

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Sistema anidride solforosa-canfora* <sup>(1)</sup>. Nota di I. BELLUCCI e L. GRASSI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Fin dal 1848 Bineau <sup>(2)</sup> ha trovato che la canfora assorbe copiosamente e con rapidità l'anidride solforosa, dando origine ad un liquido incolore, che abbandonato a sè in contatto dell'aria, torna a svolgere più o meno lentamente il gas solforoso, lasciando per residuo la canfora inalterata.

Bineau, ha stabilito che all'ordinaria temperatura la canfora può sciogliersi fino all'elevato rapporto in peso di 4 p. di canfora per 1 p. di SO<sup>2</sup>, ma, come era naturale, dati i mezzi e le cognizioni dell'epoca, egli non potè nulla concludere intorno alla natura di tale soluzione.

Considerato a sè il fenomeno di solubilità in questione non presenta in verità un interesse speciale, sia per il fatto che esistono tanti altri esempi analoghi ad esso, sia perchè la stessa anidride solforosa possiede un potere solvente molto esteso per le più svariate sostanze organiche ed inorganiche, come hanno provato nelle loro classiche ricerche Walden <sup>(3)</sup> ed il suo allievo Centnerszwer.

Va però rammentato che nel 1881 Schulze <sup>(4)</sup> ha osservato che la canfora agevola in modo rilevantissimo la combinazione dell'anidride solforosa col cloro, che da sola sappiamo avvenire in maniera limitatissima specialmente alla luce diffusa <sup>(5)</sup>.

È superfluo ricordare a tale proposito che, anche oggi, la preparazione del cloruro di solforile viene generalmente effettuata per l'appunto con l'aiuto della canfora, seguendo cioè il metodo per primo indicato da Schulze.

Rammentiamo soltanto in linea generale che secondo questo metodo, sopra una certa quantità di canfora <sup>(6)</sup> si invia, raffreddando esternamente con ghiaccio, una corrente di gas solforoso, fino a completa liquefazione di quella, e quindi una corrente di cloro. Proseguendo l'invio simultaneo e regolato dei due gas si giungono ad avere rapidamente delle quantità note-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma. Un sunto preliminare di questa Nota trovasi stampato nel fascicolo 9 dei Rendic. della Soc. Chim. Italiana, pubblicato il 7 agosto 1913.

<sup>(2)</sup> Annales de Chimie et phis. (3), 24, 326 (1848).

<sup>(3)</sup> Berichte, 32, 2862 (1899); Zeitschr. physik. Chem. 39, 513 (1902).

<sup>(4)</sup> Journ. f. prakt. Chemie, 23, 351; 24, 168 (1881).

<sup>(5)</sup> Per il sistema SO<sup>2</sup>-Cl<sup>2</sup>, vedi: Smits e de Mooy, C. B. 1910 (2) 1112; Trautz, Z. f. Elektr., 14, 271, 534 (1908); Tetta Polak-van der Goot. Z. f. Phys., 84, 419 (1913).

<sup>(6)</sup> Secondo Schulze l'azione catalitica della canfora cessa soltanto quando si è formato tanto SO<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup> da oltrepassare il rapporto di 1 p. di canfora per 100 p. di SO<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>.

voli di cloruro di solforile che si separa poi per distillazione, mentre la canfora rimane inalterata nel recipiente.

L'azione della canfora può esercitarsi rapidamente anche a temperature molto basse <sup>(1)</sup>. Se un miscuglio liquido di cloro e di anidride solforosa, raffreddato a  $-80^{\circ}$  si addiziona infatti di una piccola quantità di canfora (0,5-1 % in peso), dopo dieci minuti non solo il colore giallo di esso scompare del tutto, ma il liquido solidifica parzialmente in seguito alla formazione del cloruro di solforile (p. f.  $-54^{\circ}$ ).

Si è fin qui ritenuto che la canfora eserciti in tale processo una pura azione catalitica, agendo cioè solamente di presenza nell'accelerare grandemente la combinazione del gas solforoso col cloro.

Non era pertanto fuori di luogo di indagare se fra l'anidride solforosa e la canfora fosse invece nel caso speciale intervenuta la formazione di uno o più composti che in presenza del cloro avrebbero poi potuto esercitare la loro influenza sulla preparazione del cloruro di solforile.

Il sistema  $\text{SO}^2$ -canfora, per questo riflesso pratico si eleva quindi per interesse al disopra di tanti altri che la stessa anidride solforosa può formare con numerose sostanze organiche. Guidati da tali criterii abbiamo compiuto lo studio termico del sistema suddetto.

Con l'anidride solforosa proveniente da una bomba del commercio, si preparò anzitutto una certa quantità di bisolfito sodico cristallizzato; da quest'ultimo si rigenerava il gas solforoso facendovi opportunamente agire a temperatura ordinaria l'acido solforico concentrato. Il gas seccato attraverso acido solforico ed anidride fosforica, si condensava in un robusto recipiente di vetro, le cui due aperture erano munite di rubinetti a perfetta tenuta: tale recipiente veniva raffreddato esternamente con acetone e neve carbonica. L'anidride solforosa così ottenuta, fu purificata per distillazione frazionata, trascurando specialmente l'ultima porzione, ed avendo cura che la temperatura del bagno refrigerante, entro cui era immerso il recipiente collettore, si mantenesse intorno a  $-12^{\circ}$ , cioè poco al disotto del punto di ebollizione di questo gas alla pressione ordinaria.

Così purificata, l'anidride solforosa solidificava completamente a  $-76^{\circ}$ . Rammentiamo che nel recente e molto accurato lavoro di Tetta Polak-van der Gott (loc. cit.) si dà per l'anidride solforosa il p. di f.  $-75^{\circ},1$ .

La canfora da noi adoperata era di provenienza delle privative giapponesi: fondeva a  $+178^{\circ}$  e sublimava non lasciando alcun residuo.

Per la determinazione dei punti di congelamento a basse temperature, abbiamo fatto tesoro delle indicazioni che hanno in proposito accumulato Beckmann <sup>(2)</sup> e Walden <sup>(3)</sup>. Nel nostro caso non erano pertanto necessarie

<sup>(1)</sup> Tetta Polak-van der Goot (loc. cit.).

<sup>(2)</sup> Z. f. Physik. chemie, 60, 393 (1907).

<sup>(3)</sup> Z. f. Physik. chemie 39, 513 (1902). — Centnerszwer, Z. f. Physik chemie, 46, 472 (1903).

tutte le precauzioni grandissime prese da Walden (loc. cit.) per determinare la conducibilità elettrica delle soluzioni di vari sali in anidride solforosa liquida: una traccia anche minima di umidità che in quest'ultimo caso avrebbe prodotto un effetto molto marcato, nelle nostre ricerche non portava che un riflesso trascurabile.

L'apparecchio da noi usato e le precauzioni messe in giuoco sono quelle dettate da Beckmann (loc. cit.) per lo studio termico a basse temperature dei composti che il cloro forma con lo zolfo, e che qui troviamo superfluo riportare. Abbiamo avuto cura che l'apparecchio da noi costruito, in effetti un tubo crioscopico con agitatore elettromagnetico di platino, fosse notevolmente alto per mantenere i quattro quinti del termometro ad isopentano immerso nel tubo stesso, in modo che la colonna termometrica rimanesse durante tutta l'esperienza dentro al tubo crioscopico. Questa disposizione era adottata per rendere trascurabili le correzioni termometriche.

Questo tubo veniva all'esterno raffreddato uniformemente immergendolo in un alto tubo cilindrico Dewar nel quale agiva la miscela acetone-neve carbonica.

La temperatura del bagno frigorifero si manteneva soltanto cinque o sei gradi al disotto della temperatura interna del tubo crioscopico.

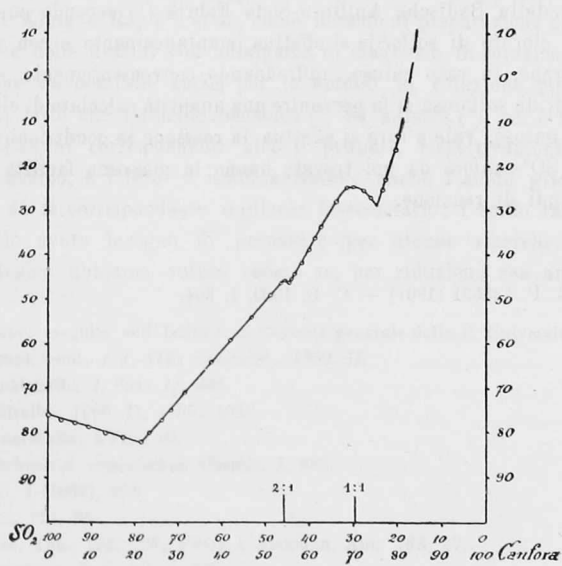
L'esattezza della scala del nostro termometro ad isopentano, oltre che dalla verifica dei punti di congelamento dell'acqua e del mercurio ( $-38^{\circ},9$ ) ci risultò anche dal fatto già accennato che noi abbiamo trovato per l'anidride solforosa un punto di fusione  $-76^{\circ}$  vicinissimo a quello  $-75^{\circ},1$  determinato da Tetta Polak-van der Goot (con termometro a resistenza).

Le varie soluzioni di canfora nell'anidride solforosa liquida, da noi prese in esame, si conservavano limpidissime, dimostrando l'assenza di acqua che avrebbe prodotto, come abbiamo provato, un opacamento delle soluzioni, dovuto a lieve separazione di idrati di  $SO^2$ .

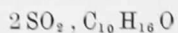
Non si ebbero a notare sensibili fenomeni di soprafusione: le letture termometriche venivano tuttavia ripetute almeno due volte ottenendo costantemente risultati concordanti. Il numero delle esperienze da noi eseguite è molto superiore a quello qui sotto ricordato, essendo stata nostra cura di controllare molto spesso con soluzioni nuove ed indipendenti le precedenti letture. Specialmente per quello che riguarda la formazione del composto fusibile a più bassa temperatura, il quale non compare con un gomito molto accentuato (vedi diagramma) abbiamo ripetuto numerose determinazioni con misugli a concentrazioni di canfora pochissimo variabili.

Riportiamo qui sotto i risultati ottenuti ed il relativo diagramma.

SO <sup>2</sup> %	Canfora %	Temperatura iniziale di solidificaz.	SO <sup>2</sup> %	Canfora %	Temperatura iniziale di solidificaz.
100	0	-76°	44,44	55,56	-45
96,66	3,34	-77	43,40	56,60	-44
93,58	6,47	-77,5	41,86	58,14	-41,5
90,60	9,40	-78,5	40,03	59,97	-38,5
86,58	13,47	-80	38,53	61,47	-36
82,59	17,41	-81	37,50	62,50	-33,5
78,00	22,00	-82	33,47	66,53	-28
76,48	23,52	-80	31,25	68,75	-25
73,84	26,16	-77	29,95	70,05	-24,5
71,61	28,39	-75	27,63	72,37	-25,5
68,31	31,69	-71	26,01	73,99	-27
62,18	27,82	-64	23,25	76,75	-25
57,95	42,05	-59	22,28	77,72	-23
53,13	46,87	-54	20,67	79,33	-16
48,89	51,61	-49	19,52	80,48	-13
46,43	53,57	-46	...	...	...
45,60	54,40	-45,3	...	...	...
44,83	55,17	-46	0	100	+178°



Dai dati ora riportati risulta provato che l'anidride solforosa può dare due composti con la canfora, corrispondenti ai rapporti molecolari:



(p. f.  $-45^\circ$ )



(p. f.  $-24^\circ$ )

il primo dei quali corrisponde alla composizione centesimale 54,29 di  $\text{SO}_2$  e 45,71 di canfora, ed il secondo a quella 29,63 di  $\text{SO}_2$  e 70,37 di canfora.

Dal lato della canfora il sistema non fu potuto proseguire oltre la concentrazione dell'80 %, dato che tale sostanza, anche all'ordinaria temperatura non si scioglie oltre questo rapporto nell'anidride solforosa, in accordo con quanto aveva già trovato Bineau (loc. cit.). Dopo tale concentrazione, abbiamo perciò tratteggiata per un breve spazio la curva di congelamento, ad indicare che questa dovrebbe salire fino al punto di fusione della canfora ( $+178^\circ$ ).

Riflettendo che la canfora nelle condizioni sperimentali che ci interessano non ha alcun potere assorbente, nè si altera di fronte al cloro, la rapida formazione del cloruro di solforile nel processo in questione è logicamente da attribuirsi all'azione che la canfora stessa esercita sull'anidride solforosa.

I nostri risultati portano a concludere che tale azione non sia di pura indole catalitica, ma sibbene con ogni probabilità connessa con la formazione dei due composti ora accennati.

Questa interpretazione sta del resto in accordo col fatto messo in rilievo dai chimici della Badische Anilin-u-Soda Fabrik (1) secondo cui la preparazione del cloruro di solforile si effettua istantaneamente e con rendimento teorico allorchè, in vaso chiuso, raffreddando convenientemente, sul liquido canfora-anidride solforosa si fa pervenire una quantità calcolata di cloro liquido invece che gasoso, vale a dire si effettua la reazione in condizioni nelle quali i composti  $\text{SO}_2$ -canfora da noi trovati hanno la massima facilità di formazione e quindi di reazione.

(1) D. R. P. 138531 (1901) — C. B. 1903, I, 304.