

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.

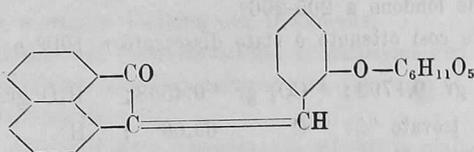


ROMA

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

1922

Glucoside del 2-ossi-benziliden-acenaftenone



In 50 cc. di alcool etilico si disciolgono gr. 1,7 di elicina e gr. 1 di acenaftenone, preparato secondo le indicazioni di Graebe⁽¹⁾. Alla soluzione debolmente colorata in giallo si aggiungono 5 gr. di idrato sodico disciolti in 5 cc. di acqua. Si nota debole riscaldamento e la soluzione diviene prima di colore rosso ciliegia e poi rosso bruno. Si lascia a reagire ancora per 24 ore a temperatura ordinaria. Si aggiunge quindi un po' di acqua: precipita allora una sostanza di colore giallo-arancio, che si filtra; così impura fonde a 196-200°. Il prodotto della reazione dopo parecchie cristallizzazioni dall'alcool si presenta in piccoli aghi di colore giallo chiaro, lucenti, che fondono con decomposizione a 246-248°.

La sostanza fu disseccata a 100° e analizzata:

sostanza	gr. 0,2024;	CO ₂	gr. 0,5124;	H ₂ O	gr. 0,0952	
trovato	%:	C	69,04	H	5,26	
per C ₂₅ H ₂₂ O ₇	calcolato	%:	C	69,12	H	5,07

Il glucoside del 2-ossi-benziliden-acenaftenone si colora, con acido solforico concentrato, in arancio e vi si discioglie dando una soluzione intensamente colorata in arancio con fluorescenza verde.

Chimica. — *Cloriti di sodio e di altri metalli.* Nota di G. R. LEVI⁽²⁾, presentata dal Corrispondente G. BRUNI⁽³⁾.

Quando Bruni ed io abbiamo iniziato nel 1914 lo studio dei cloriti⁽⁴⁾ non erano noti che tre sali e cioè i cloriti di argento, piombo e potassio. I primi due erano stati ottenuti allo stato puro per la loro poca solubilità mentre il terzo era stato separato, per cristallizzazione frazionata e precipitazione con alcool, dal clorato corrispondente che è meno solubile; era anche stato dimostrato che non esistono l'anidride e l'acido cloroso liberi. Nel corso di queste ricerche Bruni ed io abbiamo condotto misure termochimiche ed elettrochimiche sui cloriti ed abbiamo anche preparato i cloriti

(1) Graebe. A, 327, 77 (1903).

(2) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

(3) Presentata nella seduta del 5 marzo 1922.

(4) Atti R. Istituto Veneto, Vol. 74, pag. 1711.

di bario, mercurioso e mercurico che non erano noti e i composti di addizione del clorito d'argento con l'ammoniaca. Per maggiori dettagli e per la letteratura precedente rimando a questo lavoro.

Dopo un lungo intervallo di tempo ho potuto da oltre un anno riprendere questo argomento assai interessante e particolarmente delicato dal punto di vista sperimentale; questa difficoltà è la sola giustificazione al fatto che dal 1881 (e cioè dallo studio di Garzarolli-Turnlackh) gli studi sull'argomento sono quasi completamente cessati: le indicazioni sui cloriti che troviamo dopo questa data sono, oltre la reazione di Reyhler dei perossidi sul biossido di cloro, indirette e dovute a studi elettrochimici generali sui composti, ossigenati del cloro.

In una nota precedentemente presentata a questa accademia ⁽¹⁾ ho descritto dei nuovi cloriti che ho potuto recentemente isolare allo stato puro e cioè i cloriti di ammonio e di tetrametilammonio; l'esistenza di questi due composti, specie del primo, si presenta particolarmente interessante per l'ossidabilità e volatilità della base con la quale l'acido cloroso è combinato.

A seguito di queste ricerche ho potuto isolare allo stato puro altri quattro cloriti che non erano noti e cioè i cloriti di sodio calcio stronzio e tallio (tallosi); del clorito sodico ho ottenuto anche un idrato $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La descrizione di questi nuovi cloriti forma oggetto della presente Nota.

Clorito di sodio $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Il clorito di sodio non è mai stato descritto; l'unico lavoro in cui si parla del clorito sodico è quello di Millon ⁽²⁾ e siccome l'anidride clorosa, come fu poi dimostrato, non esiste il prodotto descritto non poteva essere che una miscela di clorito, clorato e cloruro di composizione centesimale più o meno corrispondente al clorito.

La preparazione del clorito sodico puro, e cioè direttamente esente di cloruro e clorato, non può essere fatta per azione del biossido di cloro sul perossido di sodio in soluzione anche se si aggiunge alla soluzione concentrata dell'acqua ossigenata al 30%: si ottiene invece facilmente un prodotto puro mescolando quantità equivalenti di clorito di bario e di solfato sodico previamente disciolti in soluzioni sature. La soluzione ottenuta si concentra nel vuoto a 10-15° fino ad incipiente cristallizzazione, a questo punto si decanta la soluzione soprastante e la si agita; si ottiene così una rapida cristallizzazione mentre, per effetto di questa, la temperatura della massa si innalza di parecchi gradi.

Il precipitato si raccoglie su imbuto di porcellana e si lascia asciugare all'aria ambiente: si presenta in laminette lucenti fortemente birifrangenti a

⁽¹⁾ Atti R. Accademia dei Lincei, vol. XXXI, pag. 52, an. 1922.

⁽²⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 7, 325.

luce polarizzata. All'analisi ottenni:

sodio %		cloro %	
trovato	calcolato p. $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	trovato	calcolato p. $\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
16,22	15,92	24,70	24,55
16,21		24,85	

Il sodio fu determinato come solfato trattando una quantità pesata di clorito sodico, sciolta in poca acqua, con acido solforoso in eccesso, calcinando il bisolfato ottenuto e pesando come solfato di sodio: il cloro venne precipitato come cloruro d'argento dopo riduzione con acido solforoso.

Il clorito sodico è solubile in alcool ed è stabile all'aria in condizioni normali di umidità; in atmosfera ricca di vapor acqueo cade in deliquescenza ed in essiccatore su idrato potassico perde rapidamente l'acqua di cristallizzazione. Il prodotto anidro esplose per percussione. All'analisi il prodotto disidratato diede:

sodio %		cloro %	
trovato	calcolato p. NaClO_2	trovato	calcolato p. NaClO_2
25,66	25,43	38,85	39,19
25,56		38,92	

Ho in lavoro più estese ricerche sul clorito sodico particolarmente per studiarne la decomposizione col riscaldamento e per ottenere dei cristalli sufficientemente sviluppati per misure goniometriche; sono anche in corso prove sull'azione farmacologica dei cloriti sull'organismo usando il clorito sodico; queste ricerche, iniziate da me a Padova sotto la guida del prof. Sabbatani, vengono ora proseguite e completate dallo stesso prof. Sabbatani ed hanno già formato soggetto di una prima comunicazione al R. Ist. Veneto.

Clorito di litio LiClO_2 . — Anche questo prodotto non è mai stato descritto nemmeno allo stato impuro o di soluzione. Tentativi per ottenere il clorito di litio per azione del biossido di cloro su di una soluzione concentrata di idrato di litio addizionata di acqua ossigenata non mi diedero buon risultato; ottenni invece un prodotto puro per doppio scambio fra solfato di litio e clorito di bario. Per evaporazione nel vuoto su idrato potassico si ha il clorito di litio anidro, deliquescente; il sale non è precipitabile con alcool ed etere dalla soluzione acquosa anche concentrata.

Le soluzioni di clorito di litio, a differenza di quelle del corrispondente sale di sodio, si alterano lentamente per azione dell'acido carbonico dell'aria depositando del carbonato di litio.

Il clorito di litio secco esplose per percussione.

L'analisi del clorito di litio anidro condotta come per sale di sodio diede:

litio %		cloro %	
trovato	calcolato p. LiClO_2	trovato	calcolato p. LiClO_2
9,24	9,33	47,23	47,65
9,30		47,40	

Clorito di calcio $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$. — Il perossido di calcio non si prepara in modo analogo a quelli di stronzio e bario causa la piccola solubilità dello idrato di calcio; il perossido di calcio idrato fu ottenuto spegnendo della calce, di recente arroventata, con acqua e aggiungendo acqua ossigenata al latte di calce appena preparato.

La reazione col biossido di cloro procede rapidamente e quantitativamente e il perossido passa completamente in soluzione; per evaporazione nel vuoto o precipitazione con alcool ed etere si ha un prodotto che, essiccato su idrato potassico, è clorito di calcio puro: l'analisi eseguita come per i sali di sodio e litio diede:

calcio %		cloro %	
trovato	calcolato p. $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$	trovato	calcolato p. $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$
23,05	22,90	40,36	40,54
23,09		40,60	

Anche il clorito di calcio esplose per percussione e si decompone completamente se viene toccato con una spirulina rovente.

