

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

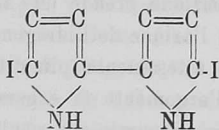
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

La II si riferisce al residuo del riscaldamento nel vuoto a 150° per sei ore (iodio eliminato 68,02 %, ossia 3,06 atomi).

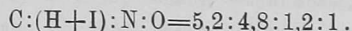
La III si riferisce al residuo del riscaldamento nel vuoto a 200° per tre ore (iodio eliminato 64,12 %, ossia 2,88 atomi).

Il composto $(C_4NHI)_{2n}$ al quale si potrebbe assegnare la formula più semplice



può essere considerato come un composto intermedio nella formazione della grafite di pirrolo: a temperatura elevata elimina ancora iodio. Mi propongo in questo anno accademico di continuare questo studio, come pure di studiare sotto lo stesso punto di vista la scomposizione del tetraiodotiofene.

Durante queste ricerche ho avuto occasione di dover purificare un vecchio campione di iodolo che si trovava nella collezione di questo laboratorio da molti anni. Sciolto in etere od in benzolo rimase indietro una polvere nera, amorfa, insolubile in tutti i solventi e contenente iodio ed ossigeno. La sostanza estratta con etere, fino a che questo passava incolore, è sottoposta all'analisi diede numeri che corrispondono ad un composto nel quale il rapporto atomico è



Questo rapporto non si allontana molto da quello trovato dal prof. Angelo Angeli nelle sue magnifiche ricerche sui neri di pirrolo. Trattasi certamente di una melanina o di un miscuglio di melanine iodurate.

Chimica generale. — *Sopra l'azione dei gas finamente divisi.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e BIANCA PAPOCCHIA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Or non è molto sono comparse nei Comptes Rendus ⁽¹⁾ due Note di C. Zenghelis su l'azione dei gas finamente divisi quali si avrebbero quando un gas, contenuto nell'interno di un tubo poroso immerso in un liquido, agisce su di esso attraverso i pori del tubo. Egli ha fatto agire a questo modo vari gas, riducenti e ossidanti, su vari liquidi e soluzioni, ottenendone effetti chimici che ritiene maggiori del consueto. Di questi alcuni erano già qualitativamente noti, come l'ossidazione così facile dell'ioduro di potassio in so-

⁽¹⁾ Compt. Rend., 170, (883); 171, (167).

luzione solforica diluita per opera dell'ossigeno, la riduzione dei nitrati alcalini a nitriti (già osservata da Schönbein ⁽¹⁾), la riduzione dell'acido iodico con ossido di carbonio. Altri invece, come la riduzione del clorato di potassio e del cloruro mercurico per opera dell'idrogeno, non erano ancora noti, mentre in una terza categoria rientrano le esperienze in cui col dispositivo dello Zenghelis la reazione prende un andamento diverso da quello già noto: e questa sarebbe l'azione dell'idrogeno sulla soluzione di anidride carbonica di cui tratteremo estesamente più oltre.

Data l'importanza dell'argomento ci è parso conveniente di sottoporre a un esame critico i principi generali e i risultati sperimentali esposti in queste Note.

Riservandoci di discutere ulteriormente il concetto teorico di gas finemente suddiviso, dal punto di vista sperimentale si può far notare che in reazioni, come le presenti, fra sostanze in diverso stato di aggregazione la grandezza dell'effetto chimico osservabile dentro un dato tempo dipende molto dal dispositivo sperimentale, in quanto ogni aumento di superficie di contatto fra le due fasi deve aumentare l'entità della reazione, e, in particolare, un tubo poroso immerso in un liquido e ripieno internamente di gas accresce certamente tale superficie per ragioni puramente geometriche e indipendentemente da qualsiasi influenza della suddivisione. Senza contare che con un simile dispositivo dove è eliminato ogni disperdimento non necessario di gas (come accade invece quando questo si fa gorgogliare in corrente continua attraverso un liquido) riesce facile prolungare per ore e giorni filati quell'azione che altrimenti è limitata in pratica dall'esaurimento dell'apparecchio generatore. E l'importanza grande di questo ultimo fattore risulta dalla stessa seconda Nota dello Zenghelis, dove egli ottiene i suoi effetti anche senza intervento di tubi porosi, ma semplicemente operando in bevute chiuse da tappi ad un solo foro per il tubo adduttore. Tutte queste considerazioni sembrano sufficienti a spiegare in termini generali il maggiore effetto chimico riscontrato dallo Zenghelis. E aggiungiamo che nel caso delle due riduzioni finora non note del clorato potassico e del cloruro mercurico abbiamo verificato la giustezza qualitativa dei risultati dello Zenghelis. Dal punto di vista quantitativo veramente la proporzione di cloruro potassico e rispettivamente di cloruro mercurioso riscontrata era inferiore a quella che lo Zenghelis indica, ma per le considerazioni sopra esposte non crediamo di dare molto peso a simili divergenze.

Maggiore importanza abbiamo data alla verifica della reazione fra idrogeno e anidride carbonica con cui, secondo lo Zenghelis, si ottiene aldeide formica e magari per polimerizzazione successiva un esoso. Ciò abbiamo fatto in vista del nesso che potrebbe stabilirsi fra queste reazioni e l'assimilazione clorofilliana.

⁽¹⁾ I. prakt. ch., 84, 1861, (207).

