

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Sul perossido di alluminio* (1). Nota di A. TERNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Il contegno chimico dell'alluminio e dei suoi composti è stato studiato sempre col più grande interesse, sia per le proprietà veramente singolari di questo elemento, sia per la sua grande diffusione in natura: e questo interesse ha fatto sì che la letteratura chimica dell'alluminio è una delle più vaste e complete. Ma per ciò che riguarda le nostre conoscenze sugli ossidi, esiste, a parer mio, una lacuna.

Infatti, oltre all'ossido limite Al_2O_3 a cui si possono riferire tutti i composti dell'alluminio, se troviamo nella letteratura di questo elemento alcuni dati sicuri sull'esistenza di un sottossido, descritto per la prima volta da Pionchon (3) e studiato poi da Kohn-Abrest (4), non troviamo che vaghi accenni alla possibile esistenza di un ossido sopra il limite nei lavori di Cammerer (5) e di Weltzien (6): ma questi autori non sono arrivati ad alcun risultato positivo. L'esistenza però di un tale ossido appare delle più probabili, quando si pensi alla grande analogia esistente tra l'alluminio ed il boro, i perossidi del quale sono conosciuti già da lungo tempo. Sono noti, tra gli altri, un perborato sodico (7) corrispondente ad un acido perborico monobasico HBO_3 (8), e un perborato di bario $B_2O_5 \cdot Ba \cdot 3H_2O$ (9).

Per queste considerazioni mi è sembrato non del tutto privo di interesse cercare se fosse possibile dimostrare l'esistenza di un perossido di alluminio per completare, sotto questo rispetto, la conoscenza del contegno chimico di questo elemento e per rendere più evidente la sua analogia col boro. Alcune ricerche da me eseguite, specialmente attorno all'azione dell'acqua ossigenata sopra una soluzione di alluminato potassico, hanno confermato la mia supposizione.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica docimastica della R. Scuola d'applicazione di Bologna.

(2) Pervenuta all'Accademia il 26 giugno 1912.

(3) C. R., 117, 328 (1893).

(4) B. Soc. Ch., 31, 232 (1904).

(5) Ch. Z., 15, 957 (1891).

(6) J. B., 1866, pag. 107.

(7) Melikoff e Pissarjeski, Ber. Chem. Gesell., 31, 678 e 955 (1898); Jaubert, C. R., 139, 796 (1904).

(8) Constamm e Bennet, Z. Anorg. Chem., 25, 265 (1900).

(9) Étard, C. R., 91, 931 (1880). Secondo Melikoff e Pissarjeski (loc. cit.), al perborato di bario spetterebbe la formula $Ba(BO_3)_2$.

Ho trattato con un eccesso di acqua ossigenata al 30 % una soluzione concentrata di alluminato potassico ottenuta sciogliendo l'idrato di alluminio, precipitato con ammoniaca e accuratamente lavato, nella minor quantità possibile di potassa al 50 %. Le prime porzioni di acqua ossigenata producono un precipitato bianco, gelatinoso, che si ridiscoglie per semplice agitazione del liquido: continuando ad aggiungere acqua ossigenata, ad un certo punto il precipitato persiste, ed aumenta fino a che il liquido assume l'aspetto di un latte di calce molto denso.

La sostanza così ottenuta, filtrata alla pompa, lavata a lungo con acqua, con alcool e con etere fino a completa eliminazione dell'acqua ossigenata, e lasciata asciugare all'aria, si presenta sotto forma di una polvere bianca, amorfa, leggerissima: essa si comporta come un vero e proprio perossido.

È facilmente solubile negli acidi: nell'acido solforico concentrato e caldo si scioglie con svolgimento di ossigeno, mentre nell'acido solforico diluito e freddo si scioglie formando acqua ossigenata. Sposta facilmente l'iodio dall'ioduro potassico, dà acido perchromico in presenza di acido cromico o di un cromato acidificato, e colora in rosso la soluzione solforica di acido titanico. Col permanganato potassico si comporta come l'acqua ossigenata decomponendolo, e così è possibile determinarne l'ossigeno attivo. I sali manganosi, in ambiente alcalino, vengono ossidati a biossido di manganese, i sali ferrosi passano rapidamente a ferrici, i mercuriosi a mercurici. In presenza di acqua rimane inalterata se si aggiunge biossido di manganese in polvere, viene da questo decomposta cataliticamente svolgendo tutto l'ossigeno attivo.

Inoltre è facilmente solubile negli alcali senza svolgimento di ossigeno. Ora, data la proprietà del sesquiossido di poter agire sia come ossido basico che come anidride acida, è abbastanza ragionevole supporre che la sostanza descritta abbia anche carattere di peranidride e che nella soluzione alcalina esista un peralluminato. Naturalmente il perossido di alluminio, come si osserva in tutti i casi analoghi, avrà carattere meno acido del sesquiossido, e questo spiega come esso possa separarsi da una soluzione di alluminato potassico: difatti se questa soluzione contiene un forte eccesso di potassa, per aggiunta di acqua ossigenata non si ottiene alcun precipitato, e probabilmente tutto il perossido rimane in soluzione sotto forma di peralluminato potassico ⁽¹⁾.

Per stabilire la composizione della sostanza ottenuta ho, prima di tutto, ricercato il rapporto tra ossigeno attivo e Al_2O_3 . Alcune determinazioni, eseguite sopra preparazioni diverse, hanno mostrato l'esistenza di una proporzione costante che si avvicina molto a quella di un atomo di ossigeno

⁽¹⁾ Dell'esistenza di questo peralluminato potassico non posso dare alcuna prova, perchè ogni mio tentativo per separarlo è riuscito vano: la sua preparazione, come pure quella di altri peralluminati, formerà oggetto di prossime mie ricerche.

attivo per due molecole di Al_2O_3 . Riporto qui sotto alcuni dei risultati ottenuti.

sost.	O attivo	Al_2O_3	rapporto
gr. 0,2124	gr. 0,0088	gr. 0,1060	1 : 1,88
" 0,2012	" 0,00824	" 0,1003	1 : 1,90
" 0,2014	" 0,00808	" 0,0988	1 : 1,91
" 0,2034	" 0,00688	" 0,1066	1 : 1,93

Ne deriva che alla sostanza si dovrebbe attribuire la formula Al_4O_7 : tenendo conto, però, che essa, come dirò più avanti, rappresenta il prodotto di decomposizione del biossido Al_2O_4 , ho creduto opportuno di assegnarle la costituzione: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_4$. Essa contiene, inoltre, una grande quantità di acqua; le analisi eseguite, determinando questa per differenza, mi hanno portato alla composizione: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾:

Trovato	O attivo	%	4,14	;	4,09	;	4,01
	Al_2O_3	"	49,91	;	49,85	;	49,06
	H_2O (per diff.)	"	45,95	;	46,06	;	46,93

Calcolato per $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: O attivo: 3,99; Al_2O_3 : 51,03; H_2O : 44,97%

I risultati, pur avvicinandosi al calcolato, non sono molto esatti, e questo io credo dipenda principalmente da due cause.

In primo luogo, è frequente il caso di corpi idrati nei quali la quantità di acqua non è assolutamente costante: e questo fatto viene ad alterare la composizione della sostanza. Anche l'idrato normale di alluminio, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, secondo Schlumberger ⁽²⁾, non avrebbe mai esattamente questa composizione. Bisogna poi notare che la sostanza, essendo stata ottenuta per precipitazione da un liquido contenente potassa, allo stesso modo di tutti i corpi gelatinosi, trattiene meccanicamente quantità notevoli di questa, senza che sia possibile eliminarla completamente anche con numerosissimi lavaggi. Infatti, nella sostanza analizzata ho sempre riscontrato la presenza di tracce, tutt'altro che trascurabili, di potassa.

Altre ricerche mi hanno poi portato ad ammettere l'esistenza di un altro perossido di alluminio più ricco in ossigeno, del quale la sostanza già descritta, come ho accennato più sopra, non sarebbe che un prodotto di decomposizione dovuta alla grande quantità di acqua impiegata nei lavaggi.

⁽¹⁾ Nonostante la costanza del rapporto (ossigeno att.: Al_2O_3), sorge il dubbio che si possa trattare del biossido Al_2O_4 (vedi più avanti) impuro; spero, con altre ricerche, di poter confermare l'esistenza di questo perossido.

⁽²⁾ B. Soc. Ch., 13, 48 (1895).

Trattata, al solito, la soluzione di alluminato potassico con acqua ossigenata, ho filtrato rapidamente il precipitato formatosi e raccolto. L'ho fortemente compresso tra carta assorbente, in modo da eliminare l'acqua madre il più completamente possibile. Della sostanza così preparata non è possibile eseguire un'analisi completa, perchè, non essendo stata lavata, contiene una quantità forte di potassa meccanicamente inclusa (fino al 15 % circa): inoltre non è possibile asciugarla completamente, perchè va soggetta ad un rapido processo di decomposizione. Ho dovuto perciò limitarmi a stabilire il rapporto tra ossigeno attivo e allumina, ed ho trovato costantemente una proporzione che si avvicina sensibilmente a quella di un atomo di ossigeno attivo per una molecola di Al_2O_3 , come risulta dalla determinazione riportata, scelta tra le diverse eseguite.

gr. 0,2086 di sost. fornirono gr. 0,00864 di O att. e gr. 0,0572 di Al_2O_3 ;
rapporto 1 : 1,03

Bisogna quindi ammettere che nella ossidazione dell'idrato di alluminio per mezzo dell'acqua ossigenata si formi il biossido Al_2O_4 che in presenza di acqua si decompone poi, poco a poco, per trasformarsi nel perossido più povero di ossigeno, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_4$.

Il biossido presenta tutte le proprietà caratteristiche di un ossido sopra il limite osservate nella sostanza descritta più sopra, naturalmente ad un grado assai più elevato. Esso, oltre a decomporsi in presenza di acqua, dando $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_4$ e acqua ossigenata, si decompone anche spontaneamente, lasciato a sè per un certo tempo. Determinando il rapporto tra ossigeno attivo e Al_2O_3 anche solo dopo poche ore dalla sua preparazione, si nota che la quantità di ossigeno va diminuendo: dopo 10-15 giorni la sostanza è completamente decomposta, ed il rapporto è divenuto di un atomo di ossigeno attivo per due molecole di Al_2O_3 . Si ha, cioè, la trasformazione completa nel perossido $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_4$.

Alcuni altri tentativi eseguiti per ottenere tali perossidi per vie diverse, non hanno dato alcun risultato positivo. Facendo agire l'acqua ossigenata sopra l'allumina idrata, non ho potuto riscontrare in questa alcuna traccia di ossidazione: e ciò contrariamente alle esperienze di Cammerer (1), il quale, avendo operato circa nelle stesse condizioni, accenna alla formazione di cristalli contenenti piccole quantità di acqua ossigenata. Del resto l'autore stesso non esclude che essa possa essere stata trattenuta meccanicamente.

Ho anche tentato di produrre una ossidazione anodica sottoponendo all'elettrolisi una soluzione di alluminato potassico: ma nello spazio anodico tenuto separato per mezzo di un vaso di porcellana porosa, non ho mai tro-

(1) loc. cit.

vato, in varie esperienze eseguite con correnti di intensità diversa, alcuna traccia di perossido.

Questo fatto è in perfetta analogia con quello che succede per il boro: Constam e von Bennet ⁽¹⁾ hanno infatti dimostrato che nella elettrolisi di una soluzione alcalina di borace non si ha mai formazione di perborato.

Da quanto ho esposto nel presente lavoro, appare dunque più completa l'analogia tra l'alluminio ed il boro. Al perossido di alluminio Al_2O_3 corrisponde il perossido di boro B_2O_3 dal quale, secondo Étard ⁽²⁾, si possono considerare derivati tutti i perborati. Mentre dell'alluminio è possibile ottenere il perossido libero, del boro si ottengono sempre i perborati: ciò dimostra, come era facilmente prevedibile, che esso ha un carattere acido meno accentuato del perossido di boro. L'analogia, poi, appare anche nel modo di formazione, poichè in ambedue i casi i perossidi (od i loro sali) si ottengono solo ⁽³⁾ per azione di ossidanti sopra i rispettivi sali alcalini.

Sono in corso altre ricerche sopra questo argomento.

Chimica agraria. — Azione del fosfato monocalcico nella conservazione dei foraggi verdi ⁽⁴⁾. Nota di G. SANI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

Il contributo più valido allo studio della conservazione dei foraggi in silos venne da noi, fin qui, portato dai proff. Menozzi e Alpe ⁽⁵⁾; notevoli sono le loro ricerche, molto interessanti i risultamenti. Alla demolizione più o meno profonda delle sostanze organiche costituenti i foraggi e precisamente delle più utili per la nutrizione e di conseguenza naturale le più labili, concorrono in parte azioni fisiologiche inerenti alla continuazione della vita delle piante infossate, ossidazioni interne o intramolecolari, ma nella più larga misura l'attività diretta o indiretta di microorganismi. Dal punto di vista chimico si tratta di processi idrolitici che danno luogo a formazione di alcool e prevalentemente di acidi diversi, il cui predominio è bene manifesto ad onta di una non lieve eterificazione.

Limitando l'aria si è potuto moderare l'entità delle perdite; cercando di escluderla, i danni sono stati più profondi assai, perchè hanno preso il

⁽¹⁾ loc. cit.

⁽²⁾ loc. cit.

⁽³⁾ Melikoff e Pissarjeski, loc. cit.

⁽⁴⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria del R. Istituto Superiore Agrario di Perugia. Presentata nella seduta del 16 giugno 1912.

⁽⁵⁾ Ricerche eseguite per invito del Ministero. Annali del Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola Superiore di Agricoltura, Milano, 1898