

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

III. Corrispondentemente a questa diminuzione notevole di resistenza l'effetto fotoelettrico gradatamente diminuisce, s'annulla e finisce per diventare negativo, si ha quindi allora un accrescimento di resistenza della cellula sotto l'influenza della luce.

IV. Man mano che la resistenza sotto l'azione della corrente alternante cresce al crescere del voltaggio di questa, l'effetto fotoelettrico cambia: nelle cellule di prima specie cresce fino a tendere ad un valore asintotico diverso da cellula a cellula: per le cellule di seconda specie nelle quali l'effetto fotoelettrico è inizialmente negativo, si nota una tendenza di questo dapprima ad annullarsi poi a diventar positivo; l'aumento è continuo in ambedue i casi, ma estremamente variabile da cellula a cellula.

V. Col ritornare della resistenza al valore primitivo, anche l'effetto fotoelettrico ritorna all'ammontare iniziale spontaneamente e nello stesso intervallo di tempo.

Chimica. — *Sulla metilendioxi-pirocatechina e alcuni suoi derivati.* Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi* (¹). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e CESARE BARBERO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto che l'acqua ossigenata, sebbene sia una sostanza capace di esercitare in molti casi una energica azione ossidante, decomponendosi perfino, spontaneamente, con sviluppo di ossigeno libero, alle misure elettrometriche non mostra però un potenziale elettronegativo corrispondentemente elevato, ma esso è anzi inferiore a quello dell'ossigeno stesso. Il fenomeno, osservato per la prima volta dallo Smale e poi dall'Ihle, dall'Haber (Zeit. anorg. Ch., 18, 1898, (40-44)), ecc., ha ricevuto in questi ultimi anni una spiegazione completa per opera dell'Haber prima (Z. f. Elektrochem., 7, 1901, (444)) e poi del Bornemann (Z. anorg. Ch., 34, 1903, (29-42)), i quali hanno mostrato che esso dipende dalla doppia capacità di reagire che possiede l'acqua ossigenata. Essa può comportarsi tanto come ossidante, trasformando, ad es., i sali ferrosi in ferrici, quanto come riducente, decomponendo ad es., gli acidi cromico e permanganico; quello che si misura elettricamente non è il processo ossidante, perchè ciò richiederebbe elettrodi capaci di sop-

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

portare un alto grado di soprasaturazione rispetto all'ossigeno, ma il processo riducente, che è quello che ha luogo con liberazione di ossigeno, gas che infatti si svolge in più o meno grande abbondanza al contatto di tutti gli elettrodi che possono adoperarsi per simili misure.

Peraltro, ciò che vale per l'acqua ossigenata non si può estendere senz'altro a tutti gli altri perossidi del suo tipo, che pure sono capaci di decomorsi sotto influenze catalitiche con sviluppo di ossigeno. Nel caso, ad es., dell'acido persolforico e dell'acido di Caro, le misure elettriche ci danno un potenziale fortemente ossidante, assai superiore a quello dell'O₂ libero (Haber ⁽¹⁾, Fredenhagen ⁽²⁾, Scobai). La differenza fra i due casi dipende evidentemente dalla diversa velocità con cui in essi hanno luogo i due processi, ossidante e riducente; e poichè d'altra parte, per quanto si riferisce alle velocità di reazione, si hanno, in generale, come è noto, le più grandi differenze da composto a composto, così non ci è parso privo d'interesse l'esaminare come si comportano a questo proposito alcuni altri termini dell'interessante gruppo dei perossidi, che, per quanto sappiamo, non sono stati finora esaminati in questo senso da alcuno.

Si sa che nella nomenclatura chimica regna ancora una certa incertezza sul significato e l'uso della parola *perossidi*; ma noi, seguendo i concetti più moderni, comprendiamo sotto questo nome soltanto quelli che meglio mostrano la loro analogia coll'acqua ossigenata, o perossido di idrogeno, pel fatto che se ne possono preparare per via di doppia decomposizione e la riproducono facilmente per idrolisi. Abbiamo così studiato i perossidi di titanio, vanadio, molibdeno, tungsteno, uranio.

Il metodo sperimentale è stato quello sempre usato in simili casi. Si è cioè determinato col metodo di compensazione del Poggendorff, avendo per sorgente di elettricità un accumulatore, la forza elettromotrice di pile composte da elettrodi normali a mercurio combinati con elettrodi inattaccabili immersi nelle soluzioni dei vari perossidi. Come normale di F. E. M., si è adoperato un elemento al cadmio, e come apparecchio di riduzione a zero un elettrometro di Lippmann, del tipo a capillare ascendente, proposto dal Paschen, che è conveniente sotto ogni rapporto.

Dovunque era possibile, si sono esaminati i perossidi in soluzione acida, in soluzione alcalina, e come fluoroderivati, sapendosi che i fluoperossisali hanno spesso una posizione speciale per la loro, relativa, stabilità. Corrispondentemente all'acidità e alla diluizione delle soluzioni (perchè alcuni dei persali esaminati si sono mostrati poco solubili) abbiamo adoperato diversi elettrodi normali, cioè Hg, Hg₂SO₄ in H₂SO₄ $\frac{N}{1}$; Hg, HgCl in KCl $\frac{N}{1}$,

⁽¹⁾ Zeit. f. Elektr., 7, 1051.

⁽²⁾ Z. f. anorg. Ch., 29, 450.

Hg, Hg Cl in $\text{KCl} \frac{\text{N}}{10}$, per ridurre possibilmente le f. e. m. di contatto fra le diverse soluzioni. Trattandosi poi di dover prendere numerose misure, e a lungo, poichè spesso i potenziali variano non indifferentemente col tempo, abbiamo trovato conveniente la interposizione di un sifoncino con gelatina di agar, preparata colla soluzione dell'elettrodo normale, il quale riduce assai le possibilità d'inquinamento di quest'ultimo, soprattutto se si ha cura di stabilire le comunicazioni soltanto al momento delle misure. In tal modo, i valori assoluti dei potenziali possono essere affetti dall'errore di qualche centesimo di Volta, al più; del resto, noteremo volta per volta quale elettrodo normale fu usato.

Durante tutte le misure, il liquido era tenuto costantemente agitato da una corrente di gas inerte (CO^2); la temperatura della stanza di lavoro, abbastanza uniforme, variò solo da 15° a 20° nel corso delle esperienze, e non se ne tenne conto speciale. Come elettrodi, furono usate per lo più due lamine di platino lucido (superficie 35×63 mm. e 35×32 mm., rispettivamente) che concordavano abbastanza bene tra loro, mostrando così che la superficie adoperata era sufficientemente grande (con elettrodi troppo piccoli si hanno, come è noto, irregolarità). Dapprima si usava pure un elettrodo in platino platinato, che poi fu smesso perchè causava una troppo rapida decomposizione catalitica dei perossidi. Si adoperò poi spesso un elettrodo di oro (della superficie 52×13 mm.) in considerazione delle peculiarità osservate dall' Haber coll' H_2O_2 ; ma il suo comportamento si dimostrò abbastanza anomalo e irregolare.

È stato provato (Haber) che le cariche gassose, che non mancano mai sugli elettrodi metallici, e variano assai a seconda del trattamento di questi, hanno una influenza non indifferente sulle misure con H_2O_2 . Affinchè questa fosse almeno sempre nello stesso senso, si usava di arroventare gli elettrodi all'aria prima di immergerli nella soluzione, dove poi rimanevano indisturbati durante tutte le misure.

