

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Nuove ricerche sull'ossido superiore del nichelio.*
Nota di I. BELLUCCI ed E. CLAVARI, presentata dal Socio S. CAN-
NIZZARO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Impiego di nuovi materiali concianti e contri-
buto alla conoscenza della concia minerale* (1). Nota di FELICE
GARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La concia delle pelli, una delle industrie più antiche e attualmente delle più importanti per la varietà, la copia, il valore dei suoi prodotti, è ancora in gran parte fondata sull'empirismo. Già diversi autori (2) hanno lamentato che attorno a quest'industria non sia andato svolgendosi quel meraviglioso lavoro di ricerche scientifiche per il quale progredirono e si trasformarono industrie analoghe come, ad esempio, quella della tintoria, e ne trovarono la spiegazione nel fatto che la concia delle pelli non ha un posto ben definito nell'industria chimica. Sull'intima natura della concia si hanno di fatto opinioni molto controverse. Mentre nella prima metà del secolo scorso si riteneva che il cuoio fosse il prodotto di una combinazione chimica fra i costituenti della pelle e il tannino, dopo le ricerche di F. Knapp (3) prevalse il concetto che la formazione del cuoio fosse dovuta ad una semplice adesione superficiale.

Secondo Knapp il cuoio è una pelle animale le cui fibre, grazie ad un procedimento qualsiasi, non sono più suscettibili di attaccarsi le une alle altre durante l'essiccamento: il tannino penetra semplicemente nei pori ed attornia le fibre stesse.

Questo modo di vedere fu condiviso, con piccole modificazioni, da A. Reimer (4), Ch. Heinzerling (5), Schroeder e Paessler (6): e, più recentemente, Th. Koerner (7), tentando volgere le teorie moderne della chimica-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della L. Università di Ferrara.

(2) M. W. Fahrion, *Zeitschrift für Angew. Chemie*, 1903, pag. 665; e Dr. R. Lepetit, *L'industrie de la tannerie et des extraits tannants en Italie*. Roma, VI° Congresso int. di Chimica applicata. Aprile 1906.

(3) Dinger, *Polytechn. Journal*, Anno CXLIX, pag. 305.

(4) *Dingl. Polyt. J.*, CCV, pag. 143.

(5) *Grund der Lederbereitung*, Brunswick, 1882.

(6) *Dingl. Polyt. J.*, CCLXXXIV, 11 e 12.

(7) *Jahresbericht. Chem. Tech.*, 1899, pag. 1147.

fisica alla spiegazione del processo della concia, fu d'accordo con Knapp nel negare in esso ogni fenomeno chimico.

Tuttavia Müntz ⁽¹⁾ dapprima, poi Schreiner ⁽²⁾ si conservarono fautori della teoria chimica ed in seguito M. W. Fahrion ⁽³⁾ prendendo in esame, in un esteso lavoro, i tre principali tipi di concia, conchiuse che, in ogni caso, il cuoio va considerato come un sale o un composto analogo ai sali.

Nella concia grassa ed in quella tannica sono le fibre animali parzialmente ossidate che funzionano da base, mentre l'acido grasso ed il tannino, pure parzialmente ossidati, funzionano da acidi; nella concia minerale (all'allume o al cromo) il cuoio ottenuto è pur esso una combinazione analoga ai sali e la pelle vi funziona come un acido il quale si combina con un ossido della formola M^2O^3 , o con un sale basico.

Gli argomenti più importanti addotti dagli oppositori della teoria chimica sono i seguenti: la pelle assorbe più tannino se la soluzione è concentrata che se è diluita; il tannino conserva nel cuoio talune delle sue reazioni caratteristiche, p. es. annerisce coi sali di ferro; la combinazione fra la pelle e l'agente conciante può esser distrutta dall'acqua, come avviene soprattutto nella concia minerale.

