

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Il contenuto di idrogeno, indubbiamente in parte legato al silicio, e di ossigeno che si riscontra nelle forme attive di silicio, come ha notato anche Berzelius tanto che egli riteneva che nel suo silicio amorfo attivo vi fosse contenuto un idruro di silicio solido; elementi che devono provenire da reazioni del silicio con l'acqua; ricorda pure le impurezze delle forme del carbonio. E come in molte di queste non possediamo finora i mezzi per distinguere fino a quale grado dobbiamo considerarle come miscele di corpo semplice e di composti per quanto variamente complessi. Il contenuto di idrogeno e di ossigeno del silicio attivo è del tutto simile, nei rapporti, col silicio, a quello dei siliceni, e questi d'altra parte si formano per reazioni operate dall'acqua sul silicio dei vari siliciuri.

Chimica. — *Sulla luminosità del fosforo - Esperienze da lezione* ⁽¹⁾. Nota di L. MARINO e C. PORLEZZA, presentata dal Socio R. NASINI.

Occupati nella ricerca di alcuni composti fosforati, abbiamo avuto occasione di fare alcune osservazioni sulla luminosità dei vapori di fosforo, le quali possono assai bene servire per mostrare questo fenomeno ad un numeroso uditorio senza aver bisogno della oscurità completa.

È noto ⁽²⁾ che le esperienze più comunemente eseguite per far vedere la fosforescenza del fosforo sono quella coll'apparecchio di Mitscherlich in cui si osserva la luminosità nel punto ove comincia la condensazione dell'acqua nel refrigerante, e quella della fiamma di fosforescenza che si rende evidente nel cono verde di una fiamma di idrogeno anche dopo l'estinzione di questa. Quest'ultima esperienza si presta invero molto meglio della prima, perchè si può eseguire nella semioscurità, ma siccome in tali condizioni si genera idrogeno fosforato, essa non è così convincente come nel caso in cui il gas che trasporta il vapore di fosforo non abbia azione su questo. Benchè Hofmann ⁽³⁾, Retgers ⁽⁴⁾ e Vandavelde ⁽⁵⁾ abbiano notato che anche usando altri gas la fosforescenza ha luogo, pur nondimeno si continua ad impiegare l'idrogeno il quale, come si è detto, permette di osservare la fiamma fredda di fosforescenza del vapore di fosforo, qualora sia possibile d'oscurare la stanza.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pisa.

⁽²⁾ Vedi Heumann-Kühling, *Anleitung zur Experimentieren*, 3^a ed., pag. 451-52; R. Salvadori, *Esperienze per un corso di chimica*. Firenze, Le Monnier, 1907, pp. 103, 105.

⁽³⁾ Heumann-Kühling, loc. cit.

⁽⁴⁾ Retgers, Berl. Ber., 27, Ref. 864.

⁽⁵⁾ Vandavelde, Bull. Acad. Roy. de Belgique, [3] 29, 400.

Eseguito le esperienze nel modo consigliato da noi si ha il vantaggio di:

- 1° impiegare fosforo rosso e non bianco;
- 2° togliere dalla sala solo la luce diretta del sole;
- 3° osservare anche da lontano con bellissimo effetto la fosforescenza in una grande superficie senza che i vapori di fosforo molestino gli uditori;
- 4° impiegare un gas che non prende parte alla reazione.

Siccome A. R. Leeds parla⁽¹⁾ di una riduzione dell'anidride carbonica per parte del fosforo, abbiamo cercato di stabilire se essa nelle condizioni delle nostre esperienze poteva realmente aver luogo.

Facendo circolare per sei ore mediante una pompa a mercurio una determinata quantità di anidride carbonica secca su fosforo riscaldato in condizioni identiche a quelle delle nostre esperienze, abbiamo riscontrato, col-

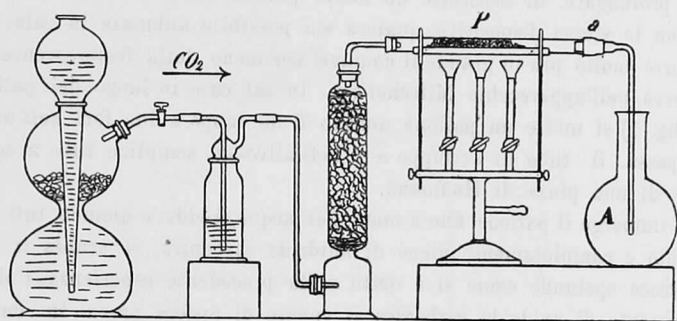


FIG. 1.

l'analisi gassometrica, che si formano quantità così piccole di ossido di carbonio, da potere, nel nostro caso speciale, considerare l'anidride carbonica come gas completamente inattivo rispetto al fosforo.