Dove si potè, si partì sempre da soluzioni titolate di persali puri, preparati secondo le prescrizioni dei vari autori, e controllati per lo più per analisi, o almeno con titolazioni ossidimetriche al permanganato; solo alcune soluzioni acide furono preparate per aggiunta diretta di H_2O_2 , secondo che noteremo caso per caso. Sempre poi ci si assicurò, con titolazioni eseguite di tanto in tanto, che la inevitabile decomposizione catalitica del liquido di misura (un centinaio di cm^3), non fosse progredita oltre il 10 o 20 % durante le determinazioni.

Riportiamo in forma di tabelle i risultati ottenuti, cui faremo poi seguire alcune considerazioni. I valori, secondo la proposta di Nernst, sono riferiti all'elettrodo a idrogeno posto = 0, essendo questa la base adoperata nei più recenti studi sull' H_2O_2 .

Solfato di titanio + H₂O₂.

Una gr. mol. di TiO₂ in 10 litri di H₂SO₄ $\frac{N}{1}$. Le quantità di H₂O₂ aggiunte sono espresse dal rapporto $\frac{TiO_3}{TiO_2}$, sapendosi che l'acqua ossigenata converte quantitativamente il biossido di titanio in perossido (Piccini, Gazz. chim. 13, (60)). La F. E. M. fu misurata adoperando l'elettrodo Hg, Hg₂SO₄, H₂SO₄ $\frac{N}{1}$. Se ne riportano i valori medi; fra gli estremi si avevano oscillazioni sino a 0,03 Volta.

$\frac{TiO_3}{TiO_2}$	9,5	12,7	17,1	44,0	48,3	98,0
	90,5	87,3	82,9	56,0	51,7	2,0
Pt lucido	- 0,839	- 0,830	- 0,849	- 0,835	- 0,831	- 0,855
Pt platinato	- 0,812	- 0,825	- 0,831	- 0,828	- 0,813	- 0,837

Fluoperossititanato ammonico (1). TiO₂Fl₂, 3 Am Fl.

Una gr. mol. in 20 litri; la F. E. M. fu misurata coll'elettrodo Hg, HgCl, KCl $\frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	- 0,635	- 0,635	- 0,641
" 2 "	- 0,641	- 0,619	- 0,669
" 4 "	- 0,617	- 0,614	- 0,657

Fluotitanato ammonico + H₂O₂.

Una gr. mol. in 20 litri; la quantità di H₂O₂ aggiunta è espressa dal rapporto $\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4}$, (v. oltre); la F. E. M. fu misurata coll'elettrodo al KCl $\frac{N}{10}$. Anche qua, per brevità, si riportano solo i valori medi: fra i singoli valori si hanno divergenze di 0,01 a 0,02 Volta.

$\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4}$	$\frac{18}{82}$	$\frac{50}{50}$	$\frac{88}{12}$ (2)
Elettrodo Pt grande	- 0,585	- 0,562	- 0,570
" Pt piccolo	- 0,582	- 0,560	- 0,572
Oro	- 0,517	- 0,544	- 0,591

(1) Piccini, Gazz. chimica, 14, (39).

(2) Il primo e l'ultimo miscuglio furon preparati per aggiunte successive di H₂O₂ a una stessa soluzione di fluotitanato: il secondo ($\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4} = \frac{50}{50}$) fu preparato con solu-

Pervanadato ammonico. Am Vd O_4 (1).

Una gr. mol. in 20 litri; la F. E. M. fu misurata rispetto all'elettrodo al $\text{KCl } \frac{\text{N}}{10}$. Riportiamo alcuni dei valori osservati.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,786	— 0,784	— 0,625
" 4 "	— 0,778	— 0,766	— 0,619
" 10 "	— 0,771	— 0,758	— 0,621

Acido molibdosolforico $+ \text{H}_2 \text{O}_2$.

Una gr. mol. di Mo O_3 in 10 litri di $\text{H}_2 \text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$, che contenevano una quantità equivalente di $\text{H}_2 \text{O}_2$. La F. E. M. fu misurata rispetto all'elettrodo Hg , $\text{Hg}_2 \text{SO}_4$, $\text{H}_2 \text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 1,015	— 1,015	— 1,034
" 5 "	— 1,006	— 1,023	— 1,040
" 8 "	— 1,025	— 1,008	— 1,057

Permolibdato ammonico $3 (\text{Am}_2 \text{O})$, 5Mo O_3 , $2 \text{Mo O}_4 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ (2).

La soluzione fu fatta $\frac{\text{N}}{5}$ rispetto all'ossigeno attivo titolabile al perman-ganato; la F. E. M. fu determinata mediante l'elettrodo Hg , Hg Cl , $\text{KCl } \frac{\text{N}}{1}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,841	— 0,832	— 0,852
" 5 "	— 0,832	— 0,841	— 0,832
" 10 "	— 0,827	— 0,827	— 0,824

Fluoperossimolibdato potassico $\text{Mo O}_3 \text{Fl}_2$, $2 \text{KFl} + \text{H}_2 \text{O}$ (3).

Una gr. mol. in 15 litri. La F. E. M. fu determinata coll'elettrodo Hg , Hg Cl , $\text{KCl } \frac{\text{N}}{10}$.

zione nuova. Queste misure mostrano la poca attendibilità dei valori dell'elettrodo di oro, il cui potenziale, dapprima assai meno ossidante di quello del platino, col soggiornare a lungo nella soluzione giunse perfino a superarlo: l'oro, cioè, costituisce elettrodi che si mettono solo lentamente in equilibrio col liquido circostante.

(1) Scheurer, Z. anorg. Ch., 16, (294).

(2) Muthmann e Nagel, Z. anorg. Ch., 17, (77).

(3) Piccini, Z. anorg. Ch., 1, (152).

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,933	— 0,933	— 0,897
• 3 •	— 0,909	— 0,909	— 0,868
• 15 •	— 0,881	— 0,881	— 0,850

Fluoperossimolibdato

in presenza di fluossimolibdato potassico normale.

Miscuglio a volumi uguali della soluzione precedente con altra, contenente in 15 litri una gr. molecola di $\text{Mo O}_2 \text{ Fl}_2, 2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo $\frac{1}{2}$ ora	— 0,920	— 0,920	— 0,841
• 4 •	— 0,889	— 0,889	— 0,835
• 6 •	— 0,872	— 0,872	— 0,830

Pertunstato sodico $\text{Na}_2 \text{ W}_2 \text{ O}_9 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1).

Soluzione $\frac{N}{5}$ rispetto all'ossigeno attivo. La F. E. M., fu determinata coll'elettrodo al $\text{KCl} \frac{N}{1}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,746	— 0,729	— 0,699
• 3 •	— 0,733	— 0,736	— 0,687
• 7 •	— 0,733	— 0,730	— 0,699

Acido pertunstico.

Un gr. equivalente (rispetto all'ossigeno attivo) di pertunstato sodico in 10 litri di $\text{H}_2 \text{ SO}_4 \frac{N}{1}$. La F. E. M. fu misurata coll'elettrodo $\text{Hg}, \text{Hg}_2 \text{ SO}_4, \text{H}_2 \text{ SO}_4 \frac{N}{1}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,891	— 0,894	— 0,970
• 4 •	— 0,881	— 0,886	— 0,952
• 15 •	— 0,865	— 0,865	— 0,947

Fluoperossitunstato potassico $\text{WO}_3 \text{ Fl}_2, 2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$ (2).

Una gr. mol. in 15 litri acqua. La F. E. M. fu misurata coll'elettrodo $\text{Hg}, \text{Hg Cl}, \text{KCl} \frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,787	— 0,779	— 0,824
• 6 •	— 0,763	— 0,761	— 0,813
• 12 •	— 0,751	— 0,746	— 0,797

(1) Pissarjewski, Z. anorg. Ch., 24, (112).

(2) Piccini, Z. anorg. Ch., 2, (22).

Acido peruranico.

Una gr. molecola di UO_3 in 20 litri di $H_2SO_4 \frac{N}{1}$ in presenza dell' H_2O_2 necessario a formare UO_4 . La F.E.M. fu misurata coll'elettrodo ad $H_2SO_4 \frac{N}{1}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 0,788	— 0,788	— 0,902
"	3 "	— 0,793	— 0,793	— 0,893
"	15 "	— 0,802	— 0,802	— 0,893

Peruranato ammonico.

Questo sale fu preparato secondo le prescrizioni del Fairley (1), ma il sale aranciato così ottenuto era solo scarsamente solubile nell'acqua. Inoltre la soluzione relativa, che era appena $\frac{0,37}{10}$ N rispetto all'ossigeno attivo, conteneva i vari componenti in una proporzione non molto diversa da quella voluta dalla formula Am_2UO_9 (2). Ne fu misurata la F.E.M. mediante l'elettrodo al $KCl \frac{N}{10}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	1 ora	— 0,557	— 0,540	— 0,529
"	3 "	— 0,540	— 0,534	— 0,509
"	15 "	— 0,501	— 0,501	— 0,427

Acqua ossigenata $\frac{N}{10}$ in $H_2SO_4 \frac{N}{1}$.

La F.E.M. fu misurata coll'elettrodo $Hg, Hg_2SO_4, H_2SO_4 \frac{N}{1}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettr. Pt piccolo	Elettr. platinato	Oro
Dopo	1 ora	— 0,809	— 0,805	— 0,827	— 0,818
"	10 "	— 0,805	— 0,809	— 0,813	— 0,813

Acqua ossigenata $\frac{N}{10}$ in $KCl \frac{N}{10}$.

L'acqua ossigenata usata era *Perhydrol Merck*; la F.E.M. fu misurata coll'elettrodo al $KCl \frac{N}{10}$.

		Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo	15'	— 0,642	— 0,642	— 0,692
"	2 ore	— 0,646	— 0,646	— 0,678

(1) Fairley, Jour. Ch. Soc., 1, 1877, (135).

(2) Cfr. Mazzucchelli e Barbero, Rend. Soc. Chim. Roma, 24 giugno 1906.

Acqua ossigenata $\frac{N}{5}$ in $NH_3 \frac{N}{10}$.

Il titolo dell' H_2O_2 si riferisce solo ai primi momenti, perchè a contatto degli elettrodi si decomponeva interamente nello spazio di 2 a 3 ore. La soluzione era inoltre $\frac{N}{10}$ rispetto al KCl; si usò l'elettrodo al KCl $\frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 10'	— 0,236	— 0,236	— 0,222
• 40'	— 0,222	— 0,222	— 0,211
• 1 ^h ,30'	— 0,228	— 0,228	— 0,215

Acqua ossigenata $\frac{N}{5}$ in carbonato ammonico $\frac{N}{10}$.

Stesse osservazioni; la soluzione era $\frac{N}{10}$ rispetto al KCl.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 5'	— 0,380	— 0,393	— 0,464
• 10'	— 0,403	— 0,403	— 0,452
• 15'	— 0,413	— 0,408	— 0,467

In una seconda Nota discuteremo brevemente i risultati numerici qui riportati.

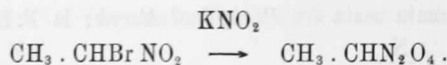
Chimica. — *Su un nuovo metodo di preparazione dei cosiddetti dinitroidrocarburi primari* (1). Nota di GIACOMO PONZIO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

I.

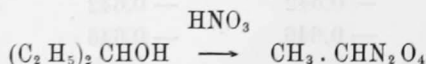
Parte teorica.

I metodi di preparazione finora conosciuti dei cosiddetti *dinitroidrocarburi primari* $R \cdot CHN_2O_4$ consistono:

1.° Nell'azione del nitrito potassico sui monobromonitroidrocarburi, per es.:



2.° Nell'azione dell'acido nitrico sugli alcoli secondari, p. es.:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Torino.