolato potassico (o con pirrolo e alcoolato sodico) rispettivamente β -cloro e β -bromopiridina (Ciamician e Dennstedt, l. c.).

Impiegando il ioduro di metilene si ottenne la piridina (3); col cloruro di benzale si formò β -fenilpiridina (4). Gli alchilpirroli danno con cloroformio e bromoformio β -cloro e β -bromopiridina (5); il 2.3.5 trimetilpirrolo bollito con acido cloridrico concentrato dà diidrolutidina; e nello stesso modo il β -etilpirrolo passa a diidropicolina (6).

Trasformazioni del medesimo tipo può subire anche il nucleo indolico; e così dal metilchetolo per azione del cloroformio fu ottenuta la chinaldina (7). Analogamente la trimetilindolina diede α - γ -dimetilchinolina (8) e l' α - β -dimetilindolo venne trasformato in β -cloro- α - γ -dimetilchinolina (9).

Sul modo di interpretare questi passaggi ed in ispecie quelli operati a

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Berichte XIV, 1153; id. XV, 1172. Vedi anche Ciamician e Silber, Berichte XVIII, 721.

(3) Dennstedt e Zimmermann, Berichte XVIII, 3316.

(4) Ciamician e Silber, Berichte XX, 192.

(5) Bocchi, Gazz. Chim. Ital., XXX, I, 89, 96.

(6) Ciamician e Dennstedt, Berichte XIV, 1341; Dennstedt e Zimmermann, Berichte XIX, 2196.

(7) Magnanini, questi Rendiconti, 1888, I, 556.

(8) Ferratini, Gazz. Chim. Ital., XXVII, I, 75.

(9) Plancher e Carrasco, questi Rendiconti, 1905, I, 162.