

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Un apparecchio di laboratorio, per la preparazione del fluoro* <sup>(1)</sup>. Nota I di GINO GALLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il classico tubo ad U di platino del Moissan <sup>(2)</sup> per la preparazione del fluoro, mediante elettrolisi dell'acido fluoridrico anidro, reso conduttore con fluoridrato potassico, non è in realtà molto economico, per un laboratorio scientifico non dotato di mezzi eccessivamente larghi, ragione per cui lo stesso Moissan ha eseguito, con buon risultato, delle ricerche per sostituire al tubo di platino, un tubo di rame. La disposizione è perfettamente la stessa; e cioè ciascuna branca del tubo ad U, viene chiusa per mezzo di un tappo a vite, nel quale è inserito un cilindro di fluorina, attraversato a sua volta da un elettrodo di platino. Alla parte superiore di ciascuna branca del tubo viene saldato un tubo a svolgimento per il fluoro da una parte, e per l'idrogeno dall'altra.

Questo apparecchio presenta però, come quello di platino, l'inconveniente di richiedere una quantità abbastanza forte di acido fluoridrico anidro; inoltre la chiusura a vite con tappi isolanti di fluorina, non è molto facile, data la difficoltà che presenta la fluorina ad essere lavorata, per la sua tendenza a sfaldarsi; infine la saldatura dei tubi a sviluppo, costituisce un punto debole dell'apparecchio in rame, per la rapidità con cui viene attaccata dall'acido fluoridrico e specialmente dal fluoro.

Successivamente Poulenc e Meslans <sup>(3)</sup> hanno costruito un apparecchio in rame, riportato in tutti i trattati, nel quale essi si propongono di ottenere il fluoro libero, risolvendo le tre condizioni seguenti:

1. Soppressione degli isolanti in fluorina, ed inoltre di qualunque saldatura nello spazio anodico, in cui si sviluppa il fluoro.
2. Impiego di un diaframma inattivo dal punto di vista elettrolitico fra lo spazio anodico e quello catodico, diaframma, che pur offrendo la minore resistenza possibile, permetta una separazione completa dei due gas idrogeno e fluoro, che si sviluppano durante l'operazione.
3. Realizzazione di un dispositivo tale da permettere di aumentare la superficie utile degli elettrodi, e di ridurre al minimo lo strato di elettrolita interposto fra loro, in modo da diminuire la resistenza elettrica dell'apparecchio, e da cui deriva un minore riscaldamento del bagno.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica applicata della R. Scuola Ingegneri di Roma.

<sup>(2)</sup> H. Moissan, *Le fluor et ses composés*. Ed. Steinheil, Paris.

<sup>(3)</sup> Poulenc et Meslans, *Revue général de l'acétylène*, 230, 1900.

L'apparecchio di Poulenc e Meslans sia per uso industriale, che per laboratorio, consta, come è noto, di un vaso cilindrico esterno in rame, contenente l'elettrolita, e funzionante da catodo; il vaso viene chiuso con un coperchio, fissato al vaso inferiore mediante dei bulloni di ferro a vite, ed isolato da quello per mezzo di un disco di gomma. Al coperchio stesso viene *saldato* nella parte interna un cilindro di rame, chiuso alla parte inferiore, e che, funzionando da diaframma, porta in basso dei fori praticati sulla parete cilindrica; entro a questo cilindro viene inserito, attraverso il coperchio, un tubo di rame, *saldato* al fondo del cilindro, rivestito alla parte inferiore di una lamina di platino, e destinato a costituire l'anodo. Il coperchio stesso viene collegato col polo positivo della sorgente di energia elettrica. Il fluoro e l'idrogeno che si devono svolgere rispettivamente nello spazio anodico ed in quello catodico, vengono inviati entro due tubi di rame, avvolti, sopra il coperchio, a serpentino, che funziona da refrigerante a riflusso.

Dovendo io, per alcune ricerche che avevo in animo di compiere, come dirò in altra Nota, ottenere del fluoro libero, mi parve che l'apparecchio dei sigg. Poulenc e Meslans, rispondesse meglio allo scopo, e ne ho fatto perciò costruire uno, secondo le indicazioni date dagli autori.

La preparazione dell'acido fluoridrico anidro, venne fatta col processo Fremy <sup>(1)</sup> per decomposizione del *fluoridrato potassico secco*. Circa la preparazione del fluoridrato secco si hanno due versioni: dapprima si prepara l'acido fluoridrico acquoso esente da silice, neutralizzando una quarta parte dell'acido del commercio con carbonato potassico, e distillando il miscuglio a 120° in un bagno di olio. A questa temperatura il fluosilicato di potassio non viene decomposto, e si ottiene un acido esente da silice. Secondo il Moissan (l. c.) questo acido viene allora diviso in due parti, e si satura esattamente la prima metà con carbonato potassico; la soluzione di fluoruro potassico viene allora addizionata con l'altra porzione di acido fluoridrico per avere il fluoridrato. *Quest'ultimo sale viene allora disseccato a b. m. a. 100°* e la capsula di platino che lo contiene viene posta nel vuoto, in presenza di idrato potassico fuso e di acido solforico. L'acido e la potassa vengono rinnovati tutte le mattine per 15 giorni consecutivi.

Mediante l'evaporazione a secco a b. m. il fluoridrato potassico si trasforma, dopo raffreddamento, in una massa dura e compatta, che deve venire triturrata in mortaio di ferro per ridurla in polvere. Il sale così preparato e dopo essiccamento nel modo anzidetto, sottoposto a distillazione in istorta di platino perfettamente chiusa ed in comunicazione con un serpentino e con un recipiente di platino immerso in ghiaccio e sale, non fornisce che una piccola quantità di acido fluoridrico anidro, e precisamente, per dare un'idea, 500 gr. di fluoridrato secco, danno solo da 3 a 5 gr. di acido fluoridrico anidro.

(1) Ann. Chem. Ph. (3), 47, 5, 1856.

Secondo l'altra proposta <sup>(1)</sup> si aggiunge a poco a poco, ad uno o due kg. di acido fluoridrico puro di silice e titolato, contenuto in una capsula di argento raffreddata esternamente con acqua, la quantità calcolata di carbonato di potassio puro e secco necessario per ottenere il sale acido; il fluoridrato si depone allora sotto forma di una gelatina trasparente; dopo completo raffreddamento, lo si raccoglie in un pannolino e si lascia sgocciolare per 12 ore. Il sale viene quindi disteso su dei fogli di carta da filtro, che si rinnovano fino a che non vengano bagnati dal sale; s'introduce quindi il sale nel vuoto per parecchi giorni, in presenza di potassa fusa. Come si vede in questo secondo caso, si evita il riscaldamento a b. m., ed il sale si conserva in uno stato granulare minutamente cristallino. Se nonchè il suo essiccamento completo richiede un tempo molto più lungo. La quantità di acido fluoridrico anidro che si ottiene, è un po' più elevata che non nell'altro caso (e cioè circa 10 gr. di HF per 500 gr. di fluoridrato), ma sempre di gran lunga inferiore, alla quantità calcolata dalla formula  $KF.HF$ , che viene ammessa per il fluoridrato potassico.

Per evitare uno spreco troppo grande di carbonato di potassio puro, si può utilizzare, come io ho fatto, il residuo di fluoruro potassico, che rimane nella storta di platino dopo distillazione, per preparare nuovo fluoridrato, mediante trattamento colla quantità necessaria di acido fluoridrico acquoso.

La decomposizione poi del fluoridrato secco, per ottenere dell'acido fluoridrico anidro, ed il maneggio di quest'ultimo, sono operazioni estremamente delicate, che richiedono una pratica sperimentale, che si fa dapprima a proprie spese. L'apertura della bottiglia in cui l'acido si è raccolto, provoca un getto di fumi che arrivando in contatto solo per qualche istante colle mani, determinano delle scottature dolorosissime, con corrosione profonda dei tessuti, e febbre che dura per 2 o 3 giorni. Anche il lavaggio successivo con soluzione di soda caustica, non è sufficiente a neutralizzare l'azione dell'acido; la pelle indurisce alla superficie, mentre al disotto si va formando man mano del pus. Io impiegavo con buon risultato dei lavaggi, per iniezione al disotto dello strato di pelle dura, con soluzione sterilizzata all'1 per cento di idrato sodico. In tutte queste operazioni è necessario però ricorrere all'impiego di guanti di gomma. Quanto all'azione di fumi diluiti dell'acido sulle vie respiratorie e sulla vista, io che da più di due anni mi ci trovo in mezzo, devo dire che non ho risentito alcun danno.

La piccola quantità di acido fluoridrico così ottenuta in una sola distillazione, non era sufficiente per arrivare a stabilire il contatto fra gli elettrodi del mio apparecchio, in cui erano necessari circa 30 gr. di HF; e perciò dovevo ripetere due o tre volte la preparazione del fluoridrato secco, e la distillazione, ciò che richiedeva da 2 a 3 mesi di tempo. Una volta pre-

<sup>(1)</sup> Moissan, *Traité de chimie minérale*, tom. I, pag. 78 e Fremy, l. c.

parato l'acido anidro, era necessario introdurre questo rapidamente nell'apparecchio di elettrolisi perfettamente secco. Per far ciò, siccome la chiusura del coperchio mediante i bulloni a vite in ferro, richiede un tempo abbastanza lungo, durante il quale l'acido può assorbire direttamente dell'acqua, io credetti necessario di introdurre dapprima nell'apparecchio solo il fluoridrato potassico, riunire quindi le due parti ed eseguire il riempimento attraverso uno dei tubi a serpentino piegato opportunamente entro la bottiglia dell'acido fluoridrico, e provocando dall'altro tubo un'aspirazione mediante una pompa a mercurio. Data però la piccola quantità di acido fluoridrico prodotto in ogni distillazione, e la lunghezza del serpentino, avveniva che le prime porzioni di acido non arrivavano nemmeno all'interno, e solo dopo ripetute aggiunte, ho potuto stabilire il contatto fra i due elettrodi.

*L'introduzione dell'HF nell'apparecchio risulta quindi in ambedue i casi oltremodo incomoda e poco pratica.*

Ho iniziato allora l'esperienza, immergendo l'apparecchio in cloruro di metile liquido, ed inviando attraverso all'elettrolita una corrente di 50 Volt e di 2 o 3 Ampère. Ho ripetuto parecchie volte l'esperienza, ma inutilmente; non si aveva sviluppo di fluoro, ma solo di idrogeno, al polo negativo.

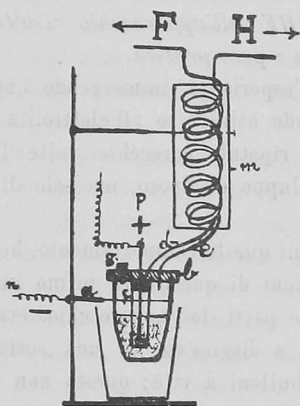
Cercando di spiegarmi questo comportamento, ho smontato l'apparecchio, e studiai bene le condizioni di questo. In primo luogo il disco in gomma che doveva isolare le due parti dell'apparecchio, era stato fortemente intaccato dai fumi dell'acido, e disgregato in una sostanza umidiccia, che si estendeva fino quasi ai bulloni a vite; questa non poteva perciò stabilire più un buon isolamento elettrico.

Le saldature che univano il cilindro ed il tubo di rame al coperchio, erano state profondamente intaccate dall'acido fluoridrico; inoltre la parete esterna del diaframma presentava una bellissima superficie di rame lucente, e risultava fortemente intaccata, mentre l'acido teneva in soluzione una forte quantità di rame. Dunque era avvenuto quanto si poteva prevedere *a priori*. L'elettrolisi cioè aveva avuto luogo fra il recipiente esterno (polo negativo), e la superficie esterna del diaframma, che, essendo saldato al coperchio, funzionava direttamente da polo positivo, e perciò nello stesso spazio catodico si aveva separazione di idrogeno e fluoro, il quale in parte intaccava il rame, per dare fluoruro di rame ed in parte si ricombinava all'idrogeno.

Io ho cercato allora di modificare l'apparecchio, riducendone la capacità, ed isolando le due parti con un disco di ebanite. Sostituii le saldature del diaframma e del tubo di rame al coperchio, con degli attacchi a vite. Inoltre, contrariamente a quanto propongono gli autori, isolai il tubo di rame funzionante da anodo, dal fondo del diaframma, ed infine cercai di rendere non conduttore il diaframma stesso, ricoprendolo con una vernice

isolante. Preparai quindi nuova quantità di acido fluoridrico anidro, e ripetei l'esperienza. Il fluoro non si otteneva, e ciò perchè non mi fu possibile trovare una vernice resistente all'azione dell'acido fluoridrico anidro, e del fluoro; quando solo un punto della superficie di rame del diaframma veniva scoperto, questa incominciava subito a funzionare da elettrodo, dando luogo alla soluzione del rame, senza separare il fluoro.

Quindi l'apparecchio di Poulenc e Meslans, almeno come è descritto dagli autori, non risponde affatto alle condizioni esposte in principio, e sebbene sembri a prima vista molto semplice e pratico, esso risulta, in modo assoluto, inadatto alla preparazione del fluoro.



Ammaestrato da questa lunga serie di tentativi, io ho costruito un semplice apparecchio da laboratorio, il quale se ricorda nelle sue linee generali quello di Poulenc e Meslans, non ne presenta però gli inconvenienti. L'apparecchio è poco costoso e di facile costruzione, e, ciò che è più interessante, richiede piccole quantità di acido fluoridrico anidro.

Esso consta (vedi figura) di un crogiuolo ordinario di platino, della capacità di circa 50 cc., il quale viene sostenuto da un anello metallico (a), che lo mette in comunicazione col polo negativo della corrente. Il crogiuolo può venire saldato con un coperchio di solfo (b), che per la sua facile fusibilità si presta molto bene a qualunque lavorazione, è inoltre un buon isolante elettrico, non viene attaccato dall'acido fluoridrico anidro, e dopo fusione, aderisce fortemente al platino. Il coperchio si ottiene facilmente fondendo dello solfo, entro un *becher* di dimensioni convenienti, e lasciandolo poi raffreddare. Al momento della solidificazione si sbatte leggermente il *becher* sopra un tavolo, per provocare una cristallizzazione minuta dello solfo, e quindi per ottenere una massa compatta. Per staccare la massa, del-

l'altezza di 1 cm. e mezzo circa, dal vetro, si riscaldano debolmente le pareti del bicchiere e quindi si estrae il disco di solfo che funzionerà da coperchio. Nella parte centrale del disco di solfo, viene saldato un cilindretto di platino (*c*), di lunghezza tale da non toccare il fondo del crogiuolo; il cilindretto, chiuso alla parte inferiore, porta in basso dei forellini sulla parete laterale, allo scopo di stabilire una comunicazione fra il suo interno e l'esterno. Esso si prepara avvolgendo una lamina di platino su sè stessa, inserendo i bordi uno dentro l'altro a spina, e fissandoli per compressione. Il fondo del cilindro si chiude o con un disco di platino a tenuta, o più semplicemente con un dischetto di solfo dello spessore di 2 o 3 mm., che si fa aderire mediante fusione alle pareti interne del cilindro.

Alla parte superiore del cilindretto si applica, a due centimetri dal bordo, un disco di fluoruro potassico fuso, che viene attraversato da un grosso filo di platino, avvolto a spirale, che arriva sino quasi al fondo del cilindretto, e dal tubo a sviluppo *d*. Si ricopre il disco con un piccolo strato di fluoruro di calcio in polvere, e quindi si cola nella cavità rimanente, fino al livello del coperchio, dello solfo fuso, mentre l'estremità del filo di platino rimane scoperta al disopra del tappo, e serve a stabilire il contatto col polo positivo. Il disco di fluoruro di potassico, e lo strato di fluoruro di calcio, hanno lo scopo di evitare che il fluoro che si svilupperà nell'interno del cilindretto, in corrispondenza del filo di platino che funziona da polo positivo, arrivi in contatto collo solfo, col quale reagirebbe. In tali condizioni, come si vede, il diaframma di platino rimane perfettamente neutro, dal punto di vista elettrico; e non si incorre nell'inconveniente che l'acido fluoridrico porti in soluzione dei metalli estranei, come nel caso dell'impiego del rame. Una volta preparato così il coperchio, si riscalda debolmente il crogiuolo di platino, e quindi, con precauzione, lo si adatta al di sotto del coperchio stesso; in corrispondenza del bordo, in cui il crogiuolo arriva in contatto dello solfo, questo fonde, e, dopo raffreddamento, aderisce fortemente al crogiuolo, che vi si è introdotto per circa 1 cm., in modo da assicurare una chiusura ermetica e resistente.

Si riscalda quindi il tubo di rame a sviluppo *e*, e lo si applica in un apposito foro del coperchio, in corrispondenza della cavità catodica; per raffreddamento lo solfo aderisce anche a questo tubo. I due tubi di rame *d* ed *e*, che servono rispettivamente allo sviluppo del fluoro da una parte, e dell'idrogeno dall'altra, sono avvolti, all'esterno, a serpentino; i serpentine sono inseriti in un manicotto (*m*), il cui interno può contenere un miscuglio frigorifero.

L'introduzione dell'acido fluoridrico anidro, insieme al fluoridrato, per rendere quello conduttore, si fa attraverso ad un'apposita apertura *g*, praticata ancora nel coperchio, apertura che si può chiudere mediante un tappo di solfo, che viene quindi fissato mediante fusione. Come si vede il riempimento

mento quindi è molto facile ed offre un grande vantaggio sul metodo di Pou-lenc e Meslans.

Dopo avere constatata la perfetta tenuta dell'apparecchio in tutte le sue parti, facendo passare attraverso i due tubi *d* ed *e* una corrente d'aria secca, e verificato l'isolamento elettrico fra il crogiuolo ed il cilindretto, e fra questo e l'elettrodo *p*, si immerge il crogiuolo stesso entro un recipiente in cui si trova un miscuglio frigorifero; si introducono dapprima attraverso l'apertura (*g*) 3 o 4 gr. di fluoridrato potassico perfettamente secco, e quindi per mezzo di un imbuto di argento, la quantità di acido fluoridrico anidro di cui si dispone. Io ho potuto constatare che col mio apparecchio anche 5 gr. di acido fluoridrico anidro, sono sufficienti per permettere un'elettrolisi regolare. Si chiude tosto l'apertura coll'apposito tappo, e si tengono chiuse inoltre le estremità dei tubi *d* ed *e*, mediante due cannelli di rame, chiusi ad una estremità con mastice *chattetorn* <sup>(1)</sup>, ed adattati quindi sui due tubi *d* ed *e*, con due tubicini di gomma. Montato così l'apparecchio, esso è pronto a qualunque momento per eseguire l'esperienza.

A tale scopo, si immerge il crogiuolo in cloruro di metile che bolle tranquillamente a — 23, contenuto preferibilmente entro un recipiente a doppia parete; si introduce un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale nel manicotto *m*, per trattenere le tracce di acido fluoridrico che possono venire trascinate dai due gas, si aprono i due tubi *d* ed *e*, e si stabilisce il contatto coi poli della sorgente elettrica e cioè in *n*, il polo negativo, in *p*, il polo positivo; io impiegai una corrente di 40 Volt, e 2-3 Ampère; e perciò nel circuito elettrico inserivo, oltre la resistenza, un voltmetro ed un amperometro. Dapprima la corrente oscilla, ma dopo alcuni minuti, essa diventa stazionaria, ed incomincia, attraverso il tubo *d*, uno sviluppo regolare di fluoro, che si può riconoscere per tutte le sue energiche proprietà caratteristiche, ed in particolar modo perchè carbonizza ed accende un pezzo di sughero avvicinato al tubo a sviluppo; per il tubo *e* si svolge l'idrogeno.

Per cui riassumendo, l'apparecchio da me proposto offre i seguenti vantaggi:

- I. Vengono esclusi il rame, ogni saldatura metallica, e qualunque altro metallo che possa venire attaccato dall'acido fluoridrico.
- II. È di facile costruzione e di pochissimo costo.
- III. Si impiega un tappo di zolfo, che permette di isolare perfettamente, dal punto di vista elettrico, il diaframma di platino.
- IV. Si può eseguire l'elettrolisi anche con quantità piccole (5 gr.) di acido fluoridrico anidro.

<sup>(1)</sup> Mastice costituito di un miscuglio di guttaperca, resina e catrame.