

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIDUCCI

1897

citata che ho pubblicata contemporaneamente nella Gazzetta chimica ho detto a questo proposito che con gr. 150 di bromocanfora anche in corrente d'idrogeno si forma il dicanfanessandione. Ora agii con gr. 10 di dicanfora. Versai prima il sodio nel toluene e feci gorgogliare la corrente d'idrogeno secco; aggiunsi poscia la dicanfora e soltanto quando tutta l'aria fu scacciata dall'idrogeno incominciai a riscaldare, continuando a far passare idrogeno sempre, sino a che non decomposi con acqua il miscuglio formatosi. La reazione si compì come nel caso precedente; tenni a ricadere soltanto per tre ore. Il processo di separazione e di identificazione delle sostanze ottenute fu identico del tutto a quello descritto precedentemente. Ottenni soltanto canfora, borneolo e dicanfora, senza alcuna traccia nè di dicanfanessandione nè di acidi.

Azione del sodio sul dicanfanessandione.

Operai come nella 1^a esperienza e con le stesse quantità di reagenti (2 at. di sodio per 1 mol. di dicanfanessandione), lasciando libero l'accesso dell'aria. Del sodio usato non rimase che qualche globuletto. Usando il solito metodo di separazione e identificazione, ricavai da gr. 10 di dicanfanessandione gr. 4 di dicanfora, gr. 3 di dicanfanessandione inalterato e gr. 1,50 del miscuglio degli acidi. Non riuscii a constatare la formazione di canfora.

Azione del sodio sul dicanfanessadienperossido.

La reazione si compie come nel caso precedente, trattando con acqua i prodotti dell'azione del sodio si ottengono ugualmente dicanfora, dicanfanessandione e il miscuglio degli acidi. Non riuscii a constatare tracce di dicanfanessadienperossido inalterato.

Chimica fisica. — *Azione sullo zinco dell'acido cloridrico sciolto nei solventi organici.* Nota di F. ZECCHINI presentata dal Corrispondente NASINI (1).

L'argomento che io ho cominciato a studiare non è stato sin qui trattato da nessuno, che io sappia, e mi sembra che offra molto interesse in riguardo alla teoria della dissociazione elettrolitica in generale e alla questione della tensione di dissoluzione in modo speciale.

Il mio lavoro non è completo, ma avendo dovuto lasciare l'Istituto Chimico dell'Università di Padova in cui ho eseguito le esperienze, che qui trovansi descritte, ho creduto opportuno di pubblicarle, riservandomi di con-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Padova. — Presentato nella seduta del 7 gennaio 1897.

tinuare lo studio, se i mezzi di cui dispone questo laboratorio (Istituto tecnico di Modica) me lo permetteranno.

Io mi proposi di studiare come procedeva la reazione fra lo zinco e l'acido cloridrico sciolto nei diversi solventi organici, quali l'alcool metilico, l'alcool etilico, l'alcool amilico, l'acetone e l'etere solforico.

Cercai di mettermi in condizioni tali che sugli alcoli l'acido non facesse subire un'eterificazione marcata, e feci poi agire dei cilindretti di zinco puro della stessa superficie, e per quanto fosse possibile, anco dello stesso peso; specialmente ebbi cura di mantenere costante la superficie di contatto, almeno nei limiti che si possono raggiungere sperimentalmente.

Per avere un'agitazione continua, mi servii di un apparecchio formato di un motore ad acqua che trasmetteva il movimento ad una ruota, la quale alzando ed abbassando una leva alzava ed abbassava il cilindro di zinco che s'immergeva nel cilindro contenente la soluzione cloridrica.

Potendo regolare la quantità d'acqua che mandavo nel motore mi riusciva facilmente di ottenere una agitazione costante e regolare, in modo tale che l'agitatore percorresse in un minuto 72 volte la colonna liquida.

I cilindretti di zinco erano della lunghezza di 28 mm. con un diametro di 3 mm.; perciò presentavano una superficie d'attacco di 278 mm.

Il vaso che conteneva la soluzione cloridrica veniva poi messo in un bagno, che si manteneva ad una temperatura di 20°.

Nel massimo numero dei casi, facevo durare la reazione 20 minuti, servendomi sempre di un cilindretto di zinco nuovo, per presentare all'azione dell'acido cloridrico una superficie il più possibile identica, avendo così cura di trovarmi sempre nelle stesse condizioni. Per misurare poi la velocità di attacco mi servivo di una soluzione di $\text{KOH} \frac{\text{N}}{5}$: misuravo l'acidità prima della reazione e poi successivamente dopo 20 minuti; prelevando 10 cc. di soluzione determinavo l'acidità residua. Nella tabella seguente è riportato il numero dei centimetri cubi di potassa $\frac{\text{N}}{5}$ occorsi per saturare sempre 10 c. c. di soluzione cloridrica.

