

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

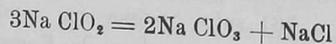
E infine in quello del giorno 16 dicembre 1912 il massimo a 775 occupa la Spagna, il minimo a 732 si distende sul Baltico protendendosi attraverso la Russia sull'alto Veneto, ma la depressione non viene a formarsi. Le osservazioni aerologiche contemporanee danno venti di SW o WSW tra 3900 m. e 6900 m. e poi riappaiono i venti di W che predominavano a bassa quota. Questo limitato spessore in cui si ha il predominio di SW prova la poca entità della saccatura, che non trova condizioni favorevoli per manifestarsi.

Da quanto abbiamo esposto risulta come i lanci di palloni piloti eseguiti a Catania hanno indicato le condizioni favorevoli alla formazione di depressioni secondarie o di stabilimento di saccature nelle regioni settentrionali, e siccome nei giorni prossimi a tali speciali depressioni barometriche il cielo si mantiene piuttosto nuvoloso o nebbioso sulle predette regioni, emerge l'importanza dei lanci di palloni piloti nelle regioni meridionali, ove può anche contarsi su di una maggiore serenità e quindi sulla possibilità di scandagliare l'atmosfera fino ad alta quota.

Chimica. — *Reazioni di ossidazione e di riduzione coi cloriti* ⁽¹⁾. Nota di **GIORGIO RENATO LEVI**, presentata dal Corrisp. **G. BRUNI** ⁽²⁾.

In una Nota precedente ⁽³⁾ ho descritto la preparazione del clorito sodico anidro e del clorito sodico triidrato. I cloriti alcalini, e perciò il clorito sodico, si prestano particolarmente bene allo studio delle proprietà dei cloriti stessi, che possono comportarsi da ossidanti riducendosi a cloruri, o da riducenti ossidandosi a clorati, a seconda delle sostanze con cui reagiscono.

Decomposizione del clorito sodico col riscaldamento. — In questa reazione una parte del clorito sodico si riduce a cloruro mentre l'ossigeno che si forma ossida il rimanente clorito a clorato. Questa reazione può considerarsi parallela a quella, ben nota, di decomposizione del clorato in cloruro e perclorato e può essere realizzata rapidamente a temperature fra 180-200°; in condizioni cioè nelle quali il clorato non può ancora decomporsi. La reazione avviene secondo lo schema:



e cioè un terzo del clorito presente viene trasformato in cloruro e due terzi in clorato. Il clorito sodico secco non perde sensibilmente di peso per riscal-

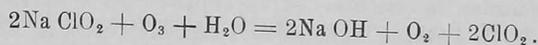
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 7 maggio 1922.

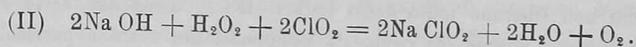
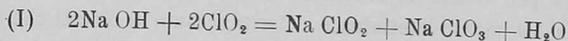
⁽³⁾ Rendiconti dei Lincei, vol. XXXI, pag. 212 (1° sem. 1922).

damento a 180-200°; le diminuzioni avute furono 0,3-0,4 % del peso della sostanza: le quantità di cloruro sodico formate furono controllate precipitando in soluzione neutra con nitrato d'argento e raccogliendo rapidamente in Gooch il cloruro d'argento ottenuto. Il percento di cloro calcolato per la reazione sopra scritta è 13,06 mentre sperimentalmente ottenni 12,78 (media di tre prove di riscaldamento perfettamente concordanti). Intorno ai 200° la massa di cloruro e clorato formata appare quasi completamente fusa.

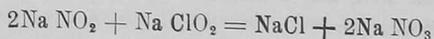
Decomposizione del clorito sodico in soluzione per azione dello ozono. — Con ossigeno ozonizzato ottenuto da un comune ozonizzatore Siemens e a temperatura ambiente, le soluzioni di clorato sodico non subiscono alcuna alterazione; le soluzioni di clorito vengono invece rapidamente ossidate e il prodotto di ossidazione è biossido di cloro:



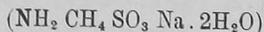
Se la corrente di ossigeno ozonizzato è abbastanza rapida, il biossido di cloro viene trascinato, almeno in parte, da questa e perciò il liquido assume rapidamente forte reazione alcalina; se il biossido di cloro resta nella soluzione reagisce nuovamente con questa dando clorito e clorato sodico secondo (I) e se l'ozono in eccesso ha formato dell'acqua ossigenata, secondo (II) nel modo generale di reazione trovato da Reyhler fra perossidi e biossido di cloro: in ogni caso non si forma cloruro.



Reazione fra nitriti e cloriti in soluzioni neutre. — Mescolando soluzioni neutre e sufficientemente concentrate di cloriti e nitriti alcalini si ha un notevole sviluppo di calore mentre avviene la reazione:



e perciò la soluzione rimane neutra. In soluzioni diluite occorre riscaldare qualche tempo per completare la reazione; l'andamento di questa venne controllato quantitativamente mescolando soluzioni di clorito e nitrito sodico, quest'ultimo in quantità doppia del teorico, scaldando 15-20 minuti all'ebollizione: la soluzione avuta si porta a volume e si titola facendola cadere da una buretta in una quantità pesata di solfanilato sodico puro



fino a reazione persistente alla carta d'amido iodurata.

