

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

colla 417, mentre l'assorbimento dei raggi meno rifrangibili accenna ancora a una banda intorno a 594. Forse l'allargamento delle bande è dovuto alle variazioni di acidità del liquido, mentre l'assorbimento maggiore dipende dalle nuove molecole del composto colla glicocollo. Ad ogni modo è certo che la soluzione cloridrica risente assai più la presenza della glicocollo che non la solforica, in pieno accordo coi risultati del lavoro chimico. Una interpretazione sicura delle variazioni si potrebbe avere confrontando i vari spettri con quello del composto puro, ma, come si è accennato nella Nota sopra citata, non ci è finora stato possibile di ottenerlo se non in piccola quantità, onde non lo si è ancora potuto esaminare spettrograficamente come sarebbe desiderabile, e come si spera di fare in seguito ⁽¹⁾.

L'esame degli spettri di assorbimento sarà usato ancora come sussidio in quello studio sui sali uranosi che, come ho accennato nella Nota precedente, si sta continuando in questo laboratorio: e ciò tanto più, in quanto i notevoli e recenti lavori di H. C. Jones hanno mostrato che gli spettri di assorbimento, oltre a definire gli individui chimici isolati, posson servire a seguire le graduali variazioni degli equilibri chimici in seno alle soluzioni.

Chimica. — *Azione dell'acqua distillata sull'alluminio non puro.* Nota di A. SCALA, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

Questo studio è stato iniziato in collaborazione colla compianta sign^a. dott^a. Margherita Mengarini ⁽²⁾ ed è il seguito di altri, già pubblicati, sui metalli piombo, argento, platino, ecc. ⁽³⁾. Interrotta disgraziatamente la collaborazione, esso è stato da me proseguito e terminato, ed i risultati espongo nella Nota presente.

Si doveva conoscere se l'alluminio, metallo non ossidabile, si discioglie nell'acqua distillata, allo stato colloidale, come fanno l'argento ed il platino. Perciò, fu foggiato a coppa un pezzo di lamina di alluminio, acquistata dalla Casa Kahlbaum di Berlino: fu pulimentata con carta vetrata la superficie

⁽¹⁾ Da esperienze che ho in corso sembra che lo si possa ottenere dalla insolazione del pirouranato potassico sospeso in una soluzione idroalcolica di glicocollo; ma la riduzione procede assai lentamente. A. M.

⁽²⁾ Di questo lavoro ha già fatto cenno la predetta signora nella conferenza alla Società chimica di Milano. Rendiconti della Società chimica italiana, serie 2^a, vol. IV, pag. 221, an. 1912.

⁽³⁾ Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei, vol. 18, pag. 111.

” ” ” ” ” ” ” 18, pag. 542.

” ” ” ” ” ” ” 19, pag. 505.

” ” ” ” ” ” ” Memoria, vol. VIII, 1911.

interna della coppa, per mettere a nudo il metallo, fu lavata prolungatamente prima con acqua comune, per allontanare il pulviscolo aderente, poi con acqua distillata comune e finalmente con acqua distillata, ridistillata in apparecchio di vetro colle precauzioni indicate da Kohlrausch per le determinazioni di conducibilità. Dopo ciò, si riempiva la coppa con acqua distillata pura e si riscaldava direttamente con fiamma a gas così da far bollire l'acqua dolcemente e prolungando l'ebollizione per molte ore, avendo cura di aggiungere sempre nuova acqua distillata pura, per sostituire quella evaporata.

Si osservava, dopo qualche ora, alla superficie del liquido, una pellicola dorata non continua, e la parte immersa della capsula assumeva pure una tinta dorata, la quale, col proseguire dell'ebollizione, scompariva quasi per intero, tanto dalla pellicola, quanto dalla capsula.

Il liquido concentrato presentava all'ultramicroscopio i caratteri di una soluzione colloidale e veramente conteneva allumina, come le reazioni hanno chiaramente dimostrato.

