

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

Chimica. — *Sulla preparazione elettrolitica dell'ozono con corrente alternata sovrapposta alla continua* ⁽¹⁾. Nota di G. MALQUORI, presentata dal Corrispondente N. PARRAVANO ⁽²⁾.

La depolarizzazione operata dalla corrente alternata sovrapposta alla continua principale ha ricevuto diverse applicazioni in numerose preparazioni elettrolitiche (ozono ⁽³⁾, acido persolforico, ossidazione dell'alcool etilico ad acetaldeide, ossidazione dell'alcool propilico ad aldeide propilica ⁽⁴⁾, acqua ossigenata, perborati ⁽⁵⁾, ferrati ⁽⁶⁾).

Industrialmente si usa con vantaggio questa disposizione nella raffinazione elettrolitica dell'oro ⁽⁷⁾.

In quel che segue do conto di una serie di esperienze sulla preparazione elettrolitica dell'ozono con l'uso delle due correnti sovrapposte.

La preparazione elettrolitica dall'ozono è stata esaurientemente studiata da Franz Fischer ⁽⁸⁾, il quale è arrivato ad ottenere un gas anodico che ne contiene fino al 27 %. Allo stato attuale però questo procedimento non può reggere in pratica il confronto con quello delle scariche oscure, sia per le complicazioni d'indole tecnica, che l'operazione elettrolitica importa, sia per il forte consumo di energia che questa richiede (da quattro a cinque grammi di ozono per Kwora). I rendimenti del Fischer sono stati aumentati da Archibald e Wartenberg ⁽⁹⁾ mediante l'impiego delle due correnti. Le proporzioni di ozono ottenute da questi autori oscillano però entro limiti molto larghi senza che sia possibile dedurre dai loro risultati quali sono le condizioni sperimentali diverse, alle quali le oscillazioni sono collegate.

Ho creduto perciò opportuno definire con nuove ricerche l'influenza di alcuni fattori sulla proporzione di ozono che può aversi operando con la disposizione delle due correnti sovrapposte, e precisamente ho preso in esame

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 4 maggio 1924.

⁽³⁾ Zeit. f. Elektr., 17, 812 (1911).

⁽⁴⁾ Zeit. f. Elektr., 20, 201 (1914).

⁽⁵⁾ Bürgin Dissertation, Berlin (1911).

⁽⁶⁾ Zeit. f. Elektr., 26, 153 (1920).

⁽⁷⁾ Norddeutsche Affinerie D. R. P. 207, 555 (1908).

⁽⁸⁾ Zeit. f. anorg. Chem., 52, 202, (1907).

⁽⁹⁾ Zeit. f. Elektr., 17, 812 (1911).

l'influenza della concentrazione e della natura dell'elettrolita, della densità di corrente continua, del rapporto fra le intensità delle due correnti.

Servendomi delle stesse forti densità impiegate dal Fischer ho operato con un anodo di platino a raffreddamento interno. Impiegando come elettrolita l'acido solforico, ho osservato che per elevate concentrazioni dell'acido, mentre adoperando sola corrente continua, i rendimenti diminuiscono fortemente con l'aumentare della concentrazione; impiegando invece le due correnti sovrapposte, le quantità di ozono formatesi sono molto maggiori quando si ha cura di aumentare l'intensità della corrente alternata di mano in mano che aumenta la concentrazione dell'acido.

In ogni caso, rimanendo fisse la densità della corrente continua e la concentrazione dell'elettrolita, quando si accresce l'intensità dell'alternata la proporzione di ozono aumenta con il crescere di questa fino ad un massimo oltre il quale, aumentando ancora l'intensità della corrente alternata, la percentuale di ozono diminuisce rapidamente (tab. 1^a e 2^a).

TABELLA I.

Frequenza della corrente alternata 50 periodi. — Durata dell'esperienza 15 minuti. — Densità dell'acido 1.08. — Superficie dell'anodo 4.5—8,2 mm². — Temperatura di raffreddamento dell'anodo 11°. — Velocità della corrente che raffredda l'anodo 900—960 cm³ al minuto. — Temperatura dell'anolita 13°—17°.

Numero	Densità di corrente rispetto alla continua amp./cm ² .	Intensità corrente alternata.	Ozono %	Ozono % in volume del miscuglio del gas anodico
1	90	—	19.81	—
2	90	0.05	22.85	19.31
3	90	0.15	22.01	—
4	90	0.25	20.47	—
5	90	0.50	15.89	—
6	90	1.00	9.34	—
7	47	—	17.27	—
8	47	0.05	17.35	—
9	47	0.15	18.48	16.91
10	47	0.25	18.30	—
11	47	0.50	14.11	—
12	47	1.00	12.28	—
13	21	—	9.81	—
14	21	0.05	9.00	—
15	21	0.15	7.35	—
16	21	0.25	5.28	—
17	21	0.50	4.3	—
18	21	1.00	1.15	—

TABELLA II.

Frequenza della corrente alternata: 50 periodi. — Durata dell'esperienza 15 minuti. — Densità dell'acido solforico. 1.35. — Superficie dell'anodo 3.4 — 7.8 mm². — Temperatura di raffreddamento dell'anodo 13°. — Velocità della corrente che raffredda l'anodo 900 cm³. al minuto — Temperatura dell'anolita 12°-17°.

Numero	Densità di corrente rispetto alla continua amp./cm ² .	Intensità corrente alterna	Ozono %	Ozono % in volume nel miscuglio del gas anodico
1	90	—	0.09	—
2	90	0.05	4.87	—
3	90	0.25	10.87	—
4	90	0.50	11.21	—
5	90	2.00	19.37	—
6	90	1.00	27.58	—
7	90	3.00	31.16	7.30
8	90	5.00	22.43	—

Con forti densità di corrente e alte concentrazioni di acido, le percentuali in ozono diminuiscono rapidamente in funzione della durata dell'operazione.

Con le due correnti sovrapposte invece l'elettrolisi può essere condotta a lungo (rinnovando in modo continuo l'acido nello spazio anodico) senza forti variazioni nella composizione del gas.

Oltre all'acido solforico ho sperimentato altri elettroliti (tab. 3^a) con risultati inferiori a quelli ottenuti con il primo, pur arrivando in molti casi a gas assai ricchi in ozono.

TABELLA III.

Soluzione di acido solforico (p. s. 1.35) contenente il 10 % di acido fosforico.

Numero	Densità della corrente continua amp./cm ² .	Intensità della corrente alterna amp.	Ozono %
1	65	0.15	21.38
2	21	0.15	11.2
3	5	0.05	0.15

Soluzione di acido fosforico (25 %).

1	65	0.15	12.3
2	21	0.15	7.11
3	5	0.05	0.02

Soluzione di solfato ammonico (2 Mol. per litro).

1	65	0.15	19.21
2	21	0.15	13.06
3	5	0.05	1.81

Soluzione di idrato sodico (2 N).

1	65	0.15	3.39
2	21	0.15	1.36
3	5	0.05	0.07

Nel corso delle esperienze di cui sopra, ho avuto modo di accertare che mentre Kremann (1) e Fischer (loc. cit.) hanno trovato che il biossido di piombo impiegato come materiale anodico nella preparazione dell'ozono vien disgregato da forti densità di corrente, con le due correnti sovrapposte esso resiste egregiamente senza alterarsi. Occorre solo che si operi con moderate densità di corrente continua e piccole intensità di corrente alternata.

I risultati ottenuti con una serie di prove sono riprodotti nella tabella 4^a.

TABELLA IV.

Esperienze con anodo di piombo.

Durata dell'esperienza 15 minuti. — Densità dell'acido 1.35. — Superficie dell'anodo 1.15 cm². — Temperatura di raffreddamento dell'anodo 13°. — Velocità della corrente che raffredda l'anodo 425 cm³. ai minuto. — Temperatura dell'anolita 13°-18°.

Numero	Densità della corrente continua amp./cm ² .	Intensità della corrente alternata amp.	Ozono %
1	0.75	0.05	1.2
2	0.75	0.15	4
3	0.75	0.20	2.8
4	3	0.05	16.85
5	3	0.15	15.23
6	3	0.20	11.8
7	11	0.05	19.7
8	11	0.15	21.33
9	11	0.20	16.38

Nella tabella 5^a sono riportati i risultati avuti con soluzioni concentrate di acido solforico (dens. 1,4) e soluzioni sature a 15° di solfato ammonico.

TABELLA V.

H ₂ SO ₄ p. s.	Densità della corrente continua amp./dq.	Intensità della corrente alternata amp.	Rendimento in corrente (% in acido persolfurico)
1.4	1.0	0.05	75.8
1.4	2.7	0.15	79.9
1.6	1.0	0.05	79.2
1.65	2.2	0.15	85.8

Soluzione satura a 15° di (NH₄)₂ SO₄.

—	0.7	0.05	79
—	1.0	0.05	85
—	2.7	0.16	84.7

(1) Zeit. f. anorg. Chem., 36, 403 (1903).

Si è elettrolizzato senza diaframma e si è impiegato come materiale anodico uno spesso serpentino di piombo rivestito superficialmente di biossido, percorso all'interno da una rapida corrente di acqua; a questo modo si è potuto condurre a lungo l'operazione elettrolitica anche con forti densità di corrente. Come nel caso precedente, anche qui l'intensità della corrente alternata deve essere assai piccola.

Come si vede dai valori riportati la corrente alternata sovrapposta alla continua migliora effettivamente la resa in ozono, e le condizioni più opportune di lavoro nei riguardi delle variabili prese in considerazione, sono: elettrolita acido solforico di densità compresa tra 1.1 e 1.4; densità della corrente continua, 90 amperes per cm².; intensità della corrente alternata, 3 ampères.

Rimane inoltre stabilito che gli anodi di piombo coperti di biossido e raffreddati con circolazione di acqua si prestano bene a elettrolisi con le due correnti sovrapposte quando il rapporto fra le intensità di esse sia mantenuto entro dati limiti.

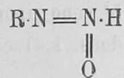
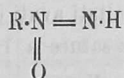
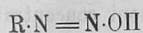
Chimica. — *Sopra alcuni derivati della difenilamina* ⁽¹⁾.

Nota del dott. EMILIO PAPASOGLI, presentata dal Socio A. ANGELI ⁽²⁾.

Tra i derivati del benzolo della forma RN₂OH trascurando l'idrato, di diazonio R·N≡N e gli stereoisomeri possibili, si possono prendere soltanto

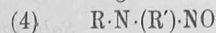
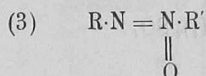
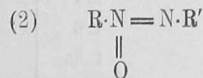
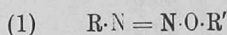


in considerazione le seguenti formule:



trattandosi d'una isomeria che riguarda solamente il residuo inorganico —N₂OH. Si comprende subito che allo stato libero sia possibile solo una forma stabile e che quindi le quattro possibilità previste dalla teoria si sarebbero potute riscontrare solo nel caso che l' H fosse stato sostituito da un radicale R'.

Da R·N₂·O·R' ne derivano allora:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 15 giugno 1924.