

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

Come si vede dal decorso di una retta che si facesse passare per B (1-5-8) e per il vertice H^2O , il composto 1-5-8 può venir sciolto in acqua a 30° senza subire decomposizione. La solubilità in acqua risulta uguale a 9,10 del sale considerato anidro (riferita a 100 parti di soluzione) e a 12,35 del sale idrato (riferita pure a 100 parti di soluzione).

Sulla solubilità del composto 2-4-5 in acqua pura ritornerò in una delle prossime note riguardanti questo sistema, che come ho già detto sarà studiato a diverse altre temperature.

Chimica. — *Solubilità dell'alluminio non puro nell'acqua distillata.* Nota di ALBERTO SCALA, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Prima di discutere i risultati, esposti nella Nota precedente, era necessario di conoscere la composizione dell'alluminio che aveva servito per le esperienze, altrimenti certi risultati sperimentali avrebbero potuto essere male interpretati, ovvero avrebbe potuto essere attribuita all'alluminio una azione in realtà dovuta ad altro metallo contenutovi come impurità, od alla lega dei due.

Riferisco i risultati dell'analisi, ottenuti seguendo i dettami dei migliori trattati di analisi quantitativa:

| | | |
|---------------------|---|---------|
| Alluminio | % | 99,371 |
| Ferro | " | 0,070 |
| Silicio | " | 0,401 |
| Calcio | " | traccie |
| Sodio | " | 0,039 |
| TOTALE | " | 99,881 |

I dati analitici dimostrano che l'alluminio è tutt'altro che puro; ma che è uno dei migliori prodotti industriali odierni, preparato con materie prime relativamente pure e con metodi più perfetti degli antichi. Secondo Moissan, oggi l'industria può dare un alluminio a 980 millesimi, non contenente che 5 o 10 millesimi di ferro e di silicio e traccie di sodio. Devo aggiungere, ancora, che, per quante ricerche siano state fatte, non è stato possibile di avere un alluminio puro, quale sarebbe stato necessario per istituire confronti in esperienze di tanta importanza. Poichè si trattava di decidere se la ossidazione dell'alluminio avvenga per azione diretta od indiretta dell'acqua distillata, e se l'alluminio sia veramente un metallo così ossidabile nell'acqua, quale i fatti lo dimostrano. Nella impossibilità, adunque, di affrontare il problema direttamente, ho dovuto ricorrere ad una via indiretta,

molto più lunga, la quale però doveva egualmente condurmi alla soluzione desiderata.

Prima di tutto, non si può più accogliere il dubbio che l'idrogeno abbia potuto svilupparsi per l'azione dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi sull'acqua; perchè l'analisi dimostra che questi metalli, costituenti l'impurità dell'alluminio, sono in quantità troppo piccola e sporzionata agli effetti reattivi descritti, ed anche perchè questi avrebbero reagito sull'acqua, non già dopo un tempo molto lungo, ma immediatamente. Quindi lo sviluppo dell'idrogeno avrebbe dovuto manifestarsi all'inizio dell'esperienza, e proseguire, sebbene lentamente, fino alla intera trasformazione dei metalli alterabili coll'acqua, o fino a che circostanze speciali non avessero opposto un ostacolo.

Non rimaneva dunque da prendere in considerazione che il ferro, e supporre in esso la funzione ossidante e catalizzatrice contemporaneamente, perchè la sua quantità nell'alluminio è molto piccola e perchè d'altra parte la reazione ha tutto l'andamento diastasio. Però, se tali proprietà non sono estranee al ferro in combinazioni organiche, dubbie dovevano esser credute nel caso dell'alluminio, di cui mi occupo, perchè non vi ha esempio, che io sappia, da suggerire previsione siffatta.

Per la qual cosa, ho creduto opportuno di istituire alcune esperienze, per riprodurre artificialmente il fenomeno, quale si era manifestato nel procedimento naturale. Poichè, pensavo, se il ferro rappresenta in realtà, la causa della ossidazione dell'alluminio, è necessario che esso passi prima in soluzione nell'acqua allo stato di ossido idrato colloidale e poi reagisca sull'alluminio e lo trasformi. Onde, il lungo contatto dell'acqua distillata coll'alluminio, prima che si manifesti l'annerimento della superficie metallica immersa: lo sviluppo d'idrogeno e la trasformazione dell'alluminio in ossido idrato, in seguito.

Se così sia veramente, l'attacco dell'alluminio avrebbe potuto essere accelerato, quando la superficie metallica fosse venuta in contatto con una soluzione colloidale di ossido di ferro.

Ho preso, perciò, due bicchierini di alluminio commerciale, della capacità di 100 cmc. all'incirca; li ho pulimentati internamente con carta vetrata, li ho lavati accuratamente con acqua comune, con acqua distillata pura, e finalmente li ho riempiti ambedue con acqua distillata e posti sotto campana con vaschetta contenente soluzione concentrata di potassa. In uno, poi, ho immerso una lamina di ferro pulimentata e ve l'ho lasciata per un'ora, nella speranza che si fosse disciolto ferro, sufficiente per la reazione, quantunque sapessi, per esperienze istituite all'uopo, che in tale spazio di tempo si sciogliono gr. 0,00030 di ferro, nella forma di ossido. Ho lasciato così i due bicchierini alla temperatura dell'ambiente, sottoposti ad una osservazione continua e diligente.

Dopo 4 giorni, il liquido contenente ferro ha preso un aspetto diverso da quello dei giorni antecedenti, e piuttosto nerastro: contemporaneamente la superficie metallica immersa ha preso pure un tono nettamente nerastro. Al quinto giorno, hanno incominciato a svilupparsi bolle di gas, proprio come è avvenuto nell'esperimento diretto; mentre nel bicchierino con acqua distillata pura non si è manifestato alcun cambiamento.

Non contento di ciò, e temendo che la immersione della lamina di ferro nell'acqua contenuta nel bicchierino stesso, ove doveva avvenire la reazione, avesse potuto provocare fenomeni elettrici, capaci di favorire la reazione od anche di deviare l'andamento ordinario di una ipotetica reazione, ho voluto rinnovare l'esperimento in condizioni un po' diverse da quelle dianzi descritte.

I bicchierini stessi, che hanno servito nella esperienza antecedente, sono stati vuotati dell'acqua, asciugati, pulimentati con carta vetrata e lavati, come è stato detto.

Uno è stato riempito con acqua distillata pura; l'altro è stato riempito con acqua distillata, nella quale poco anzi era stata immersa, per un'ora, una lamina pulimentata di ferro, in un bicchiere di vetro di Jena. Ho messo i due bicchierini sotto la campana e li ho osservati attentamente ed accuratamente. Dopo 7 giorni sulla superficie metallica immersa, nel bicchierino contenente acqua ferruginosa, incominciò a manifestarsi un annerimento; dopo 9 giorni la superficie immersa è nettamente nera e si sviluppa qualche bollicina di gas.

Nel liquido decantato si trovano solo tracce di alluminio e di ferro.

Nell'altro bicchierino nulla di notevole, e nell'acqua tracce dubbie di allumina.

Non contento ancora, ho voluto allargare l'esperimento, per trasformarlo da qualitativo in quantitativo, operando a freddo ed a caldo in recipienti più grandi e con masse d'acqua anche più grandi, ove si fosse potuta eseguire la determinazione del ferro con una certa sicurezza.

Ho messo, cioè, 400 cmc. di soluzione colloidale di ossido di ferro, ottenuta nel modo detto or ora, in un recipiente di alluminio capace e pulimentato internamente, e il tutto ho messo sotto campana con vaschetta contenente soluzione di potassa. Non ho avuto annerimento della superficie immersa, nemmeno dopo un mese.

Ho ripetuto l'esperimento, facendo bollire l'acqua ferruginosa per qualche ora, e non ho visto annerire affatto la superficie metallica immersa; invece si è ingiallita, ed alla superficie dell'acqua manifeste apparivano le pellicole giallo-dorate.

Ambedue gli esperimenti sono stati ripetuti più volte, sempre con identico risultato; per cui è stato inutile eseguire determinazioni quantitative, per dimostrare la probabile fissazione del ferro sull'alluminio. Contuttociò,

questi esperimenti non sono stati interamente senza frutto, perchè hanno dimostrato la influenza della superficie liquida, esposta all'aria, sui risultati, ed anche lo stato di ossidazione del ferro.

L'esperimento, però, che doveva dimostrare fino all'evidenza l'importanza del ferro nella ossidazione dell'alluminio è il seguente:

Ho fuso una certa quantità di alluminio con una certa quantità di ferro purissimo, fino alla liquefazione completa di ambedue. La massa, raffreddata e consolidata, è stata nuovamente fusa e colata, per eliminare le scorie ed il ferro che eventualmente non si fosse fuso e non amalgamato. Il piccolo blocco metallico ottenuto si presentava, dopo raffreddamento, del colore stesso dell'alluminio; era così fragile che non si modellava a colpi di martello, ma si frantumava ed internamente aveva struttura cristallina. Il ferro contenuto in questa lega è risultato dall'analisi seguente:

| | | |
|----------------------------------|-----------|----------|
| Lega presa per la determinazione | gr. | 2,4208 |
| Ossido ferrico separato e pesato | | » 0,5014 |
| Ferro calcolato dall'ossido | | » 0,3506 |
| Ferro in 100 di lega | | » 14,49 |

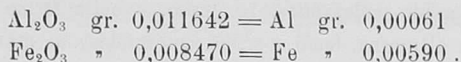
Della lega frammentata ho preso gr. 6,6, costituiti di 8 pezzetti grandi, 7 piccoli e pochi altri piccolissimi; li ho messi in un eudiometro, che poi ho riempito interamente con acqua distillata pura e capovolto in un piccolo *becher* di vetro di Jena, contenente pure acqua distillata, fino a toccarne il fondo, per modo che i pezzetti di lega non uscissero dall'eudiometro, discesi in basso. Dopo qualche ora, ho visto da questi sprigionarsi delle bolle di gas, che sulle prime ho preso per aria sciolta dalla lega, nel passaggio dallo stato liquido al solido, ma che poi ho dovuto attribuire al prodotto di una reazione, perchè non solo aumentavano di numero ma anche di grandezza.

Dopo 8 giorni, sono stati raccolti cmc. 21,7 di gas alla temp. di 15°,5 ed alla pressione di 761,59, ovvero cmc. 20,17 a 0° e 760^{mm}.

Questo gas non è assorbito affatto dalla potassa e dal pirogallato di potassio, e brucia con scoppio, allorchè si avvicini ad una fiamma. Quindi, non può essere che idrogeno, il quale proviene dalla decomposizione dell'acqua, provocata dall'ossidazione dell'alluminio, proprio come avveniva con lentezza negli esperimenti diretti e già noti.

L'acqua contenuta nel bicchierino, limpida e scolorata, è stata evaporata in bagnomaria fino a pochi centimetri cubici, ed il residuo è stato trattato con un po' di soluzione concentrata di potassa, per sciogliere l'allumina e separare il ferro. Si è manifestato uno sviluppo di gas, che ha destato in me molta meraviglia, perchè non si poteva supporre che pezzetti o polvere di alluminio o di lega fossero passati inavvertiti nell'acqua. Contuttociò, ho seguito l'evaporazione ed ho ottenuto un deposito nero piccolissimo, come di ferro ridotto.

Ho determinato in questo residuo l'allumina ed il ferro ed ho avuto, i risultati seguenti:



Ho ripetuto l'esperimento, non solo per rivedere i fatti or ora notati, ma soprattutto per eliminare ogni dubbio sullo sviluppo di gas, manifestatosi nel trattamento con potassa dell'acqua concentrata e rimasta in contatto della lega alluminio-ferro.

In questo nuovo esperimento ho avuto lo sviluppo d'idrogeno come dianzi, ed ho prolungato il contatto dell'acqua colla lega più che nella esperienza antecedente, col fine di ottenere risultati più visibili e non dubbî. Difatti, interrompi l'esperimento allorchè il gas non soltanto aveva riempito l'eudiometro, ma traboccava da qualche giorno. Ho tolto l'eudiometro dal becherino, facendo in esso cadere i pezzettini di lega; ho decantato l'acqua in un altro becherino, ove l'ho lasciata per qualche ora affinchè le sostanze in sospensione avessero agio di depositarsi, e nuovamente ho decantato l'acqua, lasciando una certa quantità per evitare il passaggio di particelle deposte. Ho scartato la filtrazione, sia per carta, sia per amianto od altro, perchè molte sostanze colloidalì sono trattenute dalle materie filtranti, e le soluzioni divengono vuote.

Il liquido decantato, limpidissimo e scolorato, è stato evaporato in bagnomaria fino a pochi centimetri cubi e trattato con alcune gocce di soluzione concentrata di potassa. Ho avuto uno sviluppo manifesto di gas, come se l'alcali fosse venuto in contatto di alluminio metallico.

Nessun dubbio, adunque, mi sembra che possa più esistere sulla causa dell'ossidazione dell'alluminio nell'acqua distillata e sulla interpretazione da darsi alla maggiore o minore celerità colla quale avviene la ossidazione. Da ciò segue la supposizione che il ferro, essendo un metallo facilmente ossidabile e facilmente solubile nell'acqua, per agire da ossidante sull'alluminio, deve raggiungere nel liquido una determinata concentrazione, la quale sarà raggiunta rapidamente o lentamente a seconda che nell'alluminio vi sia maggiore o minore quantità di ferro, ovvero a seconda che l'acqua agisca su di una lega a titolo elevato di ferro oppure a titolo basso o bassissimo. L'annerimento della superficie metallica immersa è l'indice di cotesta concentrazione raggiunta, anzi oltrepassata, poichè è in questo momento che il ferro inizia quell'azione ossidante, meravigliosa, infinita, propria esclusivamente delle diastasi. Ho detto infinita, quantunque appaia che questa azione tenda ad un limite, come abbiamo visto dallo sviluppo di idrogeno, che va affievolendosi per quasi annullarsi dopo un mese e 12 giorni. Ciò avviene però, come io credo, per la sottrazione costante della superficie metallica, poichè su di essa cristallizza e tenacemente aderisce uno strato più o meno spesso

di idrossido di alluminio, e soprattutto per una sottrazione costante di ossido di ferro; perchè l'idrossido di alluminio, racchiude, cristallizzando, il ferro, nella forma di ossido, colorandosi in giallo, e nella forma di una probabile combinazione di allumina, ferro e silice, colorandosi in marrone. Vale a dire, si sottrae la materia su cui deve agire l'acqua ed il ferro, e si sottrae il ferro, che è la causa della ossidazione.

Fin qui sono stati descritti ed ordinati i fatti caduti sotto la osservazione; proviamo ora a spiegarne la origine e l'andamento, quantunque appaia e veramente sia una cosa non facile e piana.

Abbiamo visto che l'alluminio si scioglie, trasformandosi, nell'acqua distillata, in quantità relativamente abbondante, per opera principalmente del ferro, che all'alluminio si trova commisto. Ciò non esclude che l'alluminio puro sia attaccato dall'acqua distillata e portato in soluzione allo stato metallico, come avviene dell'argento e del platino, che coll'alluminio hanno comune la inossidabilità. Comunque, o l'alluminio si sciogla allo stato metallico, o si sciogla allo stato di ossido idrato, o per solubilità propria o provocata, le soluzioni hanno sempre il carattere e le proprietà colloidali, come siamo tratti a concludere, per molti segni acquisiti nel presente lavoro, per osservazioni dirette all'ultramicroscopio e per analogie.

Il ferro, al contrario, è un metallo facilmente attaccato ed ossidato dall'acqua distillata, e passa anche facilmente in soluzione nella forma di idrossido colloidale.

Nel caso, adunque, che una lega di alluminio e ferro venga in contatto coll'acqua distillata, il primo a passare in soluzione sarà il ferro, come, facendo bollire acqua distillata in capsule di argento e di platino, contenenti rame, il primo a passare in soluzione, ed in quantità relativamente più abbondante, era proprio il rame (1).

Il ferro passa in soluzione come ossido ferroso, il quale assume lo stato colloidale; ovvero, mantenendo l'ipotesi emessa, (2) la micella si combina ad un numero non definito di molecole d'acqua, divise nei rispettivi ioni. Avremo, cioè,



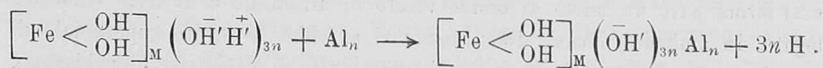
L'ossido ferroso colloidale ha tendenza minore ad aggregarsi ed a cristallizzare che non l'ossido ferrico, e quindi, fino a che rimarrà in tale stato di ossidazione, sarà suddiviso in micelle piccolissime, mobilissime ed anche

(1) Rendic. R. Accad. Lincei, 1909, 1° sem., p. 542.

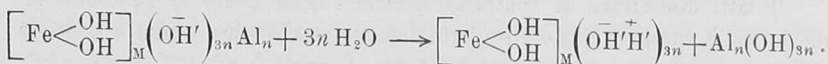
(2) Mem. R. Accad. Lincei, Cl. sc. fis. ecc., vol. VIII, 1911, p. 594.

chimicamente più attive. Ed ecco perchè nel passaggio dallo stato ferroso allo stato ferrico si ha anche abbassamento dell'attività chimica delle micelle, perchè l'ossido ferrico ha tendenza ad aggregarsi, a separarsi dal liquido ed a cristallizzare.

L'ossido ferroso colloidale pare che dal liquido sia attratto sulla superficie metallica, ove si accumula ed ivi resta, finchè condizioni speciali non determinino l'inizio di una reazione colloidale, che si manifesta coll'annerimento della superficie metallica immersa e collo sviluppo di gas idrogeno. Questa reazione può essere rappresentata colla formola generale seguente:



Però il composto ossido ferroso colloidale alluminio non è stabile e si decompone, per idrolisi, in ossido idrato di alluminio ed ossido ferroso, il quale nuovamente assume lo stato colloidale e torna ad agire sull'alluminio, come fanno tutte le diastasi note:



La combinazione colloidale ossido ferroso-alluminio non si può dire del tutto ipotetica, perchè ha un appoggio nel fatto che l'acqua, rimasta in contatto colla lega di alluminio ad alto titolo di ferro, separata e concentrata in bagnomaria, sviluppa gas, per aggiunta di potassa caustica. Ciò non si può spiegare se non supponendo che il riscaldamento arresti la idrolisi, quale è indicata dalla formola, perchè l'ossido ferroso passa allo stato ferrico e prevale questa ossidazione sull'alluminio non ossidabile, il quale si separa allo stato metallico, forse nella forma colloidale.

Questa, a mio modo di vedere, è la interpretazione dei fatti osservati e riferiti in questo lavoro; però non escludo che ve ne sia anche un'altra, e molto diversa. Così, si può supporre che l'ossido di ferro, passato in soluzione in una quantità determinata, sia ridotto dall'alluminio e si formi, sulla superficie immersa, una lega di ferro e di alluminio, funzionante da coppia, per azione della quale poi proseguirebbe la ossidazione dell'alluminio. In questo caso, l'ossidazione maggiore avverrebbe proprio per azione diretta dell'ossigeno, il quale si dovrebbe sviluppare dalla decomposizione dell'acqua, per azione della corrente elettrica, che solo acquista una determinata funzione quando la lega sia arrivata ad una certa percentuale, ovvero quando dalla coppia si abbia una corrente di una certa tensione. L'annerimento della superficie immersa segnerebbe precisamente il punto nel quale si raggiunge cotesto ottimo.

Se questa spiegazione fosse vera, si dovrebbe ammettere che l'alluminio, il quale contiene in lega il ferro, in un primo periodo sia inattivo, o non riducente, per non disturbare l'accumulo dell'ossido di ferro nel liquido: e che, in un secondo periodo, agisca da riducente, se, in realtà, si deve formare la lega ad alta percentuale sulla superficie metallica. Ovvero l'alluminio si comporterebbe prima come un metallo non ossidabile, poi come un metallo ossidabile, il quale, o piglia l'ossigeno dall'ossido di ferro e si forma un misto di ossido idrato di alluminio e di ferro ridotto e legato: o piglia l'ossigeno dall'acqua, sviluppando idrogeno, che reagisce sull'ossido di ferro e si forma pure un misto di ossido idrato di alluminio e di ferro ridotto e legato. In ambedue i casi, difficilmente si avrebbe lo strato superficiale di un colore scuro distintissimo, perchè l'ossido idrato di alluminio, bianchissimo, attenuerebbe di molto il colorito nero di quel pochissimo ferro ridotto.

Ma, anche ammessa l'ipotesi, la lega alluminio-ferro si dovrebbe formare gradualmente, e per gradi si dovrebbe formare l'annerimento della superficie metallica, e per gradi anche dovrebbe avvenire il funzionamento della coppia.

I fatti dimostrano il contrario, perchè l'annerimento si ha ordinariamente nello spazio di due o tre giorni dopo un lunghissimo contatto e prima dell'annerimento non si ha affatto sviluppo di gas.

Oltre a ciò, non si comprende per quale ragione, facendo bollire l'acqua distillata in un recipiente di alluminio, si sciolga una quantità limitatissima di allumina, al contrario di quello che dovrebbe essere, in un'azione di coppia la quale si potrebbe formare più facilmente, per la solubilità aumentata del ferro, e potrebbe meglio funzionare per il calore.

Finalmente posso affermare, per esperienze che saranno rese di pubblica ragione tra breve, che le coppie tra metalli dello stesso segno elettrico nell'acqua non hanno importanza alcuna, o l'hanno piccolissima, sulla solubilità almeno di alcuni metalli che le compongono, o, meglio, sulla loro ossidazione e trasformazione.

Dunque, se poche probabilità vi sono in favore della formazione di una coppia alluminio-ferro, e se l'azione di questa coppia non è poi quella fino ad ora creduta, la spiegazione dei fenomeni osservati e riguardanti la trasformazione dell'alluminio, per opera dell'acqua distillata e del ferro, si deve trovare in una azione chimica-colloidale, quale è stata da me supposta e rappresentata in formule. Con cotesta supposizione ci si rende conto di tutte le tappe comprese nell'intera reazione e dello sviluppo dell'idrogeno, il quale non proviene dall'azione diretta dell'alluminio sull'acqua, ma dalla reazione colloidale testè ricordata, di cui, certo, si dovranno trovare altri esempi simili nella vita animale e vegetale, non mai abbastanza esplorata.