Nessun dubbio, quindi, che l'alluminio si fosse sciolto nell'acqua distillata, non già allo stato metallico, ma allo stato di ossido idrato, dopo, cioè, di aver subito una ossidazione. Per questo, l'alluminio sembra discostarsi dai metalli argento e platino, i quali, presumibilmente, si sciolgono allo stato metallico⁽¹⁾. Oscurissima è apparsa la colorazione dorata della pellicola e della superficie interna della coppa, poichè non si poteva supporre dovuta ad un sottossido, come credeva la signora Mengarini, non conoscendosi composti colorati dell'alluminio; e nemmeno si poteva supporre dovuta ad uno stato fisico dell'ossido idrato, perchè non si trova alcun cenno certo di questo nella non scarsa letteratura chimica e chimica-colloidale. Ma di ciò avrò occasione di parlare in seguito: ora noto che l'esperienza, antecedentemente descritta, offre il fianco alla obbiezione, ripetuta da molti, che la soluzione colloidale si formi, non già per azione dell'acqua distillata, ma dei gas o vapori acidi, alcalini o neutri, contenuti sempre negli ambienti dei laboratori chimici.

Per evitare questa obbiezione, è stata ripetuta l'esperienza in condizioni un po' diverse da quelle antecedentemente descritte.

La coppa di alluminio fu pulimentata internamente e nuovamente con carta vetrata, così da mettere a nudo la superficie metallica; poi, dopo lavata, come è stato già detto, fu riempita di acqua distillata recentissima, e posta sotto una campana, ove già trovavasi una vaschetta di porcellana, contenente soluzione concentrata di idrossido di potassio. Così facendo, si riduceva al minimo la quantità di acido carbonico che poteva sciogliersi nell'acqua, come pure degli altri gas o vapori acidi eventualmente esistenti nell'aria ambiente, perchè il contatto dell'acqua coll'aria era brevissimo e perchè sotto la cam-

(¹) Rendiconti Soc. chim. ital., serie 2^a, vol. IV, pag. 220, an. 1912.

pana l'acqua avrebbe potuto cedere, se non tutti, almeno in parte quei gas o vapori assorbibili dalla potassa.

Questa esperienza fu iniziata nel luglio del 1910, e l'acqua rimase in contatto coll'alluminio fino al novembre dello stesso anno, ad una temperatura che aveva oscillato tra 22° e 26°, senza che apparisse alcun segno di alterazione.

Però, nel novembre stesso osservai che la superficie metallica immersa incominciava a perdere il suo colorito bianco caratteristico e diveniva scura; e, dopo due giorni, era decisamente nerastra. Contemporaneamente apparve una leggera pellicola bianca alla superficie dell'acqua e, in seguito, alcune bolle bianche che accennavano all'inizio di una schiuma bianca causata da sviluppo di gas in seno ad una soluzione colloidale di allumina.

Attesi solo qualche giorno, poi decantai l'acqua dalla coppa e feci asciugare all'aria la coppa stessa. Nell'acqua trovai allumina in quantità piccola, e sulla superficie immersa vidi uno strato di materia bianco-giallastra, in qualche punto anche marrone, che difficilmente si distaccava e che un'analisi sommaria dimostrò essere costituito, in massima parte, di allumina con tracce di ferro e di una sostanza marrone, insolubile anche negli acidi concentrati.

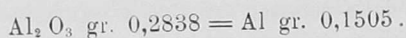
Ripetei l'esperienza, aumentando solo la superficie dell'alluminio immersa, disponendo sul fondo della coppa un buon numero di listerelle pulimentate di alluminio della qualità stessa di quello della coppa.

L'esperienza fu iniziata il 27 dicembre 1910. Dopo tre mesi all'incirca, la superficie metallica immersa divenne scura, quasi nera, come nella esperienza antecedente, e contemporaneamente cominciarono a manifestarsi delle bollicine di gas, che uscivano di tanto in tanto dal cumulo delle listerelle ed ascendevano alla superficie liquida, in ispecie quando col pugno si batteva sul tavolo ove era posta la coppa.

Dal 27 marzo al 18 aprile fu continuo lo sviluppo di gas, il quale può essere approssimativamente valutato a più di 100 cmc. Il 18 aprile fu interrotta l'esperienza: il liquido, contenuto nella coppa, fu versato in un *becher* di vetro di Jena, ed aveva un aspetto molto torbido, per un finissimo precipitato bianco in sospensione. La coppa e le listerelle erano ricoperte, quasi per intero, di uno strato fortemente aderente di allumina, dello stesso colore di quello formatosi nella esperienza antecedente.

Ho determinato l'allumina contenuta nell'acqua, decantata dalla coppa, non già per conoscere la quantità di alluminio in questa esperienza trasformato, ma per offrire un dato numerico a chi voglia farsi un'idea concreta della importanza della reazione. L'allumina è stata sciolta nella potassa caustica; la soluzione è stata filtrata quantitativamente, per liberarla dalle pochissime sostanze rimaste indissolte, ed il filtrato trattato con cloruro d'ammonio, per precipitare nuovamente l'allumina.

Ho ottenuto:



Tuttociò non bastava per chiarire interamente il fenomeno: era necessario di conoscere ancora se il gas che si sviluppava fosse unico, oppure risultasse di una mescolanza, e se la reazione, nel suo andamento, assumesse una fisionomia speciale e caratteristica. Perciò, ripetei l'esperienza, disponendola in modo da raccogliere una parte del gas (raccolgerlo tutto era impossibile) che si sviluppava nella trasformazione dell'alluminio, per azione dell'acqua distillata. E, cioè, nel fondo della coppa pulimentata internamente, ho messo delle listerelle di alluminio, pure pulimentate, e sopra queste una coppetta-imbuto, dello stesso alluminio, colla concavità in basso, la quale coppetta aveva un foro alla sommità della curvatura, munito di un corto tubo, pure dello stesso alluminio ed ivi fissato per pressione. Riempivo la coppa interamente di acqua distillata pura, così da sommergere il tubo del piccolo imbuto, che copriva le listerelle e con opportune manovre scacciavo tutta l'aria trattenuta dalle listerelle stesse. Riempivo un eudiometro graduato, della capacità di 25 cmc., con acqua distillata pura e lo capovolgevo sul tubo corto dell'imbuto di alluminio, per raccogliere il gas che si sviluppava al di sotto di questo. Il tutto ho messo sotto campana, in presenza di soluzione concentrata di potassa caustica. L'esperienza è stata iniziata il 20 aprile e seguita attentamente e scrupolosamente.

Ecco il diario delle osservazioni:

- 1 maggio. La superficie metallica immersa e visibile comincia ad annerirsi. Nell'eudiometro si osserva una bolla piccolissima, forse di aria rimastavi.
- 7 " La stessa superficie metallica è fortemente annerita. Nell'eudiometro la bolla non è ingrandita.
- 8 " Alla superficie del liquido si vede manifestamente un po' di ossido idrato bianco ed un abbondantissimo sviluppo di gas, tale da far sembrare in fermentazione il liquido. Molte bolle persistono alla superficie, per le proprietà colloidali acquistate dall'acqua. Comincia a raccogliersi gas nell'eudiometro; però in proporzione apparentemente molto minore di quella in cui si sviluppa all'esterno dell'imbuto.
- 9 " Separazione abbondante di ossido idrato; sviluppo abbondantissimo di gas all'esterno, abbondante sotto l'imbuto. Schiuma abbondante alla superficie dell'acqua. Nel pomeriggio, pare che si intensifichino il processo di ossidazione e lo sviluppo di gas.
- 10 " Sviluppo fortissimo di gas sotto l'imbuto; in una notte l'eudiometro si è riempito, ed il gas ha forse traboccato. Esternamente

pare che lo sviluppo di gas non sia aumentato; però alla superficie del liquido vi ha tale una schiuma che non riesce visibile il fondo della coppa.

11 maggio	Nella notte il gas ha riempito l'eudiometro e forse ha traboccato. Alle 8 si sostituisce un altro eudiometro, il quale alle 17 è nuovamente pieno di gas. Si sostituisce un altro eudiometro pieno di acqua.
12 "	Nella notte l'eudiometro non si è riempito totalmente. La reazione accenna a diminuire. Alle 10 il gas ha riempito l'eudiometro, che si sostituisce immediatamente.
15 "	Il gas ha traboccato. Alle 11 si sostituisce l'eudiometro.
16 "	Alle 11 il gas raccolto nell'eudiometro ha appena il volume apparente di 10 cmc.
17 "	Alle 12 il gas raccolto ha raggiunto il volume apparente di 15 cmc.
18 "	Alle 11 il gas è aumentato fino a 22,7 cmc.
19 "	Alle 8 il gas ha riempito l'eudiometro, che si sostituisce immediatamente con altro pieno di acqua. Nel contempo si toglie dalla coppa un po' d'acqua, che si mette in disparte in un <i>becher</i> di vetro di Jena.
22 "	Il gas ha raggiunto il volume apparente di 10 cmc.
23 "	Il gas è arrivato, alle 16, a 15 cmc. Fuori dell'imbutino nulla di notevole.
24 "	Alle 17 il gas ha raggiunto il volume apparente di 18 cmc.
27 "	Alle 10 il gas ha raggiunto il volume di 25 cmc. Si sostituisce un altro eudiometro pieno di acqua distillata.
29 "	Alle 15 il gas ha raggiunto il volume apparente di 5,0 cmc.
30 "	" 15 " " " " " 7,5 "
31 "	" 16 " " " " " 9,0 "
1 giugno	" 15 " " " " " 10,5 "
2 "	" 16 " " " " " 12,0 "
5 "	" 16 " " " " " 16,0 "
6 "	" 16 " " " " " 17,5 "
7 "	" 18 " " " " " 18,5 "
8 "	" 18 " " " " " 19,5 "
9 "	" 16 " " " " " 20,5 "
12 "	" 10 " " " " " 25,0 "

Si interrompe l'esperienza.

L'acqua, molto torbida, si decanta nel *becker*, ove già era stata messa quella esuberante, facendo rimanere in posto la coppetta-imbuto e le listerelle sottostanti.

Si osserva che la superficie metallica esterna, ovvero esposta alla luce, è ricoperta di uno strato di idrossido gelatinoso, che facilmente si asporta con un leggero strofinamento col polpastrello del dito o con una barba di penna. Sotto questo strato gelatinoso se ne trova un altro di idrossido colorato in giallo chiaro, fortemente addensato, tenacemente aderente al metallo e qua e là chiazzato o striato di un vero marrone più o meno scuro.

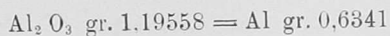
La coppetta imbuto, nella parte inferiore, e le laminette, sotto questa disposte, avevano un colorito bianco e non giallo, pur essendo ricoperte, in tutta la superficie, di uno strato di idrossido addensato e fortemente aderente.

Per una determinazione quantitativa dell'idrossido, formatosi per trasformazione dell'alluminio, ho tentato di distaccare lo strato aderente al metallo, evitando di asportare particelle del metallo stesso. Ciò è stato da me ottenuto solo in parte, riscaldando direttamente, con fiamma a gas e per piccole porzioni, la coppa, la coppetta-imbuto, e le listerelle, perchè l'idrossido nel riscaldamento si sollevava e schizzava, rimanendone però aderente una porzione non piccola, che in nessun modo è stata potuta asportare. Debbo far notare che distaccandosi l'ossido, l'alluminio sottostante non era bianco lucente, ma di un colorito marrone ed opaco.

L'ossido, così raccolto, è stato sospeso nell'acqua e trattato a caldo con potassa caustica. Si è ottenuto una soluzione ed un residuo marrone, il quale è stato poi raccolto su di un piccolo filtro, lavato lungamente con soluzione debole di potassa bollente e finalmente con acqua distillata.

La soluzione è stata unita all'acqua decantata dalla coppa e contenente dell'idrossido di alluminio, per avere un'unica soluzione nella potassa; la sostanza marrone è stata distaccata dal filtro nel miglior modo, con una spruzzetta, e passata in una capsula di porcellana.

Soluzione. Questa soluzione, debolmente colorata in giallo, è stata trattata con cloruro d'ammonio, per precipitare l'allumina, la quale poi è stata raccolta, lavata e pesata colle prescrizioni note per questa determinazione. Ho ottenuto:



Quantità molto inferiori alla realtà, perchè, come ho già detto, una gran parte dell'idrossido è rimasto tenacemente adeso alla superficie metallica.

Sostanza marrone. La sostanza marrone era in quantità troppo piccola per un'analisi vera e propria; sibbene sufficiente per alcune indagini soltanto.

Trattata ripetutamente con acido cloridrico a freddo ed a caldo, si è disciolta solo in parte, e nella soluzione è stato trovato ferro ed allumina. La parte indisciolta, trattata con acqua regia a caldo, si è disciolta ancora in parte e la parte disciolta risultata di ferro e di allumina. Finalmente il residuo è stato fuso con una piccola quantità di carbonato di potassio, e nel prodotto della fusione ho potuto constatare ancora il ferro. Non mi è stato

possibile di ricercare la silice, che certamente doveva far parte di questa combinazione, sia chimica, sia colloidale, perchè le proprietà troppo chiaramente la scoprono. Cioè, cotesta sostanza marrone non può essere un misto di ossido di ferro e di allumina, perchè questa avrebbe dovuto sciogliersi nei ripetuti trattamenti alcalini, e l'ossido di ferro residuo avrebbe dovuto sciogliersi in seguito nell'acido cloridrico o nell'acqua regia. Invece, sempre vediamo che si sciolgono uniti ferro ed allumina, come prodotti di disgregazione parziale di un composto, che li contenga ambedue, legati con un'affinità non debole.

Gas. Il gas che si è potuto raccogliere e misurare è stato di cmc. 225; però non è che una parte di quello che veramente si è formato nella reazione e che non è stato raccolto.

Per l'analisi del gas ho operato come segue;

Ho misurato il gas, raccolto nell'eudiometro, alla temperatura dell'ambiente ed alla pressione del momento, servendomi di un bagno a mercurio: 20,5 cmc. Ho introdotto nell'eudiometro un pezzetto di potassa caustica; ho rimescolato abbondantemente, per assorbire l'acido carbonico, nel caso che fosse stato presente, ed ho nuovamente misurato il gas: 20,5 cmc. Ho introdotto un tubicino di vetro pieno di acido pirogallico compresso, ho agitato di nuovo lungamente ed ho di nuovo misurato il gas: 20,5 cmc. Quindi il gas non contiene nè acido carbonico nè ossigeno.

Per vedere se fosse idrogeno, ho preso in un eudiometro un'altra porzione di gas, misurata esattamente: poi l'ho mescolata ad un certo volume di ossigeno, pure misurato esattamente: ho fatto scoccare la scintilla, tenendo immerso quasi interamente l'eudiometro nel mercurio, ed ho avuto una esplosione abbastanza forte. È rimasto un residuo di gas che pure ho misurato.

Ecco i dati numerici:

Gas preso per la determinazione, a 0° e 760 ^{mm} :	cmc.	6,1
Gas, più ossigeno aggiunto	" "	18,0
Gas residuo dalla esplosione	" "	6,0

Il residuo di gas è forse un miscuglio d'azoto e di idrogeno formatosi per l'aria probabilmente contenuta nell'ossigeno usato, che era quello elettrolitico del commercio, travasato in apparecchi appositi.

In ogni modo, non mi pare dubbio che il gas, sviluppatosi nel contatto dell'acqua distillata coll'alluminio, sia idrogeno, troppo evidentemente svelandolo i fatti.

Dunque, dalla reazione dell'acqua distillata sull'alluminio si ottiene: allumina; una sostanza marrone che è un composto di allumina, ferro, e forse silice; gas idrogeno.