

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Infine non va trascurata l'azione che su questo colloide di ferro formato per idrolisi nelle acque dei Bagni di Lucca avrebbero gli elettroliti esistenti nell'acqua stessa ed anche — ce lo dimostra l'esame chimico fisico delle ocre stesse — i colloidi negativi di arsenico e silicio; gli altri colloidi metallici che sono stati trovati in seno alle acque minerali (¹); ma più ancora le sostanze radioattive, contenute nelle sorgenti (²), per le radiazioni che esse emettono (³), tutti quanti associati, come ultimo fatto, al ferro per fenomeni di assorbimento e adsorbimento determinati da stati colloidali.

Concludendo, le « ocre rosse » dei Bagni di Lucca avrebbero origine in seguito ad un processo idrolitico dei sali di ferro disciolti nelle acque. In questo processo si passerebbe per uno stato colloidale dell'idrato di ferro il quale verrebbe precipitato sia dai microrganismi contenuti nelle acque, sia ancora dai diversi elettroliti come pure dalle sostanze radioattive.

Allo scopo di portare un maggior contributo sulle cognizioni che oggi abbiamo intorno a questi fanghi così interessanti, ho ora intrapreso degli studi sui materiali posti in vicinanza delle sorgenti e nella regione in cui quelle scaturiscono.

Chimica. — *Sul perossido di mercurio* (⁴). Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per spiegare la scomposizione catalitica dell'acqua ossigenata per opera di diverse sostanze, si ammette che a spese dell'acqua ossigenata avvenga la formazione di ossidi superiori instabili, i quali tosto si scindono rigenerando il corpo attivo con sviluppo di ossigeno. A questa classe di fenomeni si ricollegano le cosiddette reazioni di riduzione operata dall'acqua ossigenata, dove pure si ammette che in principio si abbia una vera e propria ossidazione o in certi casi anche addizione di acqua ossigenata, ma che i prodotti superiori che si formano, si scindano tosto in sostanze diverse a seconda delle condizioni in cui l'esperienza viene eseguita. È perciò interessante poter stabilire dal punto di vista chimico l'esattezza di tali supposizioni con l'isolare e studiare i perossidi che si suppongono formarsi. In diversi casi il problema è stato risolto.

(¹) Garrigon F., Comp. rend. 1904.

(²) L'acqua del Doccione da me esaminata in un apparecchio Engler e Sicreking, adoperando un elettroscopio Exner, mostra una dispersione di 80 Volta all'ora.

(³) Henry e Mayer, Comp. rend. 1904.

(⁴) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.

Il mercurio agisce per catalisi sull'acqua ossigenata ed il suo ossido HgO si riduce con essa passando a seconda delle condizioni a Hg_2O oppure a mercurio metallico. Questi fenomeni catalitici hanno trovata la loro spiegazione chimica nel perossido di mercurio preparato recentemente dal sig. Antropoff (1) nell'Istituto chimico diretto dal prof. Bredig di Heidelberg. Il Bredig (2) aveva già osservato nei suoi studi sopra la catalisi dell'acqua ossigenata per mezzo del mercurio che se si versa alla temperatura ordinaria su del mercurio dell'acqua ossigenata al 10-11 %, la superficie del mercurio si ricopre tosto di un velo di color giallo-rosso intenso e successivamente principia la catalisi dell'acqua ossigenata con sviluppo di ossigeno; catalisi che violenta per qualche minuto improvvisamente si arresta per ricominciare dopo qualche secondo con ripetizione periodica del fenomeno e conseguente sparizione e riapparizione della sostanza superficiale giallo-rossa. I tentativi per isolare questa sostanza non essendo riusciti per la sua instabilità, Antropoff ha sostituito il mercurio metallico con il suo ossido HgO , riuscendo dopo un lungo contatto a isolare il perossido di mercurio HgO_2 . Poichè tracce di alcali determinano una veloce scomposizione del perossido mentre questa è impedita dalla presenza di tracce di H^+ — ioni, Antropoff opera nel seguente modo: L'ossido di mercurio rosso ottenuto per via secca dal nitrato, e che contiene tracce di acido in forma di nitrato basico, viene fatto reagire a bassa temperatura con acqua ossigenata al 30 %. Si ottiene così dall'ossido rosso una sostanza rosso-bruna che analizzata corrisponde alla formula HgO_2 , e possiede tutti i caratteri dei perossidi.

Io ho ripetuto le esperienze ponendomi nelle condizioni stesse di Antropoff e non posso che confermare pienamente le ricerche di detto autore.

La temperatura migliore di reazione è compresa fra 0° e -5° ; in tali condizioni l'ossido rosso di mercurio posto in contatto con una forte quantità di acqua ossigenata al 30 % si trasforma lentamente dapprima in una sostanza rosso-viva che poscia diventa rosso-bruna. Il contatto può essere prolungato per diverse ore senza che si osservi la minima scomposizione. Il perossido formatosi io lo filtrai attraverso carta ed alla pompa, poscia lo lavai con poco alcool e poi con etere anidro fino ad asportare l'acqua ossigenata in eccesso.

Il procedimento analitico da me seguito consiste nel prendere una porzione non pesata del precipitato e gettarlo in una soluzione di ioduro potassico acido per acido solforico. Il perossido si scioglie lentamente con messa in libertà dello iodio. Dopo circa un'ora si porta la soluzione a volume noto, e su di una aliquota si titola lo iodio con l'iposolfito sodico, mentre nel rimanente del liquido si determina il mercurio sotto forma di solfuro HgS .

(1) Zeitschrift für Elektrochemie, 12, 585 (1906).

(2) Bredig und Weinmayr, Eine periodische Kontaktkatalyse. Z. phys. Chemie, 42, 601 (1903).

ESPERIENZA 1^a. — Il contatto dell'ossido mercurico con l'acqua ossigenata è stato della durata di circa 15 minuti.

HgS pesato gr. 0,9315 corrispondente a gr. 0,8672 di HgO.

O (attivo) gr. 0,0109.

Rapporto fra mercurio e ossigeno totale = 1 : 1,169.

ESPERIENZA 2^a. — Il contatto con l'acqua ossigenata è durato circa tre ore.

HgS pesato gr. 0,7222 corrispondente a gr. 0,6724 di HgO.

Ossigeno attivo gr. 0,0498.

Rapporto fra mercurio e ossigeno totale = 1 : 2,00.

In seguito io ho cercato se fosse possibile la formazione di questo perossido in modo diverso, e precisamente se si potesse ottenere per precipitazione dei sali mercurici messi in presenza di acqua ossigenata: le esperienze istituite a tale scopo ebbero risultato positivo.

Io aveva già da tempo osservato che se si mescola alla temperatura ordinaria una soluzione acquosa concentrata di cloruro mercurico con una certa quantità di acqua ossigenata al 30 % e si aggiunge di poi una soluzione di idrato potassico o sodico in eccesso, si forma un precipitato rosso-vivo che immediatamente si scompone passando al giallo e finalmente con sviluppo fortissimo di calore e ossigeno si ottiene del mercurio metallico. In queste condizioni il precipitato primitivo rosso si scompone perchè evidentemente vi concorrono l'eccesso dell'alcali e l'elevata temperatura. Se invece si impiegano soluzioni alcooliche di idrato alcalino e cloruro mercurico, è sufficiente operare alla temperatura di 0° perchè il precipitato rosso possieda una sufficiente stabilità e si possa raccogliere su filtro e lavarlo fino a eliminazione completa dell'acqua ossigenata in eccesso.

Vedremo che il precipitato rosso è costituito dal perossido di mercurio.

Per prepararlo si opera nel seguente modo: in una bevutina a collo stretto si pongono cem. 5 di soluzione alcoolica di cloruro mercurico (gr. 32 di HgCl₂ in cem. 100 di soluzione) si aggiungono cem. 10 di acqua ossigenata al 30 %, poi con un po' di alcool si ridiscioglie il precipitato di cloruro mercurico formatosi e si raffredda tutta la soluzione a 0°. Dopo poco tempo si aggiunge la quantità teorica di soluzione alcoolica di idrato potassico perchè precipiti HgO e si agita. Il precipitato al primo istante giallo diventa tosto di un bel colore rosso-vivo. Non si avverte che un lentissimo sviluppo di gas anche quando si mantenga il precipitato in contatto al liquido per diverso tempo alla temperatura ambiente.

Per raccogliarlo si filtra alla pompa attraverso carta e lo si lava fino a eliminazione dell'acqua ossigenata in eccesso. Il miglior liquido di lavaggio è l'etere anidro raffreddato a 0°. L'alcool si presta assai meno, poichè il

precipitato dapprima rosso-vivo diventa coi successivi lavaggi giallo-scuro con evidente ossidazione dell'alcool senza sviluppo di ossigeno.

Le esperienze 1^a e 2^a si riferiscono a precipitati lavati con l'alcool, le altre a precipitati lavati con l'etere. L'analisi venne eseguita nel modo detto sopra.

ESPERIENZA 1^a. — HgS pesato gr. 0,5375 corrispondente a gr. 0,5004 di HgO

Ossigeno attivo gr. 0,0062.

Rapporto fra mercurio e ossigeno totale = 1 : 1,167.

ESPERIENZA 2^a. — HgS = gr. 0,4155 ; HgO = gr. 0,3868.

Ossigeno attivo gr. 0,01556.

$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 1,544.$

ESPERIENZA 3^a. — HgS = gr. 0,4885 ; HgO = gr. 0,4548

Ossigeno attivo gr. 0,0257.

$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 1,762.$

ESPERIENZA 4^a. — HgS = gr. 0,9880 ; HgO = gr. 0,9198.

Ossigeno attivo gr. 0,054.

$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 1,793.$

ESPERIENZA 5^a. — HgS = gr. 0,4607 ; HgO = gr. 0,4289.

Ossigeno attivo gr. 0,0326.

$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 2,02.$

Le analisi dimostrano che qualora si riesca a impedire completamente la scomposizione, il rapporto mercurio : ossigeno è di 1 : 2 corrispondente alla formola HgO₂.

Il perossido di mercurio così ottenuto è una sostanza apparentemente amorfa di color rosso-mattone. Con l'acqua si scompone lentamente con formazione di acqua ossigenata, ossido di mercurio giallo e sviluppo di ossigeno.

Con gli acidi si scioglie formando sali mercurici e acqua ossigenata. Con l'acido cloridrico sviluppa cloro. Libera lo iodio dal ioduro di potassio e decolora la soluzione di permanganato potassico. Esso si comporta perciò come un vero perossido.

Il perossido HgO₂ preparato col metodo di Antropoff è anche allo stato asciutto abbastanza stabile, ottenuto per precipitazione invece si scompone assai rapidamente passando ad ossido mercurico. Preparato col metodo di Antropoff non dimostra possedere acqua di costituzione. Non risolubile rimane il problema nel caso che sia ottenuto per precipitazione: è però probabile, visto il modo di formazione, che anche in questo caso non contenga acqua.

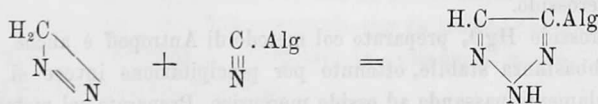
Il comportamento del perossido di mercurio rispetto a quelli di magnesio, zinco e cadmio è in relazione colla disposizione degli elementi nel sistema periodico. La stabilità assai limitata del perossido di mercurio è in relazione col carattere debolmente positivo dell'elemento.

I perossidi si formano coi seguenti metodi: lenta combustione (autossidazione) alla temperatura ordinaria; azione dell'ossigeno a temperatura elevata; azione dell'ozono; e soprattutto azione dell'acqua ossigenata. Si può ritenere sufficientemente provato che il perossido di mercurio si possa ottenere anche per azione dell'ozono sul mercurio metallico, come risulta dalle recenti esperienze di Manchot e W. Kampschulte (1). Questi autori studiando il comportamento dell'ozono sul mercurio a diverse temperature hanno osservato sulla superficie del metallo a 238° un fuggevole straterello di una sostanza giallo-bruna. Verosimilmente si tratta della formazione di perossido di mercurio, che sebbene sia instabilissimo tuttavia può formarsi anche ad elevata temperatura, come diversi altri esempi lo dimostrano.

Infine faccio osservare come il nuovo nome di « perossidati » introdotto da Bredig (2) per differenziare i perossidi ottenuti per azione dell'acqua ossigenata, dai perossidi MnO_2 , PbO_2 , non sia, a parer mio, necessaria. I nomi di antozonidi, di olossidi, di molossidi, di perossidati, vogliono tutti significare la stessa classe di corpi, quelli che con Mendelejef si chiamano perossidi ed hanno metodi di formazione e comportamento chimico ben distinte dagli ossidi superiori del piombo e del manganese.

Chimica. — *Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. III. Composti alogenati* (3). Nota di A. TAMBURELLO ed A. MILAZZO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Al pari del cianogeno gassoso i suoi derivati alogenati reagiscono abbastanza vivacemente coi diazo-idrocarburi grassi, in soluzione eterea alquanto concentrata, fornendo prodotti di reazione che per la loro genesi corrispondono perfettamente ai due tipi di nitrili di cui fu parola nelle Note precedenti. Avviene cioè in primo luogo un'addizione del derivato alogenato con il diazo-idrocarburo, molecola per molecola, secondo lo schema



(1) Berichte, 40, 2891 (1907).

(2) Loco citato.

(3) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo.