

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

Il sale sodico cristallizza in prismetti appena colorati in giallo-paglierino, solubili nell'acqua, meno nell'alcool. La soluzione acquosa dà con

Nitrato d'argento, precipitato gialletto fioccoso, solubile in ammoniaca;

Cloruro di bario, precipitato bianco fioccoso, insolubile anche all'ebullizione;

Cloruro mercurico, precipitato giallo-paglierino;

Acetato neutro di piombo, precipitato giallo-canario, insolubile anche all'ebullizione;

Cloruro ferrico, colorazione rosso-fegato;

Nitrato di cobalto, precipitato giallo-aranciato;

Solfato di nichelio, precipitato giallo-verde brillante.

Chimica. — *Sulla riducibilità di alcuni alogenuri metallici a mezzo dell'idrogeno* ⁽¹⁾. Nota di F. DE CARLI, presentata dal Corrisp. N. PARRAVANO ⁽²⁾.

Ricerche eseguite, e tuttora in corso in questo Istituto ⁽³⁾ hanno messo in evidenza che l'equilibrio di riduzione di numerosi alogenuri corrispondente alla reazione $MX + H = M + HX$ (dove « M » rappresenta un elemento qualunque, ed X uno dei tre alogeni, cloro, bromo, jodio), può venire spostato continuamente nel senso della formazione di M in presenza di sostanze metalliche le quali assorbono superficialmente M.

La reazione pertanto si presta alla preparazione di strati superficiali, con le più svariate composizioni e proprietà su pezzi metallici di ferro, nickel, rame, alluminio e loro leghe.

Evidentemente le condizioni più opportune di questa reazione dipendono, fra l'altro, dalla maggiore o minore facilità con cui questi alogenuri si riducono a temperature elevate per azione dell'idrogeno.

Gli equilibri che si stabiliscono nei singoli casi sono attualmente oggetto di esame quantitativo in questo stesso Istituto, a me pertanto è sembrato opportuno acquistare una idea qualitativa e comparativa del fenomeno, determinando le proporzioni di alogenuri che, a date temperature, mantenute rigorosamente costanti, si scompongono sotto l'azione di una quantità di idrogeno sempre eguale in tutti i casi.

Ho sperimentato finora con i composti seguenti:

$SnCl_4$, $SnBr_4$, SnJ_4 , $SnCl_2$;

$CuCl_2$, $CuBr_2$;

Cu_2Cl_2 , Cu_2Br_2 , Cu_2J_2 ,

$PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 ;

$CoCl_2$, $CoBr_2$.

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

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 4 maggio 1924.

⁽³⁾ N. Parravano e C. Mazzetti, Atti del 1° Congresso Nazionale di chimica pura ed applicata. Roma, 1923, pag. 260.

Le esperienze sono state eseguite nella maniera seguente:

L'apparecchio che mi è servito allo scopo è costituito da un tubo di porcellana verniciata che funziona da camera di reazione.

Una delle estremità del tubo è collegata con un collettore di vetro al quale sono saldati il tubo che deve portare la pinza termo-elettrica, e il tubo che serve a fare circolare l'idrogeno nell'interno dell'apparecchio. L'altra estremità della canna di porcellana porta un raccordo smerigliato, che permette di unire la camera di reazione con un separatore in vetro, e questo, pure mediante giunto a smeriglio, è collegato con una lunga serie di bolle d'assorbimento. Il riscaldamento viene effettuato mediante un forno elettrico a resistenza di nikel cromo.

Le esperienze venivano così condotte: si riscaldava prima la canna di porcellana in corrente di anidride carbonica fino ad essere sicuri che tutta l'acqua fosse stata scacciata, si introduceva quindi rapidamente nella canna una navicella contenente la sostanza da esaminare pesata accuratamente, si univano il separatore e le bolle d'assorbimento. A questo punto si incominciava a far passare l'idrogeno, che veniva misurato con un contatore da calorimetro, accuratamente purificato ed asciugato con permanganato di potassio, acido solforico, e cloruro di calcio. Una lenta aspirazione prodotta all'estremità delle bolle di assorbimento favoriva la circolazione del gas nell'apparecchio.

Qualche modificazione a questo sistema va applicata nel caso che si debba operare con sostanze liquide a temperatura ordinaria o facilmente fusibili. In questo caso al collettore unito all'estremità di entrata della canna, va saldato un tubo di vetro che, mediante una giuntura smerigliata a perfetta tenuta viene adattato ad un piccolo recipiente, pure in vetro, contenente la sostanza pesata, attraverso al quale può passare l'idrogeno prima di entrare nella camera di reazione. Per garantire un costante rapporto di concentrazione fra l'idrogeno ed i vapori della sostanza in esame, il recipiente va tenuto a temperatura costante in una piccola stufa ad aria o in un bagno ad acqua.

Per stabilire un confronto tra le diverse esperienze eseguite alle medesime temperature ho adoperato sempre la stessa quantità di sostanza ed ho mantenuto costante il volume di idrogeno impiegato e la durata dell'esperienza, e precisamente ho usato per circa mezzo grammo di alogenuro trenta litri di idrogeno per la durata di due ore e mezza.

L'idracido che si formava per effetto della riduzione dell'alogenuro dopo aver attraversato il separatore (mantenuto a bassa temperatura in bagno di acqua ghiacciata) dove si liberava delle piccole quantità di sostanze indecomposte trascinate dalla corrente gassosa, veniva trattenuto nelle bolle di assorbimento contenenti una soluzione all'1% di idrato sodico. Finita l'esperienza veniva raccolto il liquido e dopo neutralizzazione dell'eccesso di alcali

si dosava volumetricamente l'alogeno con soluzione decimormale di nitrato di argento usando come indicatore il cromato di potassio.

Dalla quantità di alogeno pesata si risaliva mediante una semplice proporzione al % di sostanza decomposta.

Con questo dispositivo l'andamento della riduzione dei bromuri e dei cloruri si può seguire molto bene anche per temperature elevate, perchè gli idracidi rispettivi si dissociano poco per effetto della temperatura. Non altrettanto si può dire invece per gli ioduri perchè l'acido iodidrico si dissocia molto sensibilmente, e per quanto si sia cercato di stabilire un gradiente di temperatura molto regolare tra la camera di reazione e gli apparecchi di assorbimento, non è stato possibile ottenere che l'acido iodidrico, dissociatosi per effetto della temperatura elevata, si ricombinasse totalmente prima di raggiungere la soluzione di idrato sodico. Una parte dello jodio viene a depositarsi sulla estremità fredda della canna di porcellana e nel separatore, rendendo così soltanto approssimati i risultati.

I valori ottenuti per la scomposizione dei joduri sono pertanto più o meno inferiori a quelli reali: credo opportuno però riportarli perchè essi si prestano egualmente a confrontare la stabilità dei diversi alogenuri.

Gli alogenuri esaminati sono stati tutti da me preparati seguendo in ogni caso le prescrizioni note.

I risultati delle esperienze sono raccolti nella tabella che segue.

I numeri indicano la proporzione di sale che si scompone, nelle condizioni sopra descritte, alle temperature indicate:

	300°	400°	450°	500°	600°	800°	900°
SnCl ₄					tracce	4,8	42,08
SnBr ₄					1,60	5,7	55,4
SnJ ₄					2,59		
SnCl ₂							27,43
PbCl ₂				0,77	1,86		
PbBr ₂				1,54	6,62		
PbJ ₂				2,06	9,23		
CoCl ₂				63,70			
CoBr ₂				79,88			
CuCl ₂	1,7	11,32	59,22				
CuBr ₂	1,9	42,84	67,90				
Cu ₂ J ₂	2,25	57,79	74,88				
Cu ₂ Cl ₂	1,98	42,59	89,99				
Cu ₂ Br ₂		67,20					

Questi risultati concordano con quanto è già noto in proposito.

Fra i tre alogenuri considerati, lo jodio è meno fortemente ed il cloro più fortemente legato nei rispettivi composti. Gli joduri hanno il calore di formazione minore e i cloruri maggiore; e dei tre idracidi, a 600° assoluti, l'acido jodidrico è scomposto per il 20% mentre il bromidrico per il 0,003% ed il cloridrico per il 0,000001%.

D'accordo con ciò, in tutti i casi studiati i cloruri si riducono meno, i bromuri più dei cloruri e gli joduri più dei bromuri.

Inoltre risulta che la tendenza a separare l'alogeno, negli elementi che posseggono diversi gradi di valenza, cresce con il crescere della valenza. Infatti il cloruro rameico, a 400°, si scompone per il 42,59% mentre il cloruro rameoso, alla stessa temperatura, si riduce nella proporzione dell'11,32%.

Questo può essere riavvicinato a fenomeni ben noti: come ad es. il cloruro rameico che con joduro di potassio forma joduro rameoso, ed il cloruro ferrico che, pure con joduro di potassio, forma Fe_2J_3 : da cloruri a valenza elevata si ottengono cioè joduri ad un grado di valenza più basso.

I fenomeni da me osservati sono della stessa natura e dovuti alla facile separabilità dello jodio dai suoi composti ed alla maggiore tendenza che hanno ad abbandonare l'alogeno i composti corrispondenti ai gradi più elevati di valenza.

Chimica. — *Una nuova reazione delle aldeidi* ⁽¹⁾. Nota di REMO DE FAZI, presentata dal Socio PATERNÒ ⁽²⁾.

L'acenaftene o il fluorene, come hanno dimostrato le mie ricerche ⁽³⁾; sono dei reattivi capaci di svelare anche tracce di aldeidi cicliche. La reazione colorata che si ha tra l'acenaftene o il fluorene con tali aldeidi in presenza di acido solforico concentrato è stata oggetto di studi anche di altri autori ⁽⁴⁾, ma senza alcun risultato.

Per quanto questi due idrocarburi siano capaci di dare la stessa reazione colorata, data la loro differente costituzione chimica, non mi sembra probabile che essa sia dovuta alla formazione di composti analoghi ⁽⁵⁾.

Poichè il fluorene dà, con etilato sodico, dei prodotti di condensazione con le aldeidi cicliche, preparai alcuni di questi composti, allo scopo di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica applicata della R. Scuola d'ingegneria di Roma.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 13 aprile 1924.

⁽³⁾ Remo de Fazi, Gazz. chim. ital., 46 (I), 334 (1916); 51 (I), 328 (1921).

⁽⁴⁾ Guglielmelli L. e Delmon A., Ann. soc. quim. Argentina, 5 (n. 19), 124 (1917) e 5 (n. 20), 169 (1917).

⁽⁵⁾ Guglielmelli L. e Delmon A., loc. cit.