

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Contributo allo studio dell'azione di alcuni acidi organici nella scomposizione dell'acqua ossigenata* ⁽¹⁾. Nota di C. PORLEZZA e G. NORZI, presentata dal Socio R. NASINI.

Tra i numerosi studi eseguiti sull'acqua ossigenata, vi è quello riguardante la stabilità delle sue soluzioni, problema di qualche interesse sotto molteplici aspetti e in particolare sotto l'aspetto industriale. Infatti su tale questione non mancano ricerche intese soprattutto a studiare l'influenza dell'aggiunta di sostanze estranee alle soluzioni di acqua ossigenata allo scopo di aumentare la conservabilità di questa o studiarne il processo di decomposizione.

Così abbiamo i lavori di W. Spring ⁽²⁾, di Kastle e Clarke ⁽³⁾ che studiano la decomposizione di soluzioni di acqua ossigenata riscaldandole dopo aggiunta di diverse sostanze. Ultimamente Lemoine ⁽⁴⁾ ha studiato la decomposizione dell'acqua ossigenata mediante il calore; altri osservatori avevano esaminato l'influenza di altri agenti quali la luce, l'emanazione di radio, i fermenti inorganici e organici, ecc.

Una intera serie di ricerche riguarda poi i ritardi o gli acceleramenti che si osservano nella scomposizione dell'acqua ossigenata (provocata da metalli od ossidi metallici) per aggiunta di diverse sostanze. Si tratta però in massima parte di esperienze sui cosiddetti « veleni » dei catalizzatori, e infatti vengono sperimentati HCN, H₂S, urea, tiourea e vari sali inorganici.

La parte del problema che più a noi interessava era però quella dei mezzi impiegati per la conservazione dell'acqua ossigenata.

W. Heinrici ⁽⁵⁾ nel 1906, in un suo brevetto, consiglia l'aggiunta di piccole quantità di sostanze a reazione neutra della categoria delle ammidi, immidi e dei derivati di alcune basi aromatiche.

Prima di quest'epoca venivano nell'industria usati allo stesso scopo il timolo, β -naftolo, mentolo, solfato di chinino, glicerina, ecc., ed anche acetanilide.

A. Fischer ⁽⁶⁾ nel 1907 trovò che gli acidi H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ diluiti sono capaci, anche in piccola quantità, di rallentare in modo rilevante la

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

⁽²⁾ Z. f. phys. Ch., 19 (1896), pag. 161 (R.).

⁽³⁾ Chem. Zentralblatt., 1902, I, pag. 453.

⁽⁴⁾ C. R., 155 (1912), pag. 9.

⁽⁵⁾ Chem. Zentralblatt, 1906, II, 1096.

⁽⁶⁾ Chem. Zentralblatt, 1907, I.

velocità di scomposizione dell'acqua ossigenata; nello stesso senso, ma in molto minor grado, agisce l'acido borico. L'acido ossalico non scompone affatto le soluzioni diluite di acqua ossigenata, anzi arresta quasi (aggiunto a tali soluzioni nella dose 1‰-2‰) la scomposizione dell'acqua ossigenata stessa.

Nel 1908 e 1909 si hanno due brevetti di Merck ⁽¹⁾ sull'impiego degli acidi urico e barbiturico per mantenere a lungo l'acqua ossigenata. Pure nel 1908 A. Queisser ⁽²⁾ brevetta l'aggiunta di salda d'amido e altre sostanze vegetali, quali la gomma arabica, ecc.; Arndts ⁽³⁾ in altro brevetto consiglia l'aggiunta (alle soluzioni di acqua ossigenata) di corpi della classe dell'acido tannico, come gli acidi gallico e pirogallico.

Fleissig ⁽⁴⁾ nel 1910 esaminò la conservabilità di diverse acque ossigenate commerciali e di diverse soluzioni di acqua ossigenata cui erano state aggiunte le sostanze comunemente usate per conservarle. Nel 1911 si trova un brevetto ⁽⁵⁾ riguardante l'aggiunta di alcool a tale scopo.

Finalmente nel 1912 Schlaugk ⁽⁶⁾ consiglia, sempre per lo stesso scopo, l'impiego di p-acetilamidofenolo.

Attratti da tale questione, ci siamo proposti di vedere se, oltre agli acidi succinati, altri acidi organici erano capaci di rallentare la decomposizione dell'acqua ossigenata.

Allo scopo però di poter fare parecchie esperienze in tempo relativamente breve, abbiamo studiato la decomposizione dell'acqua ossigenata mediante un catalizzatore, e a questo sistema abbiamo poi aggiunti i diversi acidi organici che era nostra intenzione impiegare, per osservare un eventuale rallentamento nella velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata stessa.

Per la preparazione della soluzione di acqua ossigenata si operò nel solito modo, cioè partendo dal perossido di bario.

Si cominciò anzitutto dal purificare questo composto sciogliendolo in acido cloridrico e trattando questa soluzione con acqua di barite per eliminare Fe, Al, ecc.; dopo filtrazione si aggiunse soluzione di idrato di bario in eccesso, e così si ottenne il perossido di bario puro che venne raccolto su filtro e lavato fino a scomparsa della reazione del cloro. Il perossido di bario venne poi trattato con acido solforico, e la soluzione di acqua ossigenata così ottenuta venne sottoposta, dopo filtrazione, alla distillazione nel vuoto. Non ci preoccupammo di ottenere una soluzione concentrata, bastando al nostro scopo una soluzione diluita.

⁽¹⁾ Chem. Zentralblatt, 1908, II, pag. 1653 e 1909, II, pag. 2054.

⁽²⁾ Chem. Zentralblatt, 1908, I, 1342.

⁽³⁾ Chem. Zentralblatt, 1908, I, 1438.

⁽⁴⁾ Chem. Zentralblatt, 1910, I, 55.

⁽⁵⁾ Chem. Zentralblatt, 1911, II, 1077.

⁽⁶⁾ Chem. Zentralblatt, 1912, I, 296.

Ottenuta così la soluzione di acqua ossigenata pura, abbiamo pensato alla scelta del catalizzatore che agevolasse, come si è detto, la scomposizione dell'acqua ossigenata allo scopo di vedere quale influenza esercitassero su tale catalisi i diversi acidi che ci proponevamo di studiare.

Fu scelto a tale scopo il solfato manganoso sia perchè, avendo intenzione di eseguire le titolazioni dell'acqua ossigenata con permanganato, tale composto non influiva sulla titolazione, sia perchè già Bredig e Müller⁽¹⁾ avevano accertato un'influenza catalitica positiva del solfato manganoso sulla scomposizione dell'acqua ossigenata. Però Bredig e Müller hanno studiato tale catalisi in soluzione alcalina, mentre nel nostro caso doveva agire in soluzione neutra; abbiamo quindi dovuto fare delle esperienze preliminari allo scopo di trovare le condizioni opportune.

Prima di esporre i risultati delle nostre esperienze, diciamo subito che gli acidi organici da noi adoperati, vennero purificati, non solo per averli più puri, ma anche perchè essendo essi in generale assai poco solubili il prepararli di fresco e in stato finamente suddiviso significava aumentarne la solubilità.

Le titolazioni dell'acqua ossigenata sono state fatte, come si è detto, con permanganato e in soluzione solforica; il permanganato usato era circa $\frac{n}{100}$. Per quanto poi concerne la soluzione di acqua ossigenata si fece in modo che preparando i singoli miscugli si venisse ad avere inizialmente nel miscuglio stesso la concentrazione di circa $\frac{1}{50}$ g. mol. H_2O_2 per litro.

Ancora riguardo agli acidi impiegati osserviamo che essi in genere non hanno un'azione sensibile sul permanganato; tuttavia anche dove ha luogo una riduzione del permanganato (come nel caso dell'acido ossalico) facciamo rilevare come ciò non porti differenza nei risultati delle esperienze trattandosi di un fattore che si può ritenere quasi assolutamente costante.

La temperatura media a cui furono fatte le esperienze è di 25°. In quanto segue vengono esposti i risultati delle esperienze da noi eseguite.

Anzitutto per studiare l'influenza del solfato manganoso in soluzione neutra sulla velocità di scomposizione dell'acqua ossigenata, si fecero diverse prove impiegando la soluzione di acqua ossigenata ottenuta nel modo indicato, e aggiungendovi un certo numero di $cm.^3$ di soluzione di $MnSO_4$. Di questa ne fu usata inizialmente una contenente $\frac{1}{100.000}$ di g. mol. $MnSO_4$ per $cm.^3$ e via via venne aumentata la quantità di solfato manganoso finchè si giunse a riscontrare un'azione catalitica nettamente sensibile sulla soluzione di acqua ossigenata.

(1) Zeitschr. f. phys. Ch., 31 (1899), pag. 258.

Si ebbero i seguenti risultati:

I. Prova:

5 cm.³ soluzione H₂O₂ + 1 cm.³ $\frac{\text{MnSO}_4}{100.000}$ + 15 cm.³ H₂O (vol. tot. 21 cm.³).

Tempi	cm. ³ di K Mn O ₄ corrispond. a 5 cm. ³ del miscuglio
0	14.1
3 ore	13.7
17 "	12.7
30 "	11.9

Essendo qui troppo lento il processo di decomposizione dell'acqua ossigenata, si preparò un altro miscuglio:

II. Prova:

5 cm.³ soluzione H₂O₂ + 10 cm.³ $\frac{\text{MnSO}_4}{100.000}$ + 6 cm.³ H₂O (vol. tot. 21 cm.³).

