

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Reazioni catalitiche ed equilibri fotochimici*. Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KÖRNER (1).

Data la incertezza che regna tuttora sulla interpretazione della maggior parte dei cosiddetti fenomeni catalitici e la controversia che ancor oggi si agita sulla essenza di tali reazioni, tra le due teorie, quella fisica, che li fa dipendere da una specie di radiazione emessa dal catalizzatore, e quella chimica, che ammette la formazione di prodotti intermedi a durata effimera, ho creduto interessante di iniziare una serie di ricerche per tentar di assodare: se sia assolutamente necessario il contatto immediato della sostanza da catalizzare col catalizzatore, o se l'azione di questo possa manifestarsi anche a distanza.

Le ricerche da me iniziate su questo argomento si possono dividere in due serie: dapprima ho sperimentato l'azione di un catalizzatore inorganico (nero di platino) sulla miscela tonante idrogeno-ossigeno a traverso una parete che tenesse separato il metallo dal miscuglio gasoso. La parete era costituita in un caso da membrane di materiale organico (gelatina, collodio), che veniva stesa in doppio strato su uno strato di nero di platino sorretto da un adatto supporto, nell'altro da una lastrina di vetro di minimo spessore, quale la si può ottenere soffiando il vetro rammollito alla fiamma, fino a lacerazione (nel qual caso si ottengono pellicole iridescenti, il cui spessore è dell'ordine delle lunghezze d'onda luminosa). La prova fu fatta in eudiometro, contenente il gas tonante, prodotto elettrolisando una soluzione acida diluita.

Risultato:

a) a traverso la membrana di gelatina, o di collodio, si manifesta l'azione del catalizzatore e la combinazione si compie lentamente, ma in modo perfettamente misurabile (questo metodo sperimentale si presta per lo studio diretto della cinetica della reazione);

b) a traverso la laminetta di vetro non si manifesta nessuna azione sensibile.

Le membrane di vetro, anche sottilissime, sono dunque impermeabili all'attività catalitica del platino suddiviso; sono permeabili invece le membrane organiche adoperate; ma dal modo come decorre la reazione in quel caso, appare verosimile che la combinazione sia preceduta e subordinata al fenomeno di diffusione del gas a traverso la pellicola, il che determinerebbe il contatto diretto tra metallo e miscela gasosa.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

Questa ipotesi è altresì appoggiata dal fatto che la diminuzione del volume gascoso nell'unità di tempo, anche se varia la pressione, la quantità catalizzata è, cioè, proporzionale alla concentrazione del gas; questa catalisi adunque pare si sottragga alla legge di azione di massa, che in realtà passa in seconda linea, per obbedire alla legge di Henry che riguarda gli assorbimenti dei gas da parte di fasi omogenee (in questo caso il platino), come è stato sostenuto da Bodenstein e da Ernst, (1), che sperimentarono la stessa catalisi con lamine di platino e con soluzione colloidale dello stesso metallo. Ad illustrare questo fatto riporto qui le cifre che rappresentano l'assorbimento e scomparsa del gas nel tubo eudiometrico misurate in centimetri, incominciando a contare a tubo pieno (pressione normale 76 cm.) per poter giudicare più comodamente l'andamento della reazione, di centimetro in centimetro, man mano che la colonna di mercurio sale diminuendo così la pressione del gas:

cm. 76	secondi 0	cm. 62	secondi 11,5
75	12	61	11,5
74	12	60	12,5
73	11,5	59	11,5
72	12,5	58	12
71	11,5	57	11,5
70	12	56	11,5
69	12	55	12,5
68	11,5	54	11,5
67	11,5	53	12,5
66	11,5	52	12
65	11	51	11,5
64	12	50	11,5
63	11	49	11,5

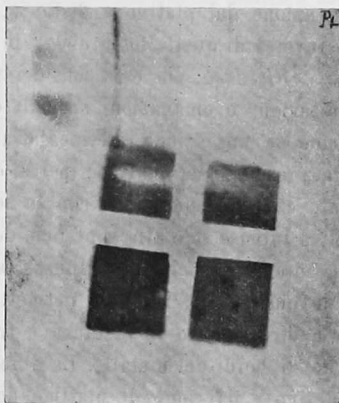
l'intervallo è sufficiente per giudicare l'andamento della reazione.

In una seconda serie di esperienze, cercai di eliminare ogni diaframma, per stabilire se, ed in quali casi un catalizzatore ed un sistema in condizioni di metastabilità, separati spazialmente tra loro, possano manifestare qualche reazione. Mi valse ancora del platino come catalizzatore, e come miscela reagente scelsi il delicatissimo sistema fotografico del bromuro d'argento in sospensione di gelatina (pellicole fotografiche). All'uopo sovrapposi alla gelatina sensibile delle lamine di platino elettroliticamente platinato, impedendone il contatto diretto mediante strisce di carta o cartoncino foggiate a croce, che permettevano così di realizzare una distanza di circa $\frac{1}{2}$ a 1 mm. tra pellicola e metallo. Le prove furono ripetute su lastre foto-

(1) Zft. f. phys. Chem., 37.

grafiche ordinarie rapidissime, di varie provenienze e su lastre ortocromatiche intatte, o previamente velate.

È noto come le azioni di varie sostanze, ed anche dei metalli, sulle lastre fotografiche a contatto diretto ed a piccole distanze sono state ripetutamente studiate, rilevandone come in molti casi si ottengono effetti simili a quelli dati dalla luce ed in qualche caso contrari (effetto di Russel, raggi Moser, ecc.); tuttavia sulla natura di questi fenomeni vertono ancora discussioni e si dichiarano opinioni diverse. Per il platino fu negata qualunque azione e solo di recente Piltschikoff (1) gli attribuì una leggera azione positiva, come la maggior parte dei metalli. Dalle mie ricerche risulta invece che tanto il platino in lamina, quanto il nero di platino, alla distanza di



circa 1 mm. manifestano in prevalenza un'azione *negativa* (posa da 5 a 12 giorni), tolgono cioè le velature, prodotte sulle pellicole sensibili, dalla luce; questa azione però è affatto diversa da quella della luce e da quella degli altri metalli che danno l'effetto Russel, anche per il fatto che si esplica solo, *alla superficie* della pellicola fotografica e la penetra solo molto lentamente (2).

Con altre serie di esperienze ho potuto accertarmi che l'effetto negativo del platino, il quale si manifesta bene nell'aria umida, viene diminuito di molto nel vuoto dei raggi catodici e viene tolto completamente anche nell'aria se vi sia presente dell'anidride fosforica.

Una prova comparativa con altri metalli ha messo in evidenza il fatto che alcuni tra essi e specialmente gli analoghi del platino esplicano una si-

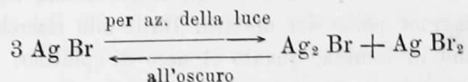
(1) Ref. C. Bl., 1906, I.

(2) Riproduciamo una delle prove ottenute, in essa però l'effetto è opposto, perchè stampata su carta dal negativo: nella pellicola sono invece trasparenti le parti riprodotte in nero nella incisione.

mile azione, mentre manca per essi, o resta soffocato l'effetto positivo, che è proprio degli altri. Alcune mie esperienze danno la serie seguente, i cui primi termini danno effetto positivo (+) che va diminuendo nei successivi fino al 5°, al di là del quale incomincia l'effetto negativo (—) che ha il suo massimo nel platino:

(+) Cd, Zn, Al, Pb, Fe, ... Cu, Sn, Ag, Pd, Ir, Ni, Au, Pt (—).

Ora, se noi rappresentiamo l'equilibrio tra i sistemi fotochimici di questa reazione con lo schema recentemente proposto (1):



possiamo considerare la azione del platino a distanza, come un'azione acceleratrice della reazione inversa di quella fotografica; in ogni modo una *azione catalitica che si compie a distanza*, sia essa considerata come diretta, vale a dire, proveniente da vibrazioni o emanazioni speciali del metallo, sia come indiretta, proveniente cioè da una azione intermediaria di altre sostanze prodotte, o (attratte?) dalla presenza del platino; ipotesi questa che si presenta come più verosimile, dato che l'azione manca con lo scomparire dell'umidità e dato che essa si esplica intensa solo alla superficie della pellicola sensibile, e si mostra inoltre più intensa, benchè più diffusa, se tra il metallo e lo strato sensibile intercede uno spazio, il quale permette all'aria di circolare; in caso contrario, vale a dire quando la distanza è troppo piccola, l'azione si manifesta solo intorno ai bordi del metallo. La differenza tra l'effetto prodotto dalla lamina di platino e dal nero di platino, non è molto grande, di solito però è più intensa quella del secondo.

Chimica. — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* (2).
Nota di ALBERTO CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO,

V. — NITRITI BASICI DI PIOMBO (3).

1. *Azione dell'idrato di piombo sul nitrito di piombo e potassico.* — Per le ricerche che si volevano eseguire onde stabilire quali tra i nitriti basici di piombo sono composti definiti, era interessante avere il sale basico nel quale il rapporto Pb: NO₂ fosse il più basso tra quanti erano stati osservati.

Questo sale era il Pb(NO₂)₂. Pb(OH)₂ già preparato da Bromeis (4) in cristalli gialli, bollendo per poco tempo col piombo la soluzione del sale

(1) v. Homolka, Jahrb. f. Photographie etc. Eder, 1907.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

(3) Vedi questi Rendiconti [5] 17, 1° sem., p. 825 e ibid., 2° sem., p. 173.

(4) Ann. Chem. Pharm. 72, p. 38.