Reazione fra ferrocianuri e cloriti. — Scaldando soluzioni neutre di ferrocianuri e di cloriti il liquido assume forte reazione alcalina mentre il

ferrocianuro si ossida a ferricianuro: la reazione avviene secondo lo schema:



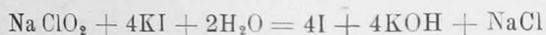
e può essere condotta a termine neutralizzando l'alcali caustico che si forma con precauzione con acido solforico diluito o aggiungendo un sale, che neutralizza l'alcalinità man mano che si forma, come il solfato di magnesio; in questo secondo caso si forma dell'ossido idrato di magnesio che rimane sospeso nella soluzione.

I clorati in soluzione neutra non ossidano i ferrocianuri.

Reazione fra cloriti e ioduri in soluzione neutra. — La reazione



è stata data da W. Bray⁽¹⁾ in uno studio sistematico sul biossido di cloro. Mi sono preoccupato di stabilire l'andamento della reazione con soluzioni neutre di cloriti puri. I cloriti liberano, a caldo, dalle soluzioni di ioduri dello iodio e la reazione può essere completata aggiungendo una sostanza capace di neutralizzare l'alcalinità prodotta dalla reazione:



per esempio acido borico. La reazione va condotta a bagno maria con apposito dispositivo per evitare la sublimazione dello iodio.

Si può in tal modo determinare i cloriti accanto ai clorati che in queste condizioni non liberano iodio dagli ioduri. Ho in corso una serie di titolazioni di diverse miscele di composti ossigenati del cloro e particolarmente di cloriti e clorati, per stabilire con precisione le migliori condizioni di titolazione dei vari composti ossigenati del cloro anche se sono presenti tutti e quattro contemporaneamente. Questo problema, pur essendo stato precedentemente trattato da altri, non è mai stato condotto in modo completo per la mancanza di cloriti puri.

Le soluzioni neutre dei cloriti non alterano le soluzioni dei bromuri alcalini; in soluzione acida per acido solforico si libera bromo; in modo analogo si comportano i bromati.

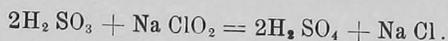
In modo diverso si comportano le soluzioni acide di iodati e periodati perchè non si libera iodio in nessuno dei due casi, ma soltanto composti ossigenati di cloro prodotti dalla decomposizione dell'acido cloroso.

Reazione fra solfiti e cloriti. — Le soluzioni neutre reagiscono lentamente secondo l'equazione:

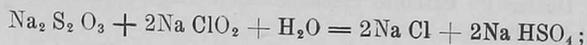


(1) Z. f. Phys. Chem., 54 (1906), 563, 569, 731.

e perciò non si altera la neutralità del liquido; con soluzioni di acido solforoso libero la reazione è immediata:

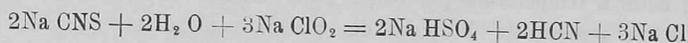


Reazione fra tiosolfati e cloriti. — Mescolando soluzioni neutre di cloriti e tiosolfati si ha uno sviluppo di calore assai notevole mentre la soluzione diventa fortemente acida. Impiegando le quantità stechiometriche la reazione procede principalmente secondo lo schema:



L'acidità formatasi è però sempre un po' inferiore al calcolato e si forma anche un poco di acido solforoso. L'ossidazione completa di tutto lo zolfo ad acido solforico si ottiene soltanto impiegando un leggero eccesso di clorito. La reazione si compie facilmente, e perciò con forte riscaldamento, anche se la soluzione viene mantenuta neutra con ossido di magnesio sospeso.

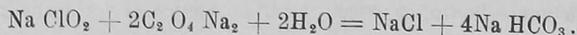
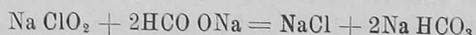
Reazione fra solfocianati e cloriti. — Per riscaldamento le soluzioni neutre diventano acide mentre si svolge acido cianidrico. La reazione avviene principalmente secondo lo schema:



e può essere condotta anche in presenza di ossido di magnesio sospeso nel liquido. Come nella precedente ossidazione dei tiosolfati, si richiede un leggero eccesso di clorito perchè tutto lo zolfo del solfocianato sia ossidato ad acido solforico.

L'idrogeno solforato viene ossidato dalle soluzioni neutre dei cloriti che diventano acide per formazione di acido solforico: la reazione si compie a temperatura ordinaria. Anche le soluzioni rese alcaline con alcali caustici vengono ridotte dall'idrogeno solforato.

I formiati e gli ossalati riducono lentamente a caldo le soluzioni dei cloriti ed il liquido assume reazione alcalina:



Acidificando con acido solforico diluito la reazione si compie rapidamente mentre si svolge anidride carbonica.

Riassumendo, da quanto è stato sopra esposto, risulta che i cloriti si comportano come ossidanti verso tutti i reattivi studiati e come riducenti soltanto verso l'ozono.