Soluzione di $\text{HCl} \frac{\text{N}}{2}$. Quantità iniziale 100 cc. - T. 20°.

Durata della reazione	$\text{HCl} \frac{\text{N}}{2}$ in alcool metilico		$\text{HCl} \frac{\text{N}}{2}$ in alcool etilico		$\text{HCl} \frac{\text{N}}{2}$ in acetone		$\text{HCl} \frac{\text{N}}{2}$ in alcool amilico		$\text{HCl} \frac{\text{N}}{2}$ in acqua
	1. Esper.	2. Esper.	1. Esper.	2. Esper.	1. Esper.	2. Esper.			
m ^l 0	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	23,8 cc.	22,2 cc.			25 cc.
20	17,4 "	17,8 "	22,6 "	22,6 "	15,8 "	15 "			23,6 "
40	14,6 "	14,8 "	19,8 "	19,8 "	13 "	11,8 "			23 "
60	11,8 "	12,4 "	17,8 "	17,8 "	10,2 "	8,2 "			22,4 "
80	9,2 "	9,8 "	16,4 "	16,4 "	8,4 "	7 "	Attacco piccolissimo.	Attacco piccolissimo.	21,8 "

Soluzione di $HCl \frac{N}{2}$ Quantità iniziale 200 cc. - T. 20°.

Durata della reazione	$HCl \frac{N}{2}$ in alcool metilico			$HCl \frac{N}{2}$ in alcool etilico		$HCl \frac{N}{2}$ in acetone		$HCl \frac{N}{2}$ in alcool amilico		$HCl \frac{N}{3}$ in acqua
0	25 cc.	24 cc.	25 cc.			25 cc.	26,2 cc.			25 cc.
20	21,4 "	20,4 "	23,8 "			20 "	21,4 "			23,8 "
40	18 "	17 "	22,4 "			16,2 "	18 "		Attacco piccolissimo.	23,4 "
60	16,2 "	14,4 "	21,2 "			13,4 "	15,8 "		Attacco piccolissimo.	23 "
80	14,4 "	11,6 "	19,8 "			10,6 "	12,4 "			22,8 "
100	12,6 "	9,6 "	18,4 "			9,6 "	10 "			
120			17,8 "							

Soluzione di $HCl \frac{N}{2}$ Quantità iniziale 100 cc. - T. 20°.

0	50 cc.	49 cc.	50 cc.	50 cc.	50 cc.					50 cc.
20	34,2 "	33,4 "	42,8 "	43,8 "	30 "					48 "
40	37 "	24,8 "	37 "	38 "	22,2 "				Attacco piccolissimo.	46,8 "
60	22,2 "	19,6 "	32 "	32,6 "	18 "				Attacco piccolissimo.	44 "
80	19,4 "	16 "	28,2 "	28,8 "	15,2 "					42 "
										41 "

Soluzione di $HCl \frac{N}{2}$ Quantità iniziale 200 cc. - T. 20°.

0	50 cc.	49 cc.	50 cc.	50 cc.	50 cc.					50 cc.	50 "
20	41 "	39,4 "	47 "	46,2 "	40 "					48,6 "	48,8 "
40	34,6 "	32,6 "	43 "	43,4 "	34 "				Attacco piccolissimo.	47,2 "	47,2 "
60	30 "	28,8 "	39,8 "	40 "	29,2 "				Attacco piccolissimo.	46,4 "	46,4 "
80	27,2 "	25 "	36,6 "	36,8 "	25 "					42,2 "	46,4 "
100	25 "		34 "	34,2 "	21,6 "					41,8 "	46,4 "
120	24,2 "		32,6 "	32,4 "	20,8 "					40,8 "	

Soluzioni di $HCl \frac{N}{2}$ Quantità iniziale 100 cc.

