

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

che le piccole quantità di potassa riscontrate negli idrosoli piombici abbiano importanza per la natura del solo.

Che sia realmente così lo dimostra anche il fatto che, mentre la gelatina che si depone dalle soluzioni originarie di piombato, e quindi notevolmente impura di alcali, ripassa facilmente in soluzione agitandola con acqua, la gelatina di aspetto simile, che si depone talora sulle pareti interne della membrana dializzatrice, allorchè si prolunga eccessivamente la dialisi, non ripassa in soluzione quando venga agitata con acqua.

**Chimica.** — *Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluoro-ioni.*

Nota di M. G. LEVI e F. AGENO <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio R. NASINI.

È noto come moltissimi processi di ossidazione elettrolitica vengono influenzati nel loro decorso dalla presenza di ioni che apparentemente non potrebbero avere nessuna influenza sul processo di ossidazione stessa: si tratta di una specie di azione di catalisi esercitata dagli ioni stessi. Così per es. le ricerche di Elbs <sup>(2)</sup> hanno dimostrato come nella preparazione dell'acido persolforico per elettrolisi dell'acido solforico, il rendimento possa venir aumentato dalla presenza di acido cloridrico ed il fenomeno fu confermato da Petrenko <sup>(3)</sup>. Anche nell'ossidazione elettrolitica del solfato di cromo ad acido cromico, si dimostrò molto notevole l'influenza di cloro-ioni come risulta dalle ricerche di Regelsberger <sup>(4)</sup>; il rendimento in prodotto d'ossidazione viene aumentato e bastano secondo il Soller <sup>(5)</sup> a produrre il fenomeno anche piccole quantità di cloro-ioni. Analogamente ed in modo più energico del cloro agisce il fluoro allo stato di ione e l'ha dimostrato per la prima volta Skirrow <sup>(6)</sup> nel 1902 con una serie di ossidazioni elettrolitiche come quelle del solfato di cromo ad acido cromico, del solfato manganoso ad acido permanganico e dei sali di cobalto a sesquiossido di cobalto. In tutti questi casi venivano elettrolizzate per confronto soluzioni dei sali in questione acide rispettivamente per quantità equivalenti di acido solforico o di acido fluoridrico; nelle soluzioni fluoridriche fu notato sempre un rendimento elettrolitico in prodotto d'ossidazione molto maggiore che nelle soluzioni solforiche. Per i sali di cobalto che, elettrolizzati in presenza di acido solforico, non

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova e di cui fu presentato un riassunto alla Sezione X del VI Congresso internazionale di chimica applicata tenutosi in Roma nel marzo-aprile di quest'anno.

<sup>(2)</sup> Elbs e Schönherr, *Zeitsch. f. Elektroche.* II, 250.

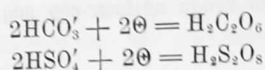
<sup>(3)</sup> *Chem. Centrbl.* 1905, I, 7.

<sup>(4)</sup> *Zeitsch. f. angew. Che.* 1899, 1124.

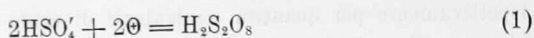
<sup>(5)</sup> *Inaug. Dissert.* Zürich (W. J. Knapp, Halle, 1095).

<sup>(6)</sup> *Zeitschr. f. anorg. Che.* 33, 25, 1902.

danno luogo a formazione di  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , notò invece lo Skirrow una notevole formazione di sesquiossido. Non ottenne invece risultato alcuno in tentativi fatti per arrivare all'acido percarbonico ed al persolforico elettrolizzando le soluzioni dei rispettivi acidi, carbonico e solforico in presenza di acido fluoridrico: da questo risultato negativo si poteva dedurre che l'azione dei fluoro-ioni si manifesta soltanto nel caso di ossidazioni vere e proprie e non in quello di polimerizzazione di ioni all'anodo come:



Lo studio iniziato dal sig. Skirrow veniva ripreso due anni più tardi dal prof. Müller ed esteso alla formazione elettrolitica dei periodati (1) e dei persolfati (2). Per i periodati il Müller ottenne fino al 30 % di rendimento elettrolitico elettrolizzando soluzioni di iodati in presenza di cromato potassico e di fluoruri alcalini, per i persolfati poi giunse a rendimenti così buoni da stimar utile di prendere un brevetto (3) sopra un metodo di formazione dei persolfati stessi basato appunto sull'impiego dell'acido fluoridrico. Con soluzioni di bisolfato potassico acide per acido fluoridrico il Müller giunse fino a rendimenti dell'80 % in persolfato potassico. Il Müller stesso inoltre, da misure di potenziale anodico eseguite e da una serie di interessanti considerazioni, giunge alla convinzione che nei processi d'ossidazione studiati i fluoro-ioni non prendano parte diretta all'ossidazione, bensì non facciano altro che aumentare la sopratensione anodica del platino e quindi il potere ossidante dell'ossigeno che ad esso si svolge (4). Data la formazione maggiore di persolfati e anche di acido persolforico stesso che il Müller, a differenza dello Skirrow, riuscì ad accertare in presenza di fluoro-ioni sorge anche naturale la questione intorno al meccanismo delle reazioni elettrochimiche analoghe alla formazione dei persolfati. O questa formazione avviene secondo lo schema già ricordato



cioè per semplice polimerizzazione di ioni, ed allora bisogna ammettere che anche in questi casi di non vere e proprie ossidazioni esercitino i fluoro-ioni la loro influenza, oppure invece si vuol ammettere con lo Skirrow che il fluoro possa agire soltanto nel caso di ossidazioni vere e proprie ed allora

(1) Zeitschr. f. Elektroche. X, 753, 1904.

(2) " " " 776, "

(3) D. R. P. Kl. 12 i. N° 155805. Vedi Chem. Centrbl. 1904. II, 1524.

(4) Vedi a tale proposito anche le recenti interessanti ricerche di Müller e Scheller: *Ueber die durch Fl-, Cl-, Br-ion bewirkte anomale anodische Polarisation*: Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 112.

bisogna ammettere che la formazione per es. dei persolfati avvenga secondo lo schema



cioè per azione di ossigeno scaricato primariamente. Osserva giustamente il Müller che non c'è alcuna ragione fondamentale per ammettere la reazione (1) piuttosto che la (2) e che probabilmente ambedue si verificano.

Quest'azione specialmente energica esercitata dal fluoro allo stato di ione, ha attratto già da qualche tempo la nostra attenzione perchè in realtà si tratta di una questione di grande interesse sia dal punto di vista teorico che dal punto di vista pratico: ci siamo permessi anche noi di entrare in questo campo già con così buon successo coltivato da altri e l'abbiamo fatto non già con l'intenzione di invadere il dominio altrui ma soltanto con la speranza di poter portare anche noi all'interessante questione un modesto contributo sperimentale e di poter confermare nello stesso tempo anche dal punto di vista teorico le vedute del Müller. I casi di ossidazione elettrolitica da noi studiati furono i seguenti: ossidazione dei sali di cromo ad acido cromico, dei solfiti a solfati e a ditionati, dei sali ammoniacali e dell'ammoniaca a nitriti e nitrati e dei sali manganosi ad acido permanganico; due di questi casi erano già stati studiati da Skirrow ma noi abbiamo voluto rivederli lo stesso, sia operando in condizioni un po' diverse dalle sue, sia anche operando nelle stesse sue condizioni per avere dati di confronto. Per quanto riguarda la elettrolisi in generale, noteremo che quando si lavorava in presenza di acido fluoridrico si adoperava come cella un recipiente di platino, quando invece si lavorava in presenza di fluoruri alcalini, come avvenne molto spesso, serviva bene anche un bicchiere di vetro. Tutti gli oggetti di vetro che dovevano poi servire per le analisi erano accuratamente paraffinati; per prelevare volumi noti di soluzioni ci servivamo di cilindri di diverse dimensioni pure paraffinati internamente ed accuratamente graduati, paraffinati erano pure i sostegni di vetro saldati agli elettrodi. Quando ci fu bisogno di diaframmi si usarono sempre diaframmi Puckall i quali per un po' di tempo almeno si mantengono bene anche in presenza di acido fluoridrico. Nel circuito della cella elettrolitica erano sempre inseriti un voltmetro a rame e un voltamperometro Weston.

1) *Ossidazione dei sali di cromo.* — Quest'ossidazione è di grande importanza anche dal punto di vista pratico per la rigenerazione dell'acido cromico nelle fabbriche di sostanze coloranti: un metodo secondo cui essa vien oggi praticata consiste (1) nell'elettrolizzare le soluzioni di sale di cromo acide per acido solforico con elettrodi di piombo; l'anodo si ricopre immediatamente di perossido, il quale facilita straordinariamente l'ossidazione

(1) Ahrens, Elektrochemie (Stuttgart, 1003) pag. 539.

con ottimi rendimenti: il processo è stato brevettato e viene oggi praticato largamente nella fabbrica di Höchst. L'azione del perossido di piombo secondo le recenti ricerche di Müller e Soller (1) è di natura chimica e catalitica; bastano piccole tracce di sali di piombo presenti nel materiale elettrolitico anche adoperando elettrodi di platino per aumentare straordinariamente il rendimento in seguito alla formazione di tracce di  $PbO_2$ : anche la presenza di cloro-ioni, come già abbiamo accennato, sembra favorire l'ossidazione. Al contrario, con elettrodi di platino liscio e con liquidi elettrolitici affatto esenti da piombo, l'ossidazione non ha praticamente luogo. Il sig. Skirrow stesso aveva studiato l'ossidazione del solfato di cromo in soluzione acida per acido fluoridrico ottenendo buoni rendimenti specialmente per piccole intensità di corrente e notevoli concentrazioni in  $HFl$ . Noi abbiamo operato in condizioni un po' diverse dalle sue e più simili alle condizioni che si tengono in pratica: di più ci siamo sempre scrupolosamente accertati, esaminando specialmente gli elettrodi di platino dopo l'elettrolisi (sia in presenza che in assenza di acido fluoridrico), dell'assoluta assenza di piombo o di suoi composti; in tali condizioni senza acido fluoridrico il rendimento in acido cromico è praticamente zero. Le nostre elettrolisi vennero eseguite con diaframma, alla temperatura di  $50^{\circ}$ - $60^{\circ}$ ; in tal modo restava anche esclusa la formazione di acido persolfurico dall'acido solforico presente. Le soluzioni di solfato di cromo erano sempre acide per acido solforico, in modo da risultare circa normali, e venivano addizionate di quantità variabili di acido fluoridrico. In questo modo, poichè l'aumento di acidità non poteva verosimilmente avere una influenza sensibile dati i rendimenti nulli ottenuti con acido solforico in assenza di composti di piombo, si veniva a mettere meglio in evidenza l'influenza specifica esercitata dall'acido fluoridrico anche in presenza di acido solforico e cioè in condizioni confrontabili con quelle della tecnica. Dopo l'elettrolisi si determinava l'acido cromico presente col metodo stesso seguito da Müller e Soller titolando cioè con iposolfito l'iodio messo in libertà da una soluzione di ioduro potassico per aggiunta di un'aliquota della soluzione elettrolizzata. Il rendimento veniva calcolato in  $CrO_3$  in base all'equazione



da cui risulta che 1 amp. ora dà teoricamente gr. 1.25 di  $CrO_3$ .

(1) Zeitschr. f. Elektroche. XI, 863, 1905.

Ecco i risultati delle diverse esperienze:

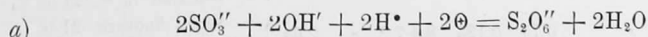
TABELLA I.

*Soluzioni normali per solfato di cromo idrato e normali per acido solforico.*

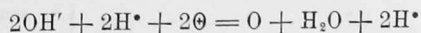
Anodo	concentrazione in HF1	Intensità di corr. = I	Densità anod. di corr. = D <sub>A</sub>	Tensione agli elettrodi = V	Amp. ora	Rendimento in CrO <sub>3</sub>
	Norm.	Amp.	per cm. q.	Volt.		
1) platino liscio 2 × 3 cm.	0.239	0.2	0.033	2.7-3.1	0.886	45.9 %
2) " "	0.498	"	"	"	0.718	56.03 "
3) " "	"	"	"	2.7-3	0.913	53.6 "
4) plat. platinato " (1)	"	"	—	"	1.055	78.04 "
5) " "	"	"	—	"	0.755	74.0 "

Si vede subito come i risultati esposti confermino anche nel nostro caso i risultati ottenuti da Skirrow; in presenza di acido fluoridrico e con elettrodi di platino platinato, pur contenendo le nostre soluzioni molto meno acido fluoridrico di quelle di Skirrow (che erano 2.54 norm.) si arrivò ad un rendimento del 78 % cioè ad un risultato paragonabile a quello che si ottiene nella tecnica con elettrodi di piombo perossidato: in questo caso del platino platinato influisce probabilmente in senso favorevole anche la diminuzione di densità di corrente dovuta alla platinatura, risultando già dalle esperienze di Müller e Soller che una diminuzione di densità di corrente è sempre favorevole al rendimento: dalle ricerche degli stessi autori risulta anche che ad elettrodi platinati l'ossidazione del sale di cromo acido per H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in completa assenza di piombo avviene con discreta facilità: l'influenza della platinatura si fa quindi sentire proporzionalmente anche nel caso di soluzioni fluoridriche.

2) *Ossidazione del solfito sodico.* — Le trasformazioni che può subire all'anodo durante un'elettrolisi una soluzione di solfito sodico sono le seguenti: trasformazione del solfito in solfato ed in ditionato. Le reazioni corrispondenti alla formazione di questi due composti sarebbero secondo il Friessner, che ha studiato estesamente l'argomento (2) le seguenti, quando si tratti di soluzioni neutre o alcaline:



oppure prima:

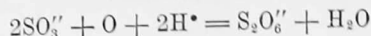


(1) Gli elettrodi furono naturalmente platinati con soluzioni di cloruro di platino affatto esenti da piombo.

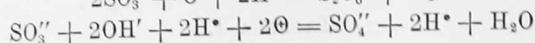
(2) Zeitschr. f. Elektroche. X, 265, 1904.

e poi:

b)



c)



Sarebbero quindi gli ossidrili dell'acqua che forniscono gli ioni scari-  
cantisi all'anodo mentre i corrispondenti idrogenioni dell'acqua reagendo con  
gli ioni  $\text{SO}_3'$  formano solfato o ditionato. Il Friessner stesso ha accurata-  
mente studiate le condizioni di formazione del ditionato confrontandole con  
quelle di formazione dei persolfati e dei percarbonati. Perchè si formi diti-  
onato è sempre necessario che le soluzioni sieno neutre o alcaline e che il  
potenziale anodico raggiunga un valore che è superiore a quello necessario  
per la formazione del solfato. In questo caso lo studio dell'influenza dei  
fluoroioni riesce interessante in modo speciale, perchè abbiamo la possibilità  
di contemporanea formazione anodica di due prodotti cui corrispondono po-  
tenziali diversi: se l'influenza dei fluoro-ioni consiste in un aumento della  
sopratensione anodica del platino, evidentemente dev'essere favorita la for-  
mazione del composto cui spetta un potenziale più elevato: nel caso del  
solfito, dev'essere favorita la formazione di ditionato. Noi elettrolizzammo  
soluzioni di solfito sodico leggermente alcaline senza diaframma e con elet-  
trodi di platino in condizioni analoghe a quelle che Friessner aveva trovato  
abbastanza favorevoli alla formazione di ditionato: mettemmo sempre in  
serie nello stesso circuito due celle, una con semplice soluzione di solfito  
ed una con la stessa soluzione addizionata di fluoruro sodico. La determina-  
zione di solfato e di ditionato veniva fatta col metodo pure seguito da  
Friessner della titolazione con iodio, metodo che può dare con sufficiente  
esattezza le quantità dei due composti formati quando si ammetta, come ap-  
punto si può fare in queste elettrolisi, che l'ossidazione totale avvenga al  
100 %. Si elettrolizzarono sempre soluzioni di solfito contenenti circa il  
13-15 % di  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Riassumiamo nella tabella seguente i risultati delle  
elettrolisi:

TABELLA II.

Anodo (1)	I	D <sub>A</sub>	V	Temp.	Amp. ora	Rendimento in ditionato
1) platino liscio 3 × 2 cm.	0.5	0.083	8.4-6.9	10°	2.75	cella senza fluoruro 18.6 %
						" con 1.25 % " 21.32 %
2) " " "	0.75	0.125	8.4-7.2	"	2.64	" senza fluoruro 21 %
						" con 3 % " 26.1 %
3) " platin. "	0.7	—	—	"	2.7	" senza fluoruro 0
						" con 1.5 % " 0
4) " " "	0.7	—	—	"	3.4	" senza fluoruro 0
						" con 1.25 % " 0

(1) Gli elettrodi venivano sempre prima dell'elettrolisi polarizzati catodicamente per mezz'ora in soluzione di soda caustica.

La presenza del fluoruro favorisce la formazione di ditionato, cioè del composto cui corrisponde un potenziale anodico più elevato; il rendimento in ditionato si eleva del 2.7 % per la presenza in soluzione dell' 1.25 % di fluoruro, del 5.1 % per la presenza del 3 % di fluoruro; questo finchè si elettrolizza con anodo di platino liscio.

Quando invece l'elettrolisi viene eseguita con anodo platinato, il rendimento è sempre zero anche in presenza di fluoruro; questo accertato coincide in generale coi dati di Friessner e con quelli di Müller sia per quanto riguarda la trasformazione del solfito in ditionato, sia per quanto riguarda l'azione specifica dovuta ai fluoro-ioni. Già il Friessner aveva accertato un rendimento nullo in ditionato quando si elettrolizzano soluzioni di solfito con anodo platinato e quindi in seguito alla platinatura stessa polarizzato catodicamente: a questo elettrodo si ha anche sempre un potenziale anodico inferiore a quello che si ha al platino liscio ed inferiore di quel tanto che basta perchè non si possa avere formazione di ditionato ma si abbia invece la completa ossidazione a solfato. La presenza di fluoro-ioni che secondo il Müller eleva il potenziale anodico e per conseguenza favorisce nel caso del platino liscio la formazione di ditionato, non è sufficiente, sembra, nel caso dell'anodo platinato a rialzare il potenziale al valore necessario perchè ditionato si possa formare; questo almeno nelle condizioni di elettrolisi studiate da noi.

Chimica. — *Azione del reattivo di Grignard su alcune indolenine* (1). Nota di G. PLANCHER e C. RAVENNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Tra le numerose ricerche intorno alle reazioni di Grignard estese ai corpi più disparati di tutta la chimica organica, alcune riguardano le sostanze a funzione amminica.

L. Meunier (2) ha trovato che i composti misti organo-magnesici reagiscono sull'ammoniaca e sulle ammine in modo che un atomo d'idrogeno del gruppo amminico viene sostituito dal residuo — MgX mentre l'idrogeno o l'idrocarburo da cui proviene il composto viene rigenerato e si formano i complessi  $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > N \cdot MgX$ . Così l'anilina con  $C_2H_5MgBr$  dà etano e  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > N$ . MgBr, ecc. Questi ultimi corpi, insolubili in etere, vengono decomposti dall'alcool nelle ammine primitive. Mostrò pure che questa reazione va nello

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria di Bologna e in quello di farmaceutica a Palermo.

(2) C. r. d. l'Accad. d. Sciences, 136, 758-59. Bull. Soc. Chim. serie 3, 29, 314-15. Central Blatt. 1903, 1, 1024.