

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

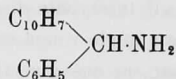
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

conduce ad una base oleosa che attira facilmente l'anidride carbonica dell'aria, e della quale ho preparato e analizzato i seguenti derivati: il *cloridrato*, che cristallizza in rosette bianche, fusibili, con decomposizione, a 265°-270°; l'*acetato*, che si presenta in ciuffi di aghi bianchi, setacei, e fonde a 127°; e il *derivato benzoilico*, che cristallizza in piccoli aghetti fusibili a 182°.

Per l'analisi di questi composti, la base anzidetta corrisponde ad un'ammina, la cui struttura è rappresentata dalla formula



e che può chiamarsi *β-naftil-fenil-amino-metano*. Questo composto, di cui non si trova menzione nella letteratura, è analogo all'*α-naftil-benzil-amina* ottenuta dalle ossime dell'*α*-chetone.

In seguito a questa ricerca, viene completata la serie delle ossime stereoisomere dei naftilfenilchetoni, intorno alle quali si avevano nella letteratura notizie incerte e contraddittorie.

Le esperienze che si riferiscono alla presente Nota verranno pubblicate per esteso nella Gazzetta chimica italiana.

Chimica. — *Sui borati: sistema* $(\text{NH}_4)_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 60°. Nota III di U. SBORGI e F. MECACCI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia. — *Sopra una reazione del diamante*. Nota di LUIGI COLOMBA ⁽¹⁾, presentata dal Socio C. VIOLA.

Nelle sue ricerche sulla costituzione e sul comportamento chimico del diamante, Moissan ⁽²⁾ accennò ad una reazione, da lui indicata coll'epiteto di curiosa, secondo la quale il diamante, scaldato con una miscela di carbonati alcalini portati alla fusione, scompare rapidamente trasformandosi completamente in ossido di carbonio.

Il dispositivo adottato da Moissan era il seguente: una navicella di platino, contenente il carbonato alcalino assolutamente secco ed il diamante, fu collocata in un tubo di porcellana verniciato esternamente ed internamente, nel quale era stato fatto il vuoto, dopo averlo prima interamente riempito di anidride carbonica; il detto tubo comunicava con una serie di bolle contenenti soluzioni di idrato potassico e di cloruro rameo, rispettivamente

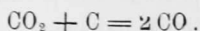
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Modena.

⁽²⁾ Comptes rendus de l'Académie de France (1893), CXVI, part. I, pag. 460.

destinate a fissare l'anidride carbonica e l'ossido di carbonio svolgentisi nella reazione; il tubo venne portato ad una temperatura compresa fra 1100° e 1200°.

Questa esperienza era stata fatta da Moissan per uno scopo essenzialmente diverso, volendo egli stabilire con essa se nel diamante sia o no contenuto idrogeno libero. Ma poichè le condizioni di essa erano tali da eliminare in modo assoluto la possibilità che l'ossidazione del carbonio adamantino potesse essere dovuta all'intervento di agenti esterni, essa acquista un interesse assai grande, anche quando venga considerata indipendentemente dallo scopo prefissosi da Moissan, poichè i risultati in essa ottenuti possono essere molto importanti per la questione riguardante il modo di comportarsi del diamante in presenza dell'anidride carbonica portata ad elevata temperatura.

È noto come in generale le diverse varietà di carbonio, sebbene in grado molto differente e col concorso di temperature più o meno elevate, abbiano tendenza a ridurre parzialmente l'anidride carbonica con produzione di ossido di carbonio, secondo la semplice reazione:



Anche nel caso del carbonio adamantino si può avere una reazione di tale tipo. Esistono però, fra i vari autori, delle divergenze rispetto al modo nel quale la detta reazione avverrebbe; invero, mentre alcuni, come Jaquelain e Baumhauer⁽¹⁾, ammisero che si trattasse, anche nel caso del diamante, di una vera riduzione dell'anidride carbonica, analogamente a quanto avviene per le altre varietà di carbonio, invece Doelter⁽²⁾, partì da un'altra interpretazione e precisamente ammise che la ossidazione del diamante non avvenga se non in seguito ad una dissociazione, anche solo parziale, dell'anidride carbonica, poichè l'agente capace di ossidare il carbonio adamantino sarebbe appunto rappresentato dall'ossigeno atomico che si svolge durante la detta dissociazione.

Ora, se si considera la reazione di Moissan, io credo che non sia difficile di dimostrare come essa, non ostante la presenza dei carbonati alcalini, non solo sia da riferirsi ad uno dei tipi precedentemente accennati, ma pur anche possa servire per stabilire quale fra le interpretazioni di Jaquelain e Baumhauer o di Doelter sia da preferirsi.

Innanzitutto si può molto facilmente constatare che la temperatura richiesta puramente per portare alla semplice fusione la miscela dei carbonati alcalini, non è sufficiente perchè il diamante sia in qualche modo in-

(¹) Ann. d. Phys. N. F. (1877), I, pag. 173.

(²) Handbuch der Mineralchemie (1912), Bd. I, pag. 37.

taccato da detta miscela. Io sono giunto a questa conclusione in conseguenza di una esperienza molto semplice ma molto convincente.

In un crogiolino di platino contenente una certa quantità di carbonato sodico potassico purissimo, perfettamente secco, collocai alcuni frammenti di cristalli di diamante perfettamente incolori e che avevo prima esattamente pesati ed accuratamente esaminati al microscopio per esser certo che non contenessero qualche impurezza.

Allo scopo di evitare la possibilità di una qualche influenza dipendente dall'ossigeno atmosferico, collocai il detto crogiolino, accuratamente chiuso, in un altro crogiuolo, pure di platino ma molto più grande, e riempii gli interspazi esistenti fra i due crogiuoli mediante polvere di carbone, con la quale riempii pure completamente il crogiuolo maggiore, in modo che quello più piccolo ne fosse completamente coperto.

Ciò fatto chiusi il crogiuolo maggiore e scaldai il tutto per qualche ora ad una temperatura tale che, pur essendo abbastanza alta per mantenere il carbonato sodico potassico alla fusione, non era però sufficiente perchè esso potesse, anche in minima parte, dissociarsi.

Il risultato di questo prolungato riscaldamento del diamante in presenza del carbonato sodico potassico fuso, fu completamente negativo; infatti, non solo non potei constatare la minima perdita di peso nei frammenti di diamante, ma pur anche, avendoli in seguito esaminati attentamente al microscopio, non potei determinare in essi alcuna traccia di figure di corrosione.

Da questa esperienza si deduce che la semplice temperatura di fusione dei carbonati alcalini non è sufficiente perchè la reazione di Moissan avvenga, per cui si deve ammettere che siano necessarie le maggiori temperature, a cui giunse Moissan; ma siccome tali temperature — comprese, come già ho detto, fra 1100° e 1200° — sono sufficienti perchè i detti carbonati si dissociino, non è possibile di escludere che nella ossidazione del carbonio adamantino intervenga l'anidride carbonica proveniente da detta dissociazione; fatto, questo, ammesso dallo stesso Moissan, dal momento che egli stesso accenna alla interposizione, lungo il percorso dei prodotti della reazione, di bolle contenenti idrato potassico, destinato appunto a fissare l'anidride carbonica proveniente indubbiamente dalla dissociazione dei carbonati alcalini da lui adoperati.

Però, anche giungendo a tali conclusioni, rimane ancora sempre il dubbio se la ossidazione del carbonio adamantino sia avvenuta nel modo ammesso da Jacquelin e da Baumhauer oppure in quello ammesso da Doelter.

Ora io credo che, dalle cose dette più sopra, si possa dedurre che la prima delle dette ipotesi sia molto più probabile della seconda.

Infatti, se si ammette, con Doelter, che il diamante non sia capace di ridurre direttamente la anidride carbonica e che, per conseguenza, solo possa ossidarsi quando quest'ultima, dissociandosi, metta in libertà una parte del

suo ossigeno, si giungerebbe alla conclusione che in tali condizioni la resistenza del carbonio adamantino alla ossidazione divenga estremamente piccola, essendo molto facile di stabilire che nelle condizioni richieste per la esperienza di Moissan la dissociazione dell'anidride carbonica doveva essere estremamente limitata.

Dalle tabelle riportate dal Nernst ⁽¹⁾ si hanno, per la dissociazione dell'anidride carbonica, a pressioni non superiori ad una atmosfera ed in temperature assolute, i seguenti valori su cento parti di CO₂:

T	P = 1 atm.	P = 0.1 atm.	P = 0.01 atm.
1000	1.58-10 ⁻⁵	3.40-10 ⁻⁵	7.31-10 ⁻⁵
1500	4.06-10 ⁻²	8.72-10 ⁻²	0.188
2000	1.77	3.73	7.88
2500	15.8	30.7	53

Da essi si deduce come anche per pressioni estremamente ridotte, di un centesimo di atmosfera, alle massime temperature impiegate da Moissan, corrispondenti, in temperature assolute, a meno di 1500 gradi, la dissociazione dell'anidride carbonica si mantenga molto limitata, raggiungendo appena un massimo di 0,188 % con una percentuale d'ossigeno libero non superiore a 0,068, e la cui energia chimica verrebbe ad essere di molto diminuita, per il fatto di essere esso disciolto in una grande quantità di anidride carbonica proveniente dalla dissociazione del carbonato alcalino, molto grande alla detta temperatura assoluta di 1500 gradi. Si potrebbe però per un lato obiettare che la concentrazione dell'ossigeno doveva essere maggiore, per il fatto che tanto l'anidride carbonica quanto l'ossido di carbonio sviluppano durante le due distinte fasi di dissociazione tendevano ad eliminarsi mediante le bolle contenenti le soluzioni capaci di assorbirli; mentre per altro lato si potrebbe pure obiettare che il detto ossigeno, essendo allo stato atomico, doveva possedere una energia chimica maggiore.

Ma tanto l'una quanto l'altra di dette obiezioni non sono affatto sostenibili.

Invero, per quanto riguarda la prima è degno di nota il fatto che lo stesso Doelter ⁽²⁾ ha osservato che i cristalli di diamante scaldati in una corrente di anidride carbonica e ad una temperatura di 1200°, pari quindi approssimativamente ad una temperatura assoluta di 1500, perdono gradualmente di peso; per cui è necessario di ammettere come anche in presenza di un eccesso di anidride carbonica, e ad una temperatura alla quale la dissociazione di quest'ultima in ossido di carbonio ed in ossigeno è minima

⁽¹⁾ Theoretische Chemie, 5 Aufl. (1907), pag. 680.

⁽²⁾ loc. cit.

alla pressione ordinaria (essendo essa pari a 0,0400 %, con una percentuale di ossigeno libero pari a m. 0,015), il diamante si ossidi con relativa facilità.

Inoltre è anche da ricordare che nella esperienza di Moissan i cristalli di diamante erano direttamente stati collocati nella miscela dei carbonati alcalini, per cui essi venivano a trovarsi in un ambiente in cui la produzione dell'anidride carbonica doveva essere massima e continua.

Per quanto si riferisce alla seconda obbiezione, è pure assolutamente da escludersi che l'aumento di energia chimica dell'ossigeno in causa del suo speciale stato atomico possa rendere più facile l'ossidazione del carbonio adamantino, per il fatto che lo stesso Moissan (1) ha dimostrato che il diamante incolore non è per nulla intaccato dal clorato potassico e dal nitrato potassico, portati alla fusione, sebbene questi due composti, in tali condizioni, svolgano grandi quantità di ossigeno atomico.

In base a queste osservazioni, io credo logico di ammettere che la ossidazione del carbonio adamantino in ossido di carbonio debba riferirsi, secondo quanto fu ammesso da Jacquelin e da Baumhauer, ad un fenomeno di riduzione dell'anidride carbonica e che a questa stessa reazione debba riferirsi quella di Moissan sull'azione dei carbonati alcalini alla fusione sul diamante.

Mineralogia. — *Sopra la petalite elbana* (2). Nota del dottor PROBO COMUCCI, presentata dal Corrisp. FEDERICO MILLOSEVICH.

Nel museo di Mineralogia di Firenze esiste un numero ragguardevole di campioni di petalite dell'Elba, dei quali in occasione del riordinamento generale del Museo Elbano, per consiglio del prof. Millosevich, ho creduto non inutile uno studio particolareggiato. A ciò m'indusse ancora la considerazione che di questo minerale elbano esistono due sole analisi, una di Plattner del 1846 (3) e una di Rammelsberg, la quale data dal 1878 (4): quindi essa pure abbastanza antica.

L'abito dei cristalli di petalite elbana è bene indicato dal prof. Millosevich (5) il quale, dopo avere elencato le forme osservate, soggiunge: « La maggior parte di queste combinazioni non sono complete perchè quasi tutti

(1) loc. cit.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di mineralogia del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

(3) Pogg. Ann. 1846, 69, pag. 443.

(4) Rammelsberg, Monatsber. Akad. Berl. 1878, pag. 13.

(5) Millosevich, *I 5000 Elbani del Museo di Firenze*. Firenze, 1914.