Durata della reazione m. 100. - T. 20°

0	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	25 cc.	KOHN
100	9,0 "	8,8 "	15,6 "	15,2 "	7,4 "	8,2 "	24,4 "	24,4 "	16,8 "	16,8 "	"	"	$\frac{5}{5}$
	Fu consumato tanto HCl corrispondente di $\frac{N}{5}$ KOH	16 "	16,2 "	9,4 "	9,8 "	17,6 "	16,8 "	0,6 "	0,6 "	8,2 "	8,2 "	"	

L'alcool metilico di cui mi son servito era stato disidratato prima sul solfato di rame anidro, poi distillato sull'ossido di bario e da ultimo distillato in presenza di acido tartrico. L'alcool etilico venne disidratato prima coi soliti mezzi, poi col solfato di rame anidro, e finalmente ridistillato dopo l'aggiunta di alcuni pezzetti di sodio. L'alcool amilico scioglie bene l'acido cloridrico con un notevole sviluppo di calore; alla concentrazione corrispondente a quella normale la soluzione non manda fumi, ma ben presto si colora in giallo e finisce coll'annerire resinificandosi. L'acetone adoperato lo avevo fatto digerire sul cloruro di calcio per 15 giorni e da questo distillato. Le soluzioni di acido cloridrico in acetone fumano se esposte all'aria e dopo qualche tempo incominciano ad imbrunire.

Per l'etere non potei fare prove comparative, per la grande difficoltà di avere delle soluzioni corrispondenti a quelle alcooliche e per il fatto che le soluzioni eterree di acido cloridrico fumano fortemente esponendole all'aria, assorbono umidità e così vengono a determinarsi delle differenze rilevantisime nei risultati finali, come mostrerò più innanzi. Solo posso assicurare che la velocità di attacco fra lo zinco e la soluzione di HCl nell'etere è maggiore che in tutti gli altri solventi fino ad ora studiati.

Ho osservato che piccolissime quantità d'acqua influiscono assai sulla velocità d'attacco fra lo zinco e l'acido cloridrico sciolto nell'etere. A tal uopo mi preparai dell'etere solforico puro ed assoluto coi soliti mezzi di purificazione e di disidratazione, e finalmente ottenni un prodotto che lasciai sul sodio per 20 giorni. Dopo 8 giorni, non si vedeva più sviluppo di bolle nell'etere: allora aggiunsi nuovo sodio e lasciai l'etere ancora per 12 giorni sul sodio, senza che si potesse osservare la più piccola bolla: quindi distillai quest'etere sul sodio e lo raccolsi in un collettore a tre fori. Uno era in comunicazione coll'apparecchio a distillazione dell'etere; un secondo in comunicazione coll'apparecchio a svolgimento dell'acido cloridrico secco; e per il terzo passava un tubo di vetro chiuso col mezzo di un tubo di gomma e morsetta, che doveva servire per introdurre lo zinco.

Questo apparecchio mi metteva nelle condizioni di avere etere solforico ed acido cloridrico completamente anidri, e perciò potevo osservare quale era la velocità d'attacco in queste condizioni.

Per eseguire l'esperienza, comincio a distillare l'etere fino a metà del collettore; poi levavo la bottiglia a distillazione dell'etere, ed all'imboccatura del refrigerante mettevo un tappo che portava un tubo di vetro, al quale, per mezzo di tubi di gomma, univo due tubi a cloruro di calcio, per evitare che l'umidità dell'aria entrasse dall'imboccatura del refrigerante.

Avuto in tal modo dell'etere anidro, facevo in questo gorgogliare l'acido cloridrico secco proveniente da un apparecchio Kipp che conteneva nella bocca mediana del cloruro ammonico, sul quale facevo arrivare dell'acido solforico concentratissimo nel solito modo.

Quando l'acido veniva a contatto del cloruro ammonico, si svolgeva dell'acido cloridrico gassoso, che facevo passare prima per una bottiglia di lavaggio e disidratante contenente acido solforico concentratissimo; poi la bottiglia di lavaggio era in congiunzione con due grandi tubi ad U a cloruro di calcio, ed infine il gas HCl lo facevo passare attraverso a tre tubi contenenti anidride fosforica.

In tal modo potevo esser sicuro di avere dell'acido cloridrico perfettamente anidro.

L'acido così preparato lo facevo gorgogliare nell'etere raccolto senza che vi fosse contatto coll'aria, e preparavo in tal modo le soluzioni eterree di acido cloridrico.

Nelle soluzioni così preparate, per mezzo del terzo foro facevo arrivare un pezzo di zinco preparato nel modo già descritto e osservavo l'attacco fra l'acido e lo zinco. Appena lo zinco veniva in contatto della soluzione, si manifestava immediatamente l'attacco e si svolgevano bollicine minutissime, ma in gran numero, e contemporaneamente si separava una sostanza bianca, che aveva un'apparenza di squame cristalline e che dovrebbe essere cloruro di zinco; ma non l'ho potuto ancora definire coll'analisi per tale.