La fig. 1 mostra chiaramente qual'è la disposizione da noi adottata per le nostre esperienze:

Una corrente di anidride carbonica, fatta gorgogliare in una soluzione satura di bicarbonato sodico e seccata in cloruro di calcio, passa su del fosforo rosso, il quale può essere riscaldato entro un tubo P di vetro infusibile, con un piccolo fornello, e conduce i vapori di fosforo entro un pallone A di circa due litri.

Per osservare il fenomeno si comincia a scaldare il tubo da P verso a , mentre passa una lenta corrente di anidride carbonica, fino ad eliminazione completa di ogni traccia di umidità; in queste condizioni l'operazione non presenta alcun pericolo. Eliminata tutta l'acqua si mette in a il tubo a sviluppo e si riduce al minimo la corrente di anidride carbonica. Il fosforo

(¹) Berl. Ber., 12 (1879), 1834.

viene allora riscaldato finchè incomincia la distillazione del fosforo bianco, e allorchè cominciano a deporsi le goccioline di questo nella parte meno calda si pone il pallone *A* sotto il tubo a squadra e si fa passare d'un tratto una forte corrente intermittente di CO_2 . I vapori di fosforo giunti in *A* a contatto coll'ossigeno dell'aria contenuta nel pallone, e diluita dall'anidride carbonica sopraggiunta, generano una bellissima fiamma verde, mentre tutto il fondo del pallone appare fosforescente. Perchè il fenomeno sia più appariscente, la lunghezza della squadra dev'essere tale che la fiamma possa lambire il fondo del pallone, quando si inietta la corrente di anidride carbonica.

Siccome i fumi che si originano dopo un certo tempo impediscono la visione netta della luminosità è consigliabile, nel caso che l'esperienza si voglia prolungare, di sostituire un nuovo pallone pieno d'aria.

Con lo stesso dispositivo, qualora sia possibile abbuiare la sala, si può riprodurre molto più in grande il comune fenomeno della fosforescenza quale si osserva nell'apparecchio Mitscherlich. In tal caso in luogo del pallone *A* (vedi fig. 1) si mette un pallone munito di un tappo a due fori nell'uno dei quali passa il tubo di sviluppo *a* e nell'altro un semplice tubo a squadra munito di una pinza di Hoffmann.

S'immerge il pallone fino a metà nell'acqua fredda, e quando tutto l'apparecchio è completamente pieno di anidride carbonica si scalda il fosforo rosso secco operando come si è detto nella precedente esperienza. Col soffio intermittente di anidride carbonica il vapore di fosforo passa in forma di minutissima nebbia in *A* e si depone quasi subito in sottilissimo strato in tutta quella parte del pallone che si trova sotto l'acqua. Se allora si stacca il pallone *a* e vi si immette una corrente di anidride carbonica secca contenente circa il 10 % di aria, tutto lo strato del fosforo dà luogo ad una bellissima fosforescenza, la quale è tanto più viva quanto più rapida è la corrente gassosa. Lo strato del fosforo dopo qualche tempo diviene giallo citrino; per aggiunta di acqua sviluppa calore e si ottiene una sostanza gialla che resta in sospensione nel liquido, mentre si depongono dei granelli di un corpo molto più rosso che probabilmente corrisponde al composto ritenuto da Reinitzer⁽¹⁾, come polimero dell'anidride fosforosa.

Siccome la sostanza gialla che resta sospesa in acqua si separa assai difficilmente dal composto più rosso, e siccome la densa nebbia giallognola che si ottiene nell'ossidazione per la prima esperienza presenta caratteri perfettamente identici, così abbiamo cercato di vedere se era possibile preparare per questa via quantità maggiori di detto prodotto.

Il dispositivo della fig. 1 viene perciò modificato nella seguente maniera. L'estremità della canna infusibile *P* si fa arrivare in un pallone a due colli *E*

(¹) Berl. Ber., 14, 1884.

(vedi fig. 2), il quale porta un tubo leggermente inclinato che imbecca nel collo di un pallone codato *B* facendo un angolo di circa 25° . La coda del pallone entra in un imbuto posto su un grosso cilindro.

Seccato e riscaldato il fosforo, come precedentemente dicemmo, si manda nell'apparecchio una corrente continua di anidride carbonica in modo da mantenere costante la fiamma verde non molto calorifica che si origina in *b*. Ad ovviare ogni possibile inconveniente e per avere un prodotto più puro, il vapore si deve accendere in *b* prima di mettere a posto il pallone *B*.

Si osserva subito la formazione di densi fumi gialli che scorrendo sulla parte inferiore del pallone effluiscono dalla coda per cadere entro l'imbuto e da questo nel cilindro.

La sostanza si depone su tutto il percorso e nel cilindro stesso assai lentamente formando una massa gialla non fosforescente che trattata con acqua

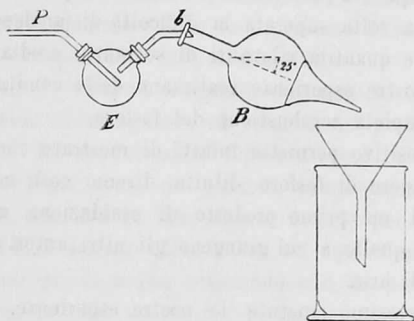


FIG. 2

non dà sviluppo di calore e rimane del tutto inalterata all'aria. La sostanza lavata prima con acqua fu trattata con solfuro di carbonio, raccolta su filtro e seccata nel vuoto fino a costanza di peso. Riduce il nitrato d'argento ammoniacale; con ammoniaca concentrata imbrunisce, ma non sviluppa idrogeno fosforato, e lasciata all'aria riprende il suo primitivo colore. Da $80^\circ-90^\circ$ si infiamma.

Queste proprietà farebbero ritenere che il composto ottenuto possa essere il sottossido di fosforo P_4O , ammesso da vari autori⁽¹⁾, e ultimamente messo in dubbio da Stock⁽²⁾.

Infatti il potere riducente corrisponde a questo grado di ossidazione. I. gr. 0,0760 di sostanza fatti bollire a lungo con un eccesso di soluzione di nitrato d'argento ammoniacale al 10 % han dato di Ag gr. 0,9863.

(¹) Michaelis e Pitsch, Berl. Ber., 32, 337, ecc., una estesa bibliografia si trova nel Gmelin Krant, 7^a edizione, vol. I, parte III, pp. 77-81.

(²) Chem. Zeitung., 33, 1354.

A cui corrisponde:

	calcolato per P_4O	trovato
Ossigeno	0,078	0,073

II. gr. 0,1072 di sostanza trattati come sopra han dato di Ag gr. 1,4402.

A cui corrisponde:

	calcolato per P_4O	trovato
Ossigeno	0,110	0,1066

Un'analisi di orientamento eseguita su piccole quantità della sostanza dà un contenuto in fosforo di circa 84 %.

I valori ottenuti benchè non decisivi, data la piccola quantità di sostanza impiegata, mostrano nondimeno che si tratta di un ossido inferiore del fosforo. Qualunque sia però la composizione di questo composto, che studieremo meglio una volta superata la difficoltà di far deporre la nebbia ottenuta e raccogliere quantità rilevanti di sostanza, crediamo interessante di far notare che le nostre esperienze realizzano delle condizioni del tutto particolari nella incompleta combustione del fosforo.

Il nostro dispositivo permette infatti di mostrare che quando si fa bruciare all'aria il vapore di fosforo diluito, diremo così, con anidride carbonica, si giunge ad un primo prodotto di ossidazione assai stabile e del tutto differente da quello a cui giungono gli altri autori⁽¹⁾ scaldando il fosforo in corrente di aria.

Per quanto avessimo ripetute le nostre esperienze, pure non abbiamo mai potuto riscontrare in queste condizioni la formazione di quantità apprezzabili di P_4O_6 .

Da questo risultato sperimentale saremmo dunque indotti ad ammettere l'ipotesi che nell'ossidazione del fosforo abbiano luogo tre diversi stadi a seconda delle differenti condizioni in cui si opera.

Il 1° si avrebbe quando il vapore di fosforo brucia completamente in eccesso di ossigeno (formazione di P_2O_5).

Il 2° quando il fosforo si scalda in corrente d'aria (formazione di P_2O_3 e di P_4O)⁽²⁾.

Il 3° quando il fosforo si ossida con ossigeno molto diluito nelle condizioni da noi realizzate coll'apparecchio rappresentato a fig. 2 (formazione di un ossido inferiore del fosforo, probabilmente P_4O).

⁽¹⁾ Thorpe e Tutton, Chem. News, 61 (1890), 212; C.B., 1890, I, 957; J. Chem. Soc., 57 (1890), 545; C.B., II, 82.

⁽²⁾ Thorpe e Tutton, loc. cit.