Nei nostri saggi si sono seguite le prescrizioni dello Zenghelis mantenendo in alcuni casi l'H nell'interno di un tubetto per diffusione in carta da filtro, ovvero di un cilindro di pergamena vegetale; e, in altri, facendo arrivare anidride carbonica (dal marmo) e idrogeno (dallo zinco) ambedue depurati, nell'acqua distillata contenuta in una bevuta tappata a tenuta d'aria in maniera che i due gas vi si accumulassero e potessero arrivare dai generatori a misura che venivano consumati. Da queste nostre esperienze è risultata soltanto una riduzione della CO_2 ad *acido formico*. Infatti l'aldeide formica è stata ricercata sia nel liquido sottoposto alla riduzione, sia nelle prime frazioni ottenute dalla sua distillazione: I° con la reazione di Rimini (aggiungendo alla soluzione cloridrato di fenilidrazina, nitroprusiato sodico e soda caustica); II° stratificando la soluzione alla quale si aggiunse acido gallico o resorcina sopra acido solforico puro concentrato; III° riscaldando all'ebollizione il liquido con potassa caustica e resorcina; IV° con il reattivo di Schiff (fucsina decolorata con SO_2); V° con il reattivo di Tollens (nitrato di argento ammoniacale) a *freddo*; VI° con le seguenti due reazioni microchimiche: evaporando la soluzione con ammoniaca ed aggiungendo al residuo bianco tenuissimo sciolto in una o due gocce d'acqua: a) una goccia di soluzione satura a freddo di cloruro mercurico (reazione di Romijn); b) una goccia di iodomercurato potassico e poco acido cloridrico. Tutte queste reazioni della formaldeide risultarono nettamente negative e neppure si è potuto, tirando a secco su b. m. la soluzione di CO_2 stata sottoposta all'azione dell'idrogeno, osservare la formazione di un qualsiasi residuo; mentre lo Zenghelis arguiva la formazione di un esoso dal restare un residuo sciropposo di sapore dolciastro, che scaldato a fiamma diretta imbruniva spandendo odore di caramello e che dava un precipitato colla fenilidrazina. La presenza di acido formico invece si poté constatare non solo perchè la soluzione che non riduce a freddo il reattivo di Tollens lo riduce a caldo, ma anche mediante la reazione microchimica di Haushofer: con nitrato di cerio formazione di un precipitato minutissimo del tutto simile a quello ottenuto nello stesso modo con pochi cristallini di formiato di calcio.

Non sappiamo spiegarci le ragioni per cui operando in condizioni possibilmente simili abbiamo ottenuti risultati così diversi; ma non vogliamo tralasciare di far notare che, secondo quanto si trova nella letteratura chimica, il prodotto usuale della riduzione della CO_2 con l'H è generalmente l'acido formico e solo in condizioni eccezionali la formaldeide. Così ciò fu osservato da Maly ⁽¹⁾ facendo agire amalgama di sodio su soluzione concentrata di carbonato d'ammonio; da Lieben ⁽²⁾ in una serie di lavori fa-

(1) Annalen, 135, (119).

(2) Monatsh, 16, 1895, (211).

cendo agire amalgama di sodio, potassio, bario alluminio sulle soluzioni di carbonati e di CO_2 ; da Ballo ⁽¹⁾ riducendo carbonati con sodio e potassio.

Anche per riduzione elettrolitica di CO_2 in soluzione acquosa, Royer ⁽²⁾ ottenne soltanto acido formico, risultato che fu confermato dai lavori di Coehn e Jahn ⁽³⁾, di Ehrenfeld ⁽⁴⁾ e di F. Fischer e Prziza ⁽⁵⁾, i quali ultimi operavano sotto pressione in una bombola chiusa. La riduzione ulteriore dell'acido ad aldeide è invece assai più rara, essendo solo stata osservata da Fenton ⁽⁶⁾ per azione del magnesio metallico sulla sua soluzione acquosa. Questo stesso riducente può anche operare la trasformazione diretta della anidride carbonica acquosa in formaldeide.

Riduzione diretta della CO_2 ad aldeide formica per opera dell'H elementare è stata bensì operata da Berthelot ⁽⁷⁾ e poi da Löb ⁽⁸⁾, ma in circostanze affatto eccezionali e cioè per mezzo della scarica oscura con cui, come è noto, si realizzano spesso effetti chimici non ottenibili altrimenti, come è esempio classico la preparazione dell'ozono.

Mineralogia. — Indici di rifrazione della cancrinite, della zunyite e della orangite. Nota della dott.ssa MATILDE ALBIS ⁽⁹⁾, presentata dal Corrisp. F. ZAMBONINI.

È noto come la conoscenza esatta degli indici di rifrazione abbia una grande importanza pratica, potendo essere utilizzata con grande vantaggio nella determinazione dei minerali, anche quando questi si presentano in individui microscopici. Nè minore è l'interesse teorico, perchè uno studio sistematico del potere rifrangente dei minerali riuscirebbe certamente assai importante. Ancora oggi, però, per molti minerali le proprietà ottiche ed in particolare l'indice o gli indici principali di rifrazione (a seconda che si tratti di sostanze mono- o birifrangenti) non sono conosciute col grado di esattezza necessario, e, non di rado, anzi, gli indici di rifrazione non sono stati affatto determinati. Quasi sempre manchevole, poi, è la conoscenza della

⁽¹⁾ Ber. 1884-17-6.

⁽²⁾ Compt. Rend. 70-731.

⁽³⁾ Ber. 37-2836.

⁽⁴⁾ Ber. 38-4138.

⁽⁵⁾ Ber. 47-256 (1914).

⁽⁶⁾ Chem. Soc. 91-1-687.

⁽⁷⁾ Compt. Rend. 126-609.

⁽⁸⁾ Zeitsch. Elektrochem. 11-745; 12-282.

⁽⁹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Torino, diretto dal prof. F. Zambonini.