Se a questa soluzione si aggiunge una piccola quantità d'acqua, si osserva un attacco più vivo, e le bollicine che si sviluppano sono di dimensioni maggiori; e l'attacco aumenta mano mano che si aggiunge maggiore quantità d'acqua.

Resta però sempre il fatto che la velocità d'attacco dell'acido cloridrico sciolto nell'etere sullo zinco, è di gran lunga maggiore che la velocità d'attacco dell'acido stesso sciolto in acqua.

Per fare le esperienze, mi son servito di una soluzione di HCl nell'etere circa $\frac{N}{3}$, non potendo misurare con certezza la concentrazione per le ragioni anzidette; e tale soluzione mi diede i seguenti risultati:

Soluzione di HCl $\frac{N}{3}$ (circa) nell'etere sullo zinco. Volume 125 cc. e T. 20°

I.

I. soluzione anidra	in 2' ebbi uno sviluppo di cc.	5.5 di gas
II. " con una goccia d'acqua	" " " "	8.0 "
III. " con un decimo cc. d'acqua	" " " "	13.0 "
IV. " con 2.5 decimi cc. d'acqua	" " " "	18.5 "
V. " con 5 decimi cc. d'acqua	" " " "	23.0 "

II.

I. Soluzione anidra	in 2' ebbi uno sviluppo di cc.	6.00 di gas
II. " con $\frac{1}{2}$ cc. d'acqua	" " " "	26.00 "

Risultato di altre esperienze fatte con etere ripreparato anidro, servendomi dei metodi sopra descritti:

I. Soluzione anidra	in 2' ebbi uno sviluppo di cc.	6.00 di gas
II. " " "	" " " "	5.75 "

Aggiungendo a queste soluzioni anidre piccole quantità misurate d'acqua, ottenni sempre risultati analoghi a quelli sovraccennati.

Ho voluto poi osservare, se le piccole quantità d'acqua avessero una eguale influenza sulle soluzioni alcooliche, metiliche ed etiliche, acetoniche, di acido cloridrico, e trovai in tutti questi casi dei risultati opposti.

Prendendo una soluzione di acido cloridrico sciolto in alcool metilico disidratato coi mezzi precedentemente indicati, trovai una velocità d'attacco corrispondente ai dati già esposti. Man mano che si aggiungono a dette soluzioni anidre piccole quantità d'acqua, la velocità d'attacco diminuisce. Lo stesso succede per le soluzioni in alcool etilico e in acetone.

Fra le esperienze eseguite, meritano una speciale osservazione quelle fatte coll'acido cloridrico in soluzione eterea sullo zinco.

È noto che in base alle teorie ora ammesse, l'energia degli acidi è determinata dalla maggior o minor jonizzazione dell'acido; ora esperienze di conducibilità elettrica provano che l'acido cloridrico nell'etere non è dissociato e perciò in queste condizioni non dovrebbe attaccare lo zinco; mentre l'esperienza ci dimostra il contrario, trovandosi una velocità d'attacco molto maggiore che nelle soluzioni acquose corrispondenti, nelle quali l'acido è quasi totalmente dissociato.

Mi limito ora a fare cenno di tal fatto, riservandomi di studiare più profondamente il fenomeno.

Trattandosi di esperienze preliminari, non ho nemmeno tentato di vedere se erano applicabili le formole che esprimono la velocità di reazione in sistemi non omogenei: è noto che esse non rappresentano bene nemmeno la velocità di attacco degli acidi acquosi sopra i metalli e sopra il carbonato di calcio, tante sono le cause perturbatrici della trasformazione principale. Sopra alcuni punti richiamo l'attenzione:

In alcuni dei solventi da me esaminati, la velocità d'attacco sullo zinco per parte dell'acido cloridrico è maggiore che quando questo è sciolto nell'acqua; ora, come dissi, si ammette che questa velocità sia tanto maggiore, quanto maggiore è l'jonizzazione dell'acido, la quale, come è noto, raggiunge il suo massimo nel solvente acqua, mentre è nulla o quasi nell'etere. D'altra parte, sembrerebbe che la velocità stessa fosse tanto più grande quanto volatile è il solvente, o per lo meno che su di essa questa proprietà del solvente avesse influenza grandissima. Se le tracce d'acqua, che non possono eliminarsi dai liquidi usati, o quelle che eventualmente possono formarsi nella reazione, sieno bastanti a determinare la velocità d'attacco, la quale sarebbe poi facilitata dalla maggiore volatilità del solvente, che permette all'idrogeno di liberarsi più rapidamente, è questione che merita studi ulteriori.