

1
LEVI G. R. E NATTA G.

**Sulla stabilità
delle soluzioni dei cloriti alcalini**

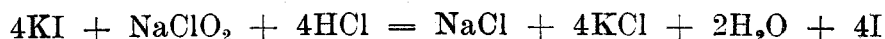
Estratto dalla *Gazzetta Chimica Italiana*, Anno LIII. Fasc. VIII.

ROMA
TIPOGRAFIA EDITRICE « ITALIA ».
Corso Umberto I, 20.
1923

LEVI G. R. e NATTA G. — Sulla stabilità delle soluzioni dei cloriti alcalini.

Le seguenti ricerche riguardano l'azione del calore, dell'idrogeno e dell'ossigeno soli od in presenza di catalizzatori sulle soluzioni neutre o leggermente alcaline di clorito di sodio e sono la continuazione di lavori precedenti ⁽¹⁾ su tale argomento.

Abbiamo perciò preparato delle soluzioni $N/5$ e $N/50$ di clorito sodico e le abbiamo rese stabili con l'aggiunta di circa 0,5 % di idrato sodico. Abbiamo constatato che tali soluzioni si mantengono perfettamente inalterate nella oscurità per parecchie settimane e che perciò l'aggiunta di idrato alcalino è da preferirsi a quella di borato sodico usato in lavori precedenti. Il metodo seguito per titolare l'acido cloroso si basa sulla reazione:



dovuta a Bray ⁽²⁾.

Innanzitutto abbiamo studiato l'azione del calore sulle soluzioni dei cloriti. Soluzioni $N/5$ e $N/50$ rimasero perfettamente inalterate sebbene mantenute per varie ore a temperature fra 90 e 95°. Questa inalterabilità si verificò anche in soluzioni più diluite. Per es. per una soluzione $N/100$ si trovò dopo il riscaldamento una perdita in clorito del 3,7 % operando in condizioni analoghe a quelle che verranno sotto descritte.

Anche soluzioni di cloriti nelle quali abbiamo fatto gorgogliare ad una temperatura di circa 95° rispettivamente idrogeno od ossigeno gassosi si sono conservate perfettamente inalterate; è da ricordare che l'idrogeno in tutt'altre condizioni (idrogeno nascente) riduce rapidamente e completamente le soluzioni del clorito.

Dopo aver effettuate queste prove preliminari abbiamo studiato l'azione dei catalizzatori; abbiamo studiato in modo particolare l'azione del palladio che esplica una azione più energica degli altri catalizzatori. Nella seguente tabella sono riportati i risultati di tre prove preliminari.

Soluzione di NaClO ₂	N/50	N/50	N/5
Pd presente gr.	0,010	0,0159	0,0125
temp. media	90°	94°	90°
ore di riscal.	4	4 1/2	4

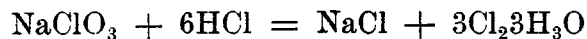
⁽¹⁾ Gazz. chim. ital. **53**, 522 (1923). ⁽²⁾ Zeits. phys. chem. **54**, (1906) 563, 569, 731.

	Risultati delle analisi					
	in gr.	in %	in gr.	in %	in gr.	in %
Cl come ClO_2 iniziale	0,0669	100	0,0669	100	0,6693	100
Cl come ClO_2 ritrovato	0,0288	43,04	0,0106	15,88	0,5805	86,73
Cl come ClO_2 trasformato	0,03812	56,96	0,0563	84,12	0,0888	13,27

L'azione esplicata dal palladio consiste nell'aumentare in modo rilevante la velocità di decomposizione dei cloriti e dai valori esposti si deduce che la quantità di clorito decomposta aumenta, almeno entro certi limiti, con l'aumentare della temperatura e della quantità relativa di palladio presente.

La presenza di idrogeno gassoso non ha in nessun caso accelerato la decomposizione prodotta dal palladio.

Abbiamo poi oltre al nero di palladio osservato l'azione di altri catalizzatori ed in questi vari casi abbiamo dosato i prodotti di scomposizione. Il cloro combinato come cloruro è stato determinato gravimetricamente come AgCl ; il cloro combinato come clorato venne determinato titolando il cloro svolto secondo la reazione:



Contemporaneamente si svolge il cloro eventualmente presente come clorito e che è stato determinato separatamente con la reazione detta sopra e cioè a freddo con ioduro potassico in soluzione acida per acido cloridrico diluito: in queste condizioni si libera solo lo iodio dovuto al clorito presente.

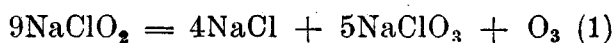
Azione del palladio (nero di palladio) Gr. 0,095 di nero di palladio hanno agito su 250 cm^3 di clorito $\frac{\text{N}}{50}$ durante 40 ore alla temperatura media di 67° . Dopo riscaldamento furono ritrovati per il cloro i seguenti dati analitici.

	analisi	% di Cl
Cloro (come cloruro)	0,02983	40,17
Cloro (come clorito)	0,00665	8,94
Cