

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1923

Chimica. — *Sul meccanismo di alcune reazioni catalizzate* ⁽¹⁾.
Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Corrisp. NICOLA PARRAVANO ⁽²⁾.

Da qualche tempo sto occupandomi del meccanismo di alcune reazioni catalizzate ⁽³⁾ collo scopo principale di definire i limiti di validità della teoria dei composti intermedi, e portare così un contributo alla conoscenza di questi importantissimi processi. Tra le numerosissime reazioni catalizzate, quelle che sembrano prestarsi bene a tale studio sono alcune reazioni, che da un composto di un dato elemento ad un grado di ossidazione intermedio conducono alla sua decomposizione in composti della forma superiore e della forma inferiore, poichè possono venire catalizzate dagli agenti più svariati.

Tra queste appaiono degne di considerazione, oltre che per il numero anche per il tipo di catalizzatori adatti, quelle che conducono allo smistamento dell'ossido di carbonio in anidride carbonica e carbonio e dell'anidride solforosa in anidride solforica e solfo. Mentre poi da molti dati si è soltanto potuto intravedere come nella trasformazione $2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ il meccanismo della reazione, anche da sola, conduca a composti di un grado di ossidazione inferiore del carbonio, ma del tutto indefiniti, e come in presenza di alcuni catalizzatori a complessi pure indefiniti tra l'ossido di carbonio stesso e il catalizzatore, sono al contrario noti composti, che si possono considerare derivati da SO e da S_2O_3 , che presumibilmente si originano anche nella trasformazione $3\text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3 + \text{S}$.

È inoltre noto come, in opportune condizioni, il selenio sia un ottimo catalizzatore di quest'ultima trasformazione, e così un gran numero di brevetti afferma che il selenio ed i suoi composti sono ottimi catalizzatori della trasformazione del solfito ammonico in solfato ammonico e solfo. D'altra parte sono noti molti ossidi misti di selenio e solfo corrispondenti a gradi di ossidazione intermedi dalla bivalenza all'esavalenza; Schulze ⁽⁴⁾ nella riduzione dell'acido selenioso con anidride solforosa riuscì a dimostrare che in presenza di un eccesso dei due reagenti si formano due acidi del tipo $\text{H}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$ e $\text{H}_2\text{Se}_2\text{SO}_6$, che si scindono poi in selenio, solfo ed acido solforico. Molto tempo prima Rathke ⁽⁵⁾ aveva già preparato, per dissoluzione del selenio in soluzioni concentrate di solfiti, composti del tipo Me_2SeSO_3 e $\text{Me}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$, i quali si scindono in solfato, selenio ed anidride solforosa. Era dunque interessante studiare le condizioni in cui il selenio dimostra la sua spiccatissima

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 21 giugno 1923.

⁽³⁾ Gazz. chim. ital. LII, p. 394 (1922).

⁽⁴⁾ Berichte, 18, 655 (1885), J. pr. ch. (1885).

⁽⁵⁾ J. B., 1864, 146; 1865, 144.

azione catalitica, e cioè se questa si fondi sulla formazione di questi od analoghi composti. Col materiale sperimentale si era già giunti al punto al quale verrà più oltre accennato, quando un lungo lavoro di F. Förster, F. Lange, dott. O. Ossbach e W. Seidel apparso nell'ultimo fascicolo della Zeit. f. an. u. allg. ch., vol. 128, fasc. 3-4 (4 giugno 1923) sullo stesso argomento mi obbliga a dare breve notizia dei risultati già da me indipendentemente ottenuti.

I fatti principali da me osservati, sui quali si impernano le mie ricerche e si basano le mie conclusioni, sono i seguenti:

una soluzione concentrata di anidride solforosa, mantenuta a 100° in tubi chiusi in presenza anche di forti quantità di selenio, non subisce sensibile trasformazione, anche dopo un trattamento di 12 ore;

100 cc. di una soluzione concentrata di solito acido di ammonio contenente gr. 16,1 di NH_3 e gr. 58,8 di SO_2 $\left(\frac{(\text{NH}_4)_2\text{O}}{\text{SO}_2} = 0,541\right)$ mantenuta in tubi chiusi, alla luce ed alla temperatura ordinaria per circa cinque mesi, non subisce apparente alterazione. In presenza di selenio elementare e nelle stesse condizioni, lo stesso volume di soluzione dopo 10 giorni contiene già selenio in soluzione; dopo 45 giorni si deposita una forte quantità di grossi cristalli, che all'analisi si dimostrarono costituiti da solo solfato ammonico, mentre nella soluzione soprastante si hanno le reazioni dei politionati e tutto il selenio si è riprecipitato. Dopo 50 giorni incomincia la deposizione di solfo, che si può ritenere completa dopo 3 mesi: nella soluzione allora non si ottengono che le reazioni dell'ione solforico e solforoso. La trasformazione avviene quindi in due tempi distinti;

a 100° la durata del primo tempo, in presenza di piccole quantità di selenio, è ridotta a 40' circa e quella della trasformazione totale a circa 3 ore. A questa temperatura i due tempi della trasformazione non sono ben distinti, ma la precipitazione dello solfo segue immediatamente quella del selenio. In assenza di selenio od in presenza di solfo anche a questa temperatura dopo 10 ore la trasformazione è pressochè insensibile;

se in luogo di solito acido di ammonio si usa solfito acido di potassio, la durata della trasformazione totale è superiore ed i due tempi sono più distinti;

il selenio si scioglie abbondantemente nelle soluzioni concentrate dei solfiti alcalini e di ammonio neutre. Queste soluzioni fuori del contatto dell'aria sono stabili; per concentrazione di quelle di solfito potassico si depositano dapprima cristalli aghiformi corrispondenti alla formula $\text{K}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$, quindi cristalli lamellari corrispondenti a K_2SeSO_3 , sempre però inquinati da solfato;

queste soluzioni trattate con soluzioni di anidride solforosa a caldo riprecipitano il selenio; contemporaneamente si ha abbondante formazione di solfato;

la catalisi nella trasformazione considerata pare quindi basarsi sulla possibilità di formazione dei composti sopra visti e sulla loro scomposizione;

se si determina la quantità di SO_4' formatosi in una soluzione di solfito acido di ammonio o di potassio dall'inizio della reazione alla precipitazione del selenio, si trova che corrisponde all'incirca alla metà di quello che si forma a trasformazione completa: in queste condizioni allora la quantità SO_2 corrisponde alla metà dell'anidride solforosa, presente all'inizio della reazione come solfito acido; lo solfo che si deposita a sua volta corrisponde circa ad un quarto e così l'anidride solforosa rimasta inalterata (v. tabella 3^a);

se si interrompe la reazione quando tutto il selenio si è riprecipitato e si separa la maggior quantità di solfato formato e si pone a ricristallizzare si ottengono cristallini aghiformi, la cui soluzione dà principalmente le reazioni dei tritionati.

Per potere avere più esatti criteri del come procedano le reazioni, venne determinata la quantità di solfato formato a vari intervalli. Le esperienze procedevano nel modo seguente.

Un volume determinato di una soluzione di solfito acido, di recente preparata, veniva addizionato di una quantità costante di selenio finemente diviso e posto in una bevutina sormontata da un buon refrigerante a ricadere e immersa in un bagno di acqua bollente. Si interrompeva la reazione per immersione in acqua gelata; il liquido veniva acidificato con HCl e attraverso di esso veniva fatta passare una corrente di azoto per spostare SO_2 inalterato, si filtrava e si precipitava a freddo col minimo eccesso del cloruro di bario in soluzione diluita. Nelle piccole tabelle seguenti sono raccolti i principali valori; siccome poi le soluzioni di solfito acido non corrispondevano mai esattamente a bisolfito, le concentrazioni sono espresse in contenuto SO_2 e in base.

Solfito acido di potassio:

$$\text{SO}_2 \% \text{ gr. } 18,10; \text{ K}_2\text{O } 11,48; \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{SO}_2} = 0,437;$$

gr. 0,05 di Se;

cc. di soluz. usati = 20;

S come SO_2 nei 20 cc. usati gr. 1,809.

Durata	40'	60'	80'	100'(*)	110'	116'(**)	125'	140'	200'	300'
S (SO_4')	0.0473	0.0848	0.2541	0.4515	0.5443	0.5782	0.6655	0.7170	0.8193	0.9189

(*) Incomincia la separazione del selenio.

(**) " " " dello solfo.

Solfito acido di ammonio:

$$\text{SO}_2 \% \text{ gr. } 21,21; \text{NH}_3 \text{ } 5,84; \frac{(\text{NH}_4)_2\text{C}}{\text{SO}_2} = 0,406;$$

gr. 0,05 di Se;

cc. di soluz. usati = 20;

S come SO₂ nei 20 cc. usati gr. 2,119.

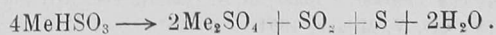
Durata	30'	50'	63' (*)	80	100'	200'
S (SO ₄)	0.0987	0.2341	0.6392	0.9836	1.104	1.108

(*) Incomincia la separazione del selenio.

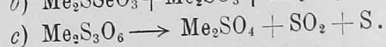
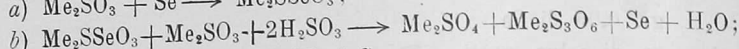
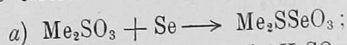
TABELLA 3^a.

gr. SO ₂ per cc.	gr. K ₂ O per cc.	S totale	Se aggiunto	Durata del 1° tempo	S(SO ₄) alla dep. del Selenio	S(SO ₄) alla fine della reaz.	S tot. S(SO ₄) alla dep. del Selenio	S tot. S(SO ₄) alla fine della reaz.
0.1710	0.1200	1.710	0.05	120'	0.4880	0.8380	3.51	2.04
0.1810	0.1148	1.810	»	100'	0.4515	0.9190	3.99	1.97
	NH ₃ per cc.							
0.2121	0.0584	2.121	»	63'	0.6393	1.108	3.32	1.91
0.2831	0.0750	2.831	»	55'	0.8670	1.500	3.27	1.88
0.6028	0.1672	6.028	?	?	—	3.007	—	2.00
»	»	»	»	»	1.730	—	3.48	—
0.5795	0.1526	5.792	»	30'	—	3.182	—	1.82
0.2897	0.0763	2.897	»	?	—	1.660	—	1.75
0.2831	0.0750	2.831	0.5	30'	—	1.580	—	1.78
»	»	»	0.05	55'	—	1.398	—	2.02

Tenendo conto dei valori raccolti nelle tabelle, dalle osservazioni prima esposte si deduce che in alcune condizioni la reazione globale può così essere espressa:



Assai probabilmente essa avviene in parecchi stadi: certamente in presenza di selenio la reazione consta di tre fasi distinte, che in prima analisi possono essere così schematizzate:



E così l'azione catalitica vera e propria del selenio cesserebbe, quando si è formata una metà soltanto dell'acido solforico totale. Il fatto che, quando avviene la riprecipitazione del selenio secondo *b*), la quantità di acido solforico trovata non corrisponde esattamente alla metà di quello trovato alla fine della reazione, e che questo è in più della quantità che si dovrebbe formare dalle reazioni *a*) e *b*), è forse da attribuirsi al fatto che non si può cogliere esattamente la fine del primo tempo e che le reazioni si sovrappongono, e ad una parziale ossidazione dell'anidride solforosa in eccesso. Così pure le quantità di solfo separato e di anidride solforosa che non prende parte alla reazione non corrispondono esattamente a quelle calcolabili dalle reazioni date. Non è pertanto da escludere che oltre a questa possano realizzarsi reazioni secondarie, che conducano alla formazione di selenotionati e di tiosolfato in un primo tempo e di altri politionati in un secondo tempo: specialmente dalla formazione e decomposizione dei primi in speciali condizioni possono dipendere le deviazioni ora accennate.

Sono già condotte a termine misure sulla velocità delle reazioni *a*) e *b*), che dimostrano come essa dipenda dalla quantità di selenio, dalla concentrazione in solfito, e dalla acidità della soluzione.

Ringrazio il laureando sig. Ernesto Azzalin, che mi fu di valido aiuto in queste ricerche.

Geologia. — *Nuovi rinvenimenti di Chapmanie.* Nota del dott. A. SILVESTRI, presentata dal Socio C. F. PARONA ⁽¹⁾.

Del genere *Chapmania* Silv. e Prever ⁽²⁾, molto caratteristico e quindi interessante tanto la paleontologia pura quanto la stratigrafica, conoscevasi sin qui la sola specie *Chapmania gassinensis* A. Silv., istituita su esem-

⁽¹⁾ Presentata all'Accademia il 22 giugno 1923.

⁽²⁾ La brevità di questa comunicazione non mi consente di fare sfoggio di notizie bibliografiche e sinonimiche; mi limito quindi a quelle delle prime, che reputo indispensabili per la intelligenza dell'argomento, ossia alle seguenti:

Checchia-Rispoli G., *Sulla distribuzione geologica delle Orbitoidi*. Boll. R. Comit. geol. d'Italia, vol. XLVIII (1920-21), fasc. n. 7, pp. 1-4 estr., Roma, 1922.

Leardi in Airaghi Z., *Il Comulites aegyptiensis Chapman e la Baculogypsina sphaerulata (Parker e Jones) di S. Genesis ecc.* Atti Soc. ital. sc. nat., vol. XLIII, pp. 182-188, tav. V, Milano, 1904.