La reazione di doppio scambio fra solfato di calcio e clorito di bario si presta male alla preparazione del clorito di calcio data la piccola solubilità del solfato di calcio. Il clorito di calcio non era mai stato ottenuto da precedenti autori, neanche impuro di altri sali.

Clorito di stronzio. — $\text{Sr}(\text{ClO}_2)_2$ — Questo clorito non è mai stato preparato: era tuttavia presumibile che il metodo impiegato da me e Bruni per la preparazione del clorito di bario potesse venire usato allo scopo; l'esperienza ha completamente confermato questa previsione: si prepara infatti per azione del biossido di cloro sul perossido di stronzio idrato, utilizzando la reazione parallela a quella con la quale si ottiene il clorito di bario: una soluzione satura di idrato di stronzio viene addizionata di acqua ossigenata al 30% e il precipitato cristallino di perossido viene decantato dal liquido soprastante e poi saturato di biossido di cloro. La soluzione avuta si può concentrare nel vuoto o più rapidamente precipitare con alcool ed etere. Il prodotto seccato nel vuoto su idrato potassico fino a peso costante diede all'analisi eseguita come per il sale di sodio:

stronzio %		cloro %	
trovato	calcolato p. $\text{Sr}(\text{ClO}_2)_2$	trovato	calcolato p. $\text{Sr}(\text{ClO}_2)_2$
38,83	39,39	31,62	31,86
39,25		31,45	

Il clorito di stronzio esplose per percussione; toccato con una spirulina rovente si scompone e il calore prodotto nella reazione è sufficiente a far fondere il cloruro di stronzio formato che si raccoglie in piccole sferule.

Tentativi per preparare il clorito di magnesio dal perossido di magnesio e biossido di cloro o per doppio scambio da clorito di bario e solfato di

magnesio riuscirono infruttuosi; le soluzioni avute non precipitano con alcool ed etere e per concentrazione nel vuoto, e anche a freddo, svolgono abbondantemente vapori clorosi. Lo stesso accadde per una soluzione ottenuta per doppio scambio fra clorito di bario e solfato di zinco; il perossido di zinco non reagisce o reagisce molto incompletamente col biossido di cloro.

Clorito talloso TlClO_2 . — Tentare la preparazione e lo studio delle proprietà di questo composto appariva particolarmente interessante per l'analogia del tallio da un lato coi metalli alcalini e dall'altra col piombo; per analogia coi cloriti di piombo e di argento avevo creduto di poter ottenere il clorito talloso per precipitazione di soluzioni sufficientemente concentrate di sali di tallio con clorito sodico, ma i tentativi ebbero esito negativo.

Ho potuto invece preparare questa sostanza per doppio scambio fra clorito di bario e solfato talloso; data la piccola solubilità del solfato di tallio a freddo è conveniente fare una soluzione satura e bollente di solfato di tallio e raffreddarla rapidamente agitando. Aggiungendo alla sospensione fredda la quantità equivalente di clorito di bario si ha in pochi minuti, agitando, il doppio scambio quantitativamente.

Se si cerca di evaporare lentamente la soluzione nel vuoto si ha formazione di idrato tallico con imbrunimento; aggiungendo invece 3 a 4 vol. di alcool e 8 a 10 vol. di etere precipita immediatamente il clorito talloso, giallo crema assai pallido: il prodotto viene filtrato alla pompa, lavato rapidamente con etere anidro e asciugato nel vuoto. Il clorito talloso è assai facilmente solubile in acqua a differenza dei sali di piombo e di argento corrispondenti ed in ciò il tallio si comporta come un metallo alcalino; esplose per percussione sull'incudine e si decompone immediatamente per riscaldamento fra 70-80°. Il tallio fu determinato come ioduro talloso:

tallio %	trovato	calcolato per TlClO_2
	74,93	75,16
	75,02	

Il prodotto deve venire analizzato dopo essere stato circa $\frac{1}{2}$ ora in essiccatore a vuoto: dopo un'ora il prodotto comincia già ad imbrunire con formazione di ossido tallico e di vapori clorosi: la decomposizione procede col tempo ma lentamente e dopo 48 ore vi è ancora sufficiente quantità di clorito inalterato nel prodotto per ottenere esplosione per percussione sull'incudine.