Tempi	cm. ³ di K Mn O ₄ corrispond. a 5 cm. ³ del miscuglio
0	14
5 ore	13.3
10 "	12.8

Da questa II prova scaturisce che anche in soluzione neutra il solfato manganoso esercita, a seconda della quantità, un'azione catalitica acceleratrice sulla scomposizione dell'acqua ossigenata; se ne deduce però altresì che affinché la velocità di reazione sia sufficientemente grande, occorrono quantità relativamente forti di MnSO₄. Si preparò quindi una soluzione di solfato manganoso contenente $\frac{1}{1000}$ di gr. mol. per cm.³. Si ebbe così:

III. Prova:

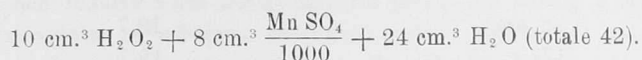
5 cm.³ H₂O₂ + 4 cm.³ $\frac{\text{MnSO}_4}{1000}$ + 12 cm.³ H₂O (vol. totale 21 cm.³).

Tempi	cm. ³ di K Mn O ₄ corrispond. a 5 cm. ³ del miscuglio
0	14.1
3 ore	13.1
18 "	10.6
25 "	9.7

Da tali numeri risulta che in questo caso si ha una scomposizione abbastanza rapida dell'acqua ossigenata; e perciò nelle esperienze che seguono abbiamo sempre preparato miscugli le cui soluzioni fossero vicine a questi rapporti di concentrazione. Nelle condizioni, ora esposte, prolungando l'osservazione per un tempo abbastanza lungo, abbiamo ottenuto i valori riportati nella tabella I. Esprimendo poi graficamente questi dati, cioè riportando semplicemente come ordinate i cm.³ di permanganato impiegati per la tito-

lazione, nei tempi successivi, di 5 cm.³ di miscuglio, si ottiene la curva I (ved. fig.); è ovvio che in tal modo le ordinate della curva risultano proporzionali alla quantità di acqua ossigenata presente ai vari tempi.

TABELLA I (curva I).

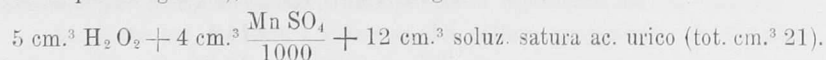


Tempi	cm. ³ di KMnO ₄ corrispond. a 5 cm. ³ del miscuglio
0	14.1
5 ore	12.9
23 "	10.3
32 " e 30'	9.4
50 "	7.6
56 " e 30'	6.8
72 " e 30'	4.8
79 "	4.0

Stabilito così l'andamento della scomposizione in presenza di solfato manganoso, si passò a fare le esperienze relative agli acidi organici, sostituendo in tutto o in parte i cm.³ di acqua distillata con altrettanti cm.³ di soluzioni degli acidi da studiare. Per il resto cercammo di mantenerci, come abbiamo detto, all'incirca negli stessi rapporti di concentrazione usati nelle esperienze suesposte.

1. *Acido urico.*

Ai cm.³ di acqua distillata delle esperienze precedenti si sostituirono altrettanti cm.³ di soluzione satura di acido urico. Così in una prima prova (che corrisponderebbe alla prova III con solfato manganoso puro e semplice ed acqua ossigenata), si ottennero i seguenti risultati:



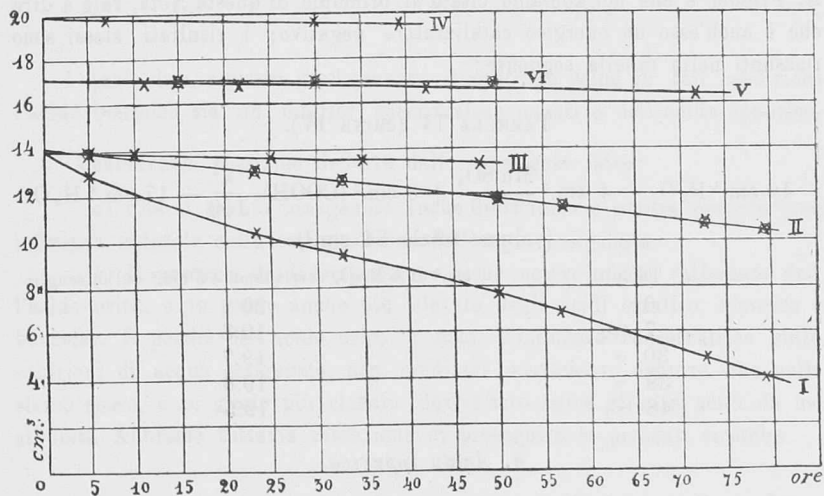
Tempi	cm. ³ di KMnO ₄ corrispond. a 5 cm. ³ del miscuglio
0	14.2
17 ore	13.0
25 "	12.5
40 " e 30'	11.8

Considerato il notevole rallentamento che si desume da questi numeri, venne istituita l'esperienza parallela a quella riportata nella tabella I. La tabella II ne riassume i risultati e la curva II ne riproduce l'espressione grafica.

TABELLA II (curva II).

10 cm.³ H₂O₂ + 8 cm.³ $\frac{\text{Mn SO}_4}{1000}$ + 24 cm.³ soluzione satura acido urico
(totale 42).

Tempi	cm. ³ di KMnO ₄ corrispond. a 5 cm. ³ del miscuglio
0	14.2
5 ore	13.9
23 "	13.0
32 " e 30'	12.6
50 "	11.8
56 " e 30'	11.5
72 " e 30'	10.7
79 "	10.4



È già evidente in questi numeri, e soprattutto nella curva corrispondente ad essi, il forte rallentamento nella scomposizione dell'acqua ossigenata apportato dall'aggiunta di acido urico rispetto all'esperienza con acqua ossigenata e solfato manganoso solo.

2. Acido benzoico.

Analoghe esperienze vennero fatte con soluzione satura di acido benzoico; i risultati sono esposti nella seguente tabella, e graficamente rappresentati dalla curva III.

TABELLA III (curva III).

10 cm.³ H₂O₂; 8 cm.³ $\frac{\text{Mn SO}_4}{1000}$; 24 cm.³ soluzione satura acido benzoico (totale 42).

Tempi	cm. ³ di KMnO ₄ corrispond. a 5 cm. ³ del miscuglio
0	14.0
10 ore	13.8
25 "	13.6
35 "	13.4
48 "	13.3

L'acido benzoico si dimostrerebbe quindi un ottimo catalizzatore negativo.

3. *Acido ossalico.*

I risultati ottenuti con questo acido confermano il fatto accertato da A. Fischer e che noi abbiamo citato al principio di questa Nota, vale a dire che è anch'esso un energico catalizzatore negativo; i risultati stessi sono riassunti nella tabella seguente:

TABELLA IV (curva IV).

10 cm.³ H₂O₂ + 4 cm.³ $\frac{\text{Mn SO}_4}{1000}$ + 3 cm.³ (COOH)₂ $\frac{n}{100}$ + 17 cm.³ H₂O
(volume totale 34 cm.³).

Tempi	cm. ³ di KMnO ₄ corrispond. a 5 cm. ³ del miscuglio
0	20
7 ore	19.8
30 "	19.7
39 "	19.6
48 "	19.5

4. *Acido ippurico.*

I risultati ottenuti con questo acido sono riportati nella seguente tabella:

TABELLA V (curva V).

10 cm.³ H₂O₂ + 4 cm.³ $\frac{\text{Mn SO}_4}{1000}$ + 20 cm.³ soluzione satura acido ippurico
(volume totale 34 cm.³).

Tempi	cm. ³ di KMnO ₄ corrispond. a 5 cm. ³ del miscuglio
0	17.1
11 ore	16.9
22 "	16.8
42 "	16.7
72 "	16.3

Siccome nelle esperienze riportate nelle tabelle IV e V abbiamo usato concentrazioni un po' diverse in H_2O_2 ed $MnSO_4$, riportiamo qui per comodità di confronto un'esperienza eseguita in identiche condizioni, ma con acido benzoico.

TABELLA VI (curva VI).

$10 \text{ cm.}^3 H_2O_2 + 4 \text{ cm.}^3 \frac{MnSO_4}{1000} + 20 \text{ cm.}^3 \text{ soluz. satura acido benzoico}$
(volume totale 34 cm.^3).

Tempi	cm.^3 di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^3 del miscuglio
0	17.1
15 ore	17.0
30 "	16.9
49 "	16.8

I quali dati, espressi graficamente, dimostrano come in tali condizioni l'acido benzoico sia un miglior catalizzatore negativo dell'acido ippurico.

Concludendo, possiamo dedurre dalle esperienze fatte:

a) Che il solfato manganoso anche in soluzione neutra esercita una influenza notevole sulla scomposizione dell'acqua ossigenata.

b) Il processo di decomposizione viene notevolmente rallentato dall'acido urico, e in grado anche più elevato degli acidi ossalico, ippurico e benzoico. E poichè dell'acido urico è nota l'influenza conservatrice sulle soluzioni di acqua ossigenata, non crediamo arrischiato dedurre che nello stesso senso, e in grado più elevato, dovrebbero agire gli altri acidi da noi studiati. Abbiamo tuttavia intenzione di proseguire le presenti ricerche.

Chimica. — *Sulla reazione del nitroprussiato con l'acetone.*
Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio A. ANGELI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.