Ad onta di ciò pare a me che il fenomeno della concia sia di natura chimica e nella formazione del cuoio prendano origine dei composti chimici. Non bisogna però attribuire a quest'ultima denominazione il ristretto significato tradizionale. Secondo le odierne vedute anche i così detti composti di terzo ordine ⁽⁴⁾ (idrati, ammoniacati, ecc.) e i prodotti di addizione della chimica organica ⁽⁵⁾ sono veri composti chimici come i sali, quantunque siano molto meno stabili di questi e la loro costituzione non possa venir interpretata colla teoria della valenza. Ma vi ha anche un'altra serie di prodotti di addizione estremamente instabili, caratterizzati dal non possedere composizione costante, alcuni cristallizzati, moltissimi colloidali e che si trovano come sull'estremo limite che separa i composti chimici dalle soluzioni e dalle miscele.

A questa categoria di composti probabilmente debbono ascrivere i corpi che si originano nella concia. Lo studio delle condizioni nelle quali essi si formano e dei limiti dei loro campi di esistenza si presenta molto difficile. Ad ogni modo volendo intraprendere una ricerca sistematica, con intendimenti pratici, sui fenomeni della concia, ho cominciato collo studiare il processo più semplice di concia che è quello della concia minerale.

⁽¹⁾ C. R., LXIX, 1309.

⁽²⁾ Zeits. f. Ang. Chemie, 1890, pag. 290.

⁽³⁾ M. W. Fahrion, Zeits. f. Ang. Chemie, 1903, pag. 665.

⁽⁴⁾ Kuriloff, Ann. de Chimie et Physique, VII, 572 (1906); Van Bemmelen, Z. f. Anorg. Ch., XLII, 285; Tammann e Buschövdén, Z. Anorg. Ch., XV, 319.

⁽⁵⁾ F. Garelli e G. A. Barbieri, Gazz. Chim. ital., t. XXXVI, parte 2^a, 1906.

I metodi di concia minerale il cui uso si è generalizzato, si riducono, come è noto, alla concia coi sali di alluminio che è la più antica ed a quella coi sali di cromo, che ha preso grande sviluppo dapprima in America ed ora anche nei paesi Europei. Venne proposta ed applicata qualche volta la concia coi sali di ferro, benchè, ad onta degli sforzi di Knapp, non sembra abbia fornito risultati altrettanto buoni. Vi furono anche tentativi col cloruro di zinco, che però non ebbero seguito. Vennero altresì brevettate delle cosiddette concie minerali ai carbonati alcalini, all'acido carbonico, ai cloruri, all'acido fosforico e solforico, ma in questi casi le pelli venivano trattate coi detti reagenti solo dopo aver ricevuto bagni di allume, di barite, di tannino, ecc. per modo che evidentemente questi reagenti non avevano l'ufficio di materie concianti, ma in realtà quello di precipitanti.

Adunque le materie inorganiche sinora impiegate nella vera concia esclusivamente minerale sono tutte costituite da sali dei sesquiossidi, di cromo, di ferro, di alluminio. La scelta di questi elementi venne fatta per via puramente empirica: non risulta nei comuni trattati messo in chiaro qual sia la proprietà comune di questi elementi che vien utilizzata nella conceria. Questa proprietà fondamentale deve senza dubbio esser quella di formare sali facilmente idrolizzabili. Difatto anche nella concia al cromo con bicromato bisogna sempre ridurre quest'ultimo a sale di cromo, vale a dire a sale idrolizzabile.

Ora se il fenomeno della concia minerale consiste essenzialmente in un deposito di idrati metallici o di sali basici sulle fibre delle pelli, di modo che queste restano poi come isolate, non si agglutinano nell'essiccamento e la pelle acquista così la pieghevolezza e le proprietà del cuoio, è evidente che l'azione dei sali su ricordati non può essere *specifica*, ma bensì sarà *generale* di tutti quelli che possono in soluzione acquosa dare origine per idrolisi a idrati o sali basici.

Guidato da questo concetto io ho preso in considerazione dapprima altri metalli trivalenti formanti sali idrolizzabili che appartengono a quella categoria di elementi i cui ossidi costituiscono le *terre rare* secondo l'antica denominazione che ora, dopo la scoperta dei giacimenti di sabbie monazitiche e dopo l'importanza e lo sviluppo assunto dall'industria delle reticelle Auer, non è più assolutamente giustificata e si va sostituendo con quella di *terre nobili* (*Edeleerden*).

Per verificare innanzi tutto se la pelle avesse il potere di fissare parte di queste soluzioni saline ho messo in contatto con quantità pesate di polvere di pelle delle soluzioni fatte con nitrati di cerio, di lantanio, di didimio. Queste soluzioni, dopo esser state agitate con carbonato di magnesio per toglier loro la reazione acida, vennero titolate precipitandole con acido ossalico e calcinando gli ossalati per avere gli ossidi e ridotte poi a una concentrazione tale da contenere, in 100 cm.³ di liquido, 3 gr. di sesquiossidi.

In ogni esperienza, 100 cm³ di queste soluzioni venivano dibattuti per 10 ore, in apposito apparecchio agitatore e poscia su una porzione del liquido filtrato fatta la determinazione del sesquiossido ancora sciolto. Ecco i risultati ottenuti:

Titolo della soluzione espresso in sesquiossido p. %	Esperienze con nitrati di		
	La	Di	Ce. ^{III}
prima del trattamento con pelle	3	3	3
Id. Id. dopo agitazione con 4 gr. di pelle	2,815	2,78	2,80
Sesquiossido fissato	9,185	0,22	0,20
" " per cento	6,140	7,33	6,66
" " da 100 di pelle	4,620	5,25	5,00

Si vede dunque che la pelle in polvere decompone o idrolizza rapidamente le soluzioni dei sali di terre rare e ne fissa gli ossidi idrati o, per lo meno, provoca su di essa la deposizione di sali basici in proporzione rilevante: in altre parole, come prevedevo, la pelle rispetto alle soluzioni dei sali cerosi, di lantanio e didimio si comporta come con quelle dei sali di cromo e di alluminio.

Noto incidentalmente che questa analogia sta ancora una volta a confermare la trivalenza degli elementi delle terre nobili.

Alle prime esperienze con polvere di pelle feci seguire tosto altre impiegando larghi frammenti di pelle di vitello o di bue depilate coi metodi consueti e pronte per la concia. Dopo immersione per 24 a 36 ore in soluzioni neutre o leggermente basiche di nitrati di lantanio, didimio, cerio, sia puri come misti, contenenti non più del 3% di sesquiossidi, la pelle veniva trasformata in cuoio di color bianco che già senza ulteriore lavorazione meccanica o trattamento con grassi appariva assai pieghevole e morbido. Riconobbi inoltre che i migliori risultati si ottenevano aggiungendo alle soluzioni di nitrati delle terre nobili, del salmarino in proporzione del 2 al 3%. Anche nella concia in bianco, fatta cioè con l'allume, l'aggiunta del cloruro sodico è indispensabile; si direbbe quindi che anche per le terre nobili la presenza di sal comune facilita l'idrolisi.

Adunque, benchè gl'idrati di questi elementi trivalenti lantanio, didimio e cerio siano più basici dell'allumina ed i loro sali abbiano minor tendenza all'idrolisi, risulta provato tuttavia che in condizioni opportune, sotto l'azione decomponente e idrolizzante della pelle, essi posson deporre sulle fibre del *corion* o *derma* idrati o sali basici per formare, con la materia fibrosa della pelle, il cuoio.

Trovai nuova conferma ai concetti ora enunciati nelle esperienze successivamente eseguite con gli elementi tetravalenti delle terre nobili. Fra questi ho preso in esame sali del cerio tetravalente, del torio e dello zirconio.

Debbo ricordare per incidenza che nel 1903, P. D. Zacharias ⁽¹⁾ propose di conciare con sali stannici e sul loro impiego brevettò un procedimento che non so se abbia avuto applicazione pratica.

Tanto il cerio tetravalente, come il torio e lo zirconio, danno tutti sali molto idrolizzabili: questi anzi in soluzione stechiometricamente neutra sono forse, analogamente ai sali stannici, quasi completamente idrolizzati. Nel caso speciale del cerio recenti ricerche di R. Jos. Meyer e R. Jacoby ⁽²⁾ dimostrano che il nitrato cerico s'idrolizza facilmente anche a temperatura ordinaria, e l'idrolisi progredisce rapidamente con il crescere della temperatura, come lo provano l'aumento nella conducibilità elettrica e l'attenuazione del colore della soluzione.

Per sperimentare con i sali cerici impiegai il nitrato cerico ammonico che è molto solubile: per lo zirconio e per il torio impiegai i nitrati. Le esperienze con polvere di pelle furono eseguite col modo già descritto. Misi cioè a reagire in adatti palloncini 4 gr. di pelle in polvere con 100 cm.³ delle soluzioni dei nitrati rese neutre con carbonato di magnesia e contenenti ciascuna 3 gr. di ossidi. I palloncini venivano agitati in apposito apparecchio di rotazione per 8 ore circa. Su una porzione aliquota dei liquidi filtrati veniva fatta la determinazione degli ossidi col solito metodo. Ecco i risultati ottenuti.

Titolo della soluzione espresso in ossido per	Esperienze con:		
	nitrato cerico ammonico	nitrato di torio	nitrato di zirconio
cento prima del trattamento con pelle .	3	3	3
Id. id. dopo agitazione con 4 gr. di pelle .	2,45	2,75	2,69
Ossido fissato	0,55	0,25	0,31
" " per cento	18,30	8,30	13,60
" " da 100 pelle	13,70	6,25	7,77

Oltre ciò provai a preparare del cuoio da frammenti di pelle anche con queste soluzioni di sali tetravalenti e vi riuscii con risultati soddisfacenti lasciandoveli immersi per 12 a 24 ore. Il nitrato cerico ammonico ed il solfato cerico forniscono cuoi di color giallo-chiaro assai resistenti all'azione dell'acqua. Il nitrato di torio e di zirconio danno invece cuoi bianchissimi e molto morbidi e pieghevoli. La proporzione di ceneri lasciate da questi cuoi così preparati risultò essere in taluni casi 6,15 in altri 6,73, 6,5, 6,4%; siccome la pelle naturale prima della concia aveva 2,5% di materia minerale, se ne deduce che la proporzione di ossidi delle terre nobili fissate è circa del 4%.

Nella concia coi sali cerici non si può far uso di cloruro sodico perchè si avrebbe svolgimento di cloro che intacca la fibra.

⁽¹⁾ D. R. P. 144093 (1903).

⁽²⁾ Zeit. f. anorg. Vol. XXVI, pag. 365.

Fra la pelle, sia in polvere come in pezzi, e il sale cerico avviene però, oltre alla precipitazione sulle fibre degli idrati o sali basici cerici, anche un'altra reazione; si può accertare cioè che una parte del sale cerico viene ridotto. Avendo agitato 1 gr. di pelle in polvere con soluzioni di nitrato cerico ammonico determinai iodometricamente il titolo in ossigeno attivo (o in sale cerico) della soluzione prima e dopo l'esperienza ed osservai che circa $\frac{1}{3}$ dell'ossigeno attivo scompariva sotto l'azione riducente della pelle.

Questo fatto ha importanza tecnica e caratterizza la concia coi sali cerici, differenziandola da quella ottenuta cogli altri sali delle terre rare. Di fatto Fahrion (1) afferma che per ottenere un cuoio stabile e di buona qualità è anche necessario che la pelle assorba una certa quantità di ossigeno. Questo sarebbe fornito dall'aria nella concia tannica, dall'aria e da fenomeni di autossidazione nella concia grassa, dai sali ferrici e soprattutto dal bicromato nel metodo di concia al cromo con due bagni, giacchè detti sali sono tutti capaci di cedere ossigeno alle materie riducenti. Coi sali di alluminio la cosa non si comprende perchè non si conoscono sali di Al al minimo. Questa circostanza spiegherebbe, secondo Fahrion, perchè il cuoio conciato con l'allume, a differenza di quello al cromo non resista neppure all'azione dell'acqua fredda. Ora ho io pure riconosciuto che il cuoio conciato coi sali cerici è assai più resistente all'azione dell'acqua di quello conciato con le altre terre rare.

Si presenta ora la questione se queste mie ricerche possono sperare di ricevere applicazioni pratiche industriali o se saran destinate a rimanere nel campo teorico come contributo alla conoscenza del meccanismo della concia e dell'ufficio esercitato in essa dalle materie minerali.

Ora a prima vista si scorge che l'applicazione industriale di questi nuovi materiali concianti potrà esser possibile intanto unicamente pei sali di cerio, giacchè il torio ha già estesissima applicazione industriale nell'illuminazione ad incandescenza la quale ne richiede quantità sempre maggiori e quindi non ve n'ha sovrapproduzione. Quanto allo zirconio, il suo ossido è ancor sempre una terra preziosa non essendo, come il cerio, un rifiuto dell'industria delle reticelle.

Il cerio invece è l'elemento più diffuso di tutte le terre nobili e, in conseguenza della grande estensione ed importanza acquistata dall'industria delle reticelle Auer, si ha annualmente una considerevole sopra produzione di sali di cerio greggi pei quali fin'ora non si è trovato un impiego industriale retributivo. Basta pensare che soltanto in Germania si lavorano annualmente 25000 quintali di sabbie monazitiche contenenti circa il 50 % di ossidi cerici. Tutto questo cerio (unito a quantità variabili di lantanio, didimio ecc.) vien messo in commercio sotto la forma di ossalati misti e

(1) l. c.

col nome di ossalato di cerio greggio, ad un prezzo relativamente molto basso.

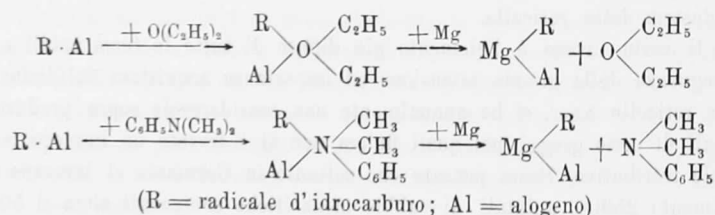
Ho voluto sperimentare con questo materiale di basso costo. All'uopo l'ossalato di cerio greggio venne calcinato per trasformare il cerio trivalente in tetravalente e gli ossidi risultanti vennero trasformati opportunamente in solfati.

La soluzione acquosa rosso ranciata dei solfati così ottenuta, mostra un potere conciante fortissimo in relazione col suo contenuto in cerio cerico. Bastano delle concentrazioni del 3% in ossido cerico per ottenere in poche ore una concia stabile e completa.

Adunque, anche sotto il punto di vista dell'applicazione pratica e industriale, le esperienze descritte in questa Nota meritano di esser prese in considerazione, giacchè l'utilizzazione dei secondi prodotti dell'industria delle reticelle a incandescenza è ancora uno dei problemi non risolti della chimica tecnologica inorganica.

Chimica. — *Nuovo metodo d'introduzione dei radicali alchilici o arilici nelle basi piridiche e chinoleiche e sulla costituzione dei composti organo-magnesiaci misti* (1). Nota preliminare di BERNARDO ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel 1904 mentre io (2) e poco tempo appresso Fr. e L. Sachs (3) descrivevamo dei prodotti d'addizione che i composti organo-magnesiaci misti danno con le basi piridiche e chinoleiche, di cui ho interpretato la natura nella Memoria precedente, W. Tschelinzeff (4) avendo trovato che bastano tracce di etere per determinare la formazione dei composti di Grignard in solventi neutri diversi, dimostrava che la medesima reazione catalitica possono esercitare le aniline bialchilate, e specialmente la dimetilanilina, ed interpretava questa analogia di comportamento con le trasformazioni analoghe:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

(2) Atti R. Acc. Lincei (5), 13, II, 100; Gazz. chim. it. 34, II, 420.

(3) Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 3088.

(4) Berichte 37, 4534 (1904).