

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Osservazioni ad una Nota « Sulla natura del ioduro d'amido ».* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

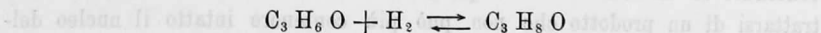
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sugli equilibri d'idrogenazione.* Nota di M. PADOA e U. FABRIS, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

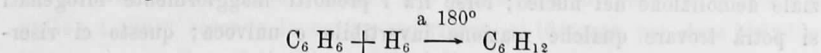
Poi che l'applicazione del metodo di idrogenazione catalitica di Sabatier e Senderens ha portato a tanti notevoli risultati, è naturale sorga il desiderio di fare di questo processo uno studio chimico-fisico; e ciò è tanto più necessario in quanto che la questione non è solo interessante per se stessa, ma perchè si ricollega a tutto il campo di ricerca sulle azioni catalitiche.

Già W. Ostwald, al Congresso chimico del 1906 a Roma, ebbe a far notare l'opportunità dello studio teoretico delle idrogenazioni catalitiche; il primo di noi interpellò a questo proposito l'illustre prof. Sabatier, il quale gentilmente consentì a che la ricerca venisse da noi intrapresa. Il problema è difficile; e forse i risultati che otterremo saranno assai modesti; comunque sia, ci lusinghiamo che la fatica non sarà tutta sprecata.

Ciò che più colpisce nel processo d'idrogenazione catalitica è la invertibilità delle reazioni. Quando i metalli catalizzatori non provochino alterazioni profonde nelle molecole delle sostanze sottoposte all'idrogenazione; quando si ottengano cioè delle semplici idrogenazioni, come il passaggio da benzolo a cicloesano, è possibile realizzare il processo inverso di disidrogenazione o ossidazione che voglia dirsi: è tutta questione di temperatura. A temperature basse, a 200° a 150° e anche meno, la tendenza generale è a fissare idrogeno; elevando la temperatura, si può avere l'eliminazione dell'idrogeno prima fissato. Così l'acetone si idrogena lentamente ad alcool isopropilico per mezzo del rame ridotto al disotto di 200°⁽¹⁾; a 400° ha luogo il processo inverso. Si ha dunque una specie di equilibrio⁽²⁾:



Senonchè molto spesso intervengono delle reazioni secondarie; così avviene per l'acetone se al rame si sostituisce il nickel. Il benzolo si può completamente idrogenare a cicloesano:



(¹) Sabatier e Senderens, *Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation* ecc., pag. 146.

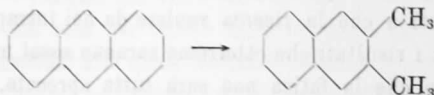
(²) Questo caso fu studiato da Ipatiew (vedi ad es. *Centralblatt* 1907, II, 2035) variando la pressione e impiegando come catalizzatori ferro e nickel.

Ma la reazione inversa non è univoca; a 300° il cicloesano dà sul nickel benzolo e metano (1):



Il presentarsi di queste reazioni secondarie complica singolarmente lo studio dei fenomeni. Perciò noi abbiamo pensato di studiare vari di questi, che si potrebbero chiamare *equilibri d'idrogenazione*, per vedere se proprio tutte le reazioni sono invertibili e per ricercare se fra queste ultime (impiegando come catalizzatore il nickel), se ne trovasse qualcuna che andasse quantitativamente in ambedue i sensi. Ed ora qui esponiamo i primi risultati di queste ricerche.

1. Anzitutto, come annunciammo in una Nota precedente, prendemmo a studiare l'antracene; ci mosse a questa prima ricerca il risultato avuto nella idrogenazione dell'acridina (2), la quale passa a dimetilchinolina. Tale fatto, che implica la rottura di un anello omociclico, ci fece pensare che anche l'antracene si sarebbe comportato ugualmente, per dare una naftalina sostituita, ad esempio così:



L'antracene fu già idrogenato col metodo catalitico da Godchet (3), il quale ne ottenne, operando a 250°, un tetraidruo e a temperature più basse prodotti più idrogenati. Noi facemmo le nostre esperienze mantenendo la temperatura ad un grado più elevato, cioè fra 300 e 330°. Così operando, in luogo del solo tetraidruo, che è solido, si forma una miscela di questo corpo e di una piccola quantità di prodotto oleoso che emana un odore penetrante di naftalina. Separate le due sostanze per filtrazione, potemmo ottenere un picrato fondente, dopo parecchie cristallizzazioni, a 146°. L'analisi non ci diede risultati soddisfacenti; la purificazione del prodotto, che si può ottenere in quantità assai esigua, presenta notevoli difficoltà; tuttavia il contenuto in carbonio e la temperatura elevata di formazione dimostrano trattarsi di un prodotto che non può più contenere intatto il nucleo dell'antracene. Ritorneremo forse su queste esperienze per tentare di ricavare un prodotto puro. In ogni caso è facile vedere che nell'idrogenazione dell'antracene non si può trovare un caso di equilibrio, avendosi una parziale demolizione del nucleo; forse fra i prodotti maggiormente idrogenati si potrà trovare qualche reazione invertibile e univoca; questo ci riserbiamo di studiare in seguito.

(1) Sabatier e Senderens, l. c., pag. 139.

(2) M. Padoa ed U. Fabris. Questi Rendiconti 1906, I, 921.

(3) Godchet, Comptes rendus, CXXXIX, 1904, 604.

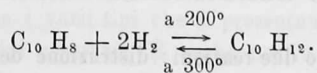
2. La naftalina dimostrò una resistenza assoluta all'azione distruttrice del nickel purchè non si oltrepassino i 300°. Fatta passare a 300° sul nickel in corrente d'idrogeno, si mantenne affatto inalterata; questo fatto ci fece sperare di poter realizzare un equilibrio d'idrogenazione senza reazioni secondarie. Infatti è noto che la naftalina si idrogena a 200° passando a tetraidronaftalina (1). Era dunque da pensare che quest'ultimo prodotto, eliminando idrogeno verso i 300°, sarebbe passato quantitativamente a naftalina. Questo infatti avviene: noi preparammo una certa quantità di tetraidronaftalina; poi la facemmo passare sul nickel a 300°, dopo aver riempito il tubo con idrogeno. Si svolse abbondantemente un gas che raccogliemmo, mentre all'uscita del tubo si condensava naftalina. L'analisi del gas diede i seguenti risultati:

Gas analizzato ccm. 14,8
Dopo trattamento con bromo e potassa: ccm. 14,8.
Addizionato con ccm. 17,0 di ossigeno e fatto esplodere si ridusse a ccm. 10,1.
Dopo trattamento con potassa rimase a ccm. 10,1.
Come si vede, il gas non conteneva nè benzolo od omologhi, nè idrocarburi.

Un'altra esperienza fatta a temperatura più elevata (circa 350°) ci fornì un gas di cui ecco l'analisi:

Gas analizzato ccm. 20,0.
Dopo trattamento con bronzo e potassa: ccm. 19,9.
Addizionato con ccm. 20,4 di ossigeno e fatto esplodere si ridusse a ccm. 10,6.
Dopo trattamento con potassa divenne ccm. 10,5.

Anche qui dunque si ha idrogeno esclusivamente o quasi: le quantità di idrocarburi cui accennerebbe l'analisi sarebbero così minime da rientrare negli errori d'esperienza. Siamo dunque in presenza di una reazione invertibile, univoca.



3. Questo risultato poteva far pensare che anche altri idrocarburi polinucleari potessero fornire analoghi esempi. Senonchè, come si vedrà, il comportamento di questi idrocarburi è assai vario.

L'indene fatto passare a 300° sul nickel con idrogeno non si altera per nulla; a 200°, secondo le nostre esperienze, si idrogena per dare idrindene. Riconoscemmo il prodotto liberandolo dall'indene passato inalterato per mezzo dell'acido solforico (2) e distillandolo dopo averlo trattato con carbonato

(1) Sabatier e Senderens, l. c., pag. 74.

(2) Krämer e Spilker, Berichte, XXIII, 3281.

sodico anidro; bolliva costantemente a 175° (1). Ma subito ci accorgemmo che la reazione non procedeva in un solo senso, poichè rimanevano, dopo la distillazione dell'idrindene, piccole quantità di prodotti a punto di ebullizione assai elevato: probabilmente prodotti di condensazione, che non abbiamo ulteriormente studiati.

Ciò posto, facemmo passare l'idrindene a 300°: osservammo un lento sviluppo gassoso; il gas raccolto diede i seguenti risultati all'analisi:

Gas analizzato ccm. 20,00.

Dopo trattamento con bromo e con potassa ccm. 19,6.

Addizionato con ccm. 16,8 di ossigeno e fatto esplodere si ridusse a ccm. 17,0.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a ccm. 15,4.

Si trattava dunque di idrogeno misto a idrocarburi gassosi. Il liquido uscito dal tubo era ancora in gran parte idrindene, ma conteneva una piccola quantità di indene. Il processo che ha luogo consiste dunque in due reazioni: disidrogenazione dell'idrindene e distruzione di una piccola parte di esso.

4. Assai interessante è il comportamento dell'acenaftene e del deidroacenaftene. L'acenaftene, come è noto (2), si idrogena a 200° per dare tetraidroacenaftene.

Noi preparammo una certa quantità di questo idrocarburo; facendolo passare a 300° sul nickel ottenemmo un abbondante sviluppo gassoso. Analisi del gas:

Gas analizzato ccm. 20,8.

Dopo trattamento con bromo e potassa ccm. 20,2.

Addizionato con ccm. 41,6 di ossigeno e fatto esplodere si ridusse a ccm. 32,2.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a ccm. 25,0.

Si tratta dunque di una miscela di idrogeno e di idrocarburi gassosi, questi ultimi in quantità notevole. Il prodotto condensato all'estremità del tubo era in buona parte tetraidroacenaftene inalterato; inoltre vi riscontrammo l'acenaftene.

Anche qui si hanno due reazioni: distruzione dell'idrocarburo e disidrogenazione del tetraidroacenaftene.

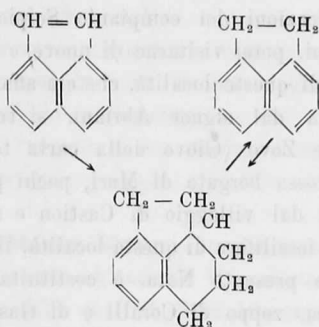
Ora bisogna ricordare che l'acenaftene può eliminare ancora idrogeno per dare del deidroacenaftene: basta farne passare i vapori sull'ossido di piombo riscaldato al rosso scuro; questa medesima reazione si poteva attendere che venisse provocata anche dal nickel suddiviso: senonchè abbiamo verificato con varie esperienze eseguite a temperature varianti da 300° a 500°, che la reazione non va, neppure per tracce.

(1) L'idrindene venne già ridotto cataliticamente a ottoidroindene da Eykman (Chemisch Wechbled, I, 7).

(2) Sabatier e Senderens, l. c., pag. 75.

Dato questo risultato, era interessante vedere il comportamento del deidroacenaftene all'idrogenazione. Preparammo del deidroacenaftene nel modo già detto; idrogenandolo a 250° ottenemmo un liquido che non tardammo a riconoscere per tetraidroacenaftene; lo identificammo preparando i picrati del tetraidroderivato proveniente dall'acenaftene e del prodotto di idrogenazione del deidroacenaftene; avevano il medesimo aspetto cristallino e il medesimo colore aranciato, fondevano rispettivamente a 152°-53° e a 150°-51°. I prodotti di addizione con cloruro di picrile, pure da noi preparati, e ambedue di colore giallo chiaro, fondevano, il primo a 80°-81° ed il secondo a 82°-83°.

Le varie reazioni di idrogenazione e disidrogenazione dell'acenaftene e del deidroacenaftene si possono rappresentare così:



È questo dunque un processo complessivamente non reversibile; per quanto ci consta un tale andamento non era ancora stato osservato in questo genere di reazioni.

Noi siamo ora occupati a studiare dal medesimo punto di vista altri idrocarburi, per vedere, prima di procedere ad un esame più approfondito delle reazioni, quali sono i vari tipi che si presentano e quali altri esempi si possano trovare dei tipi osservati. È anche nostra intenzione di studiare se e come proceda la eliminazione dell'idrogeno da quegli idrocarburi che possono essere idrogenati gradualmente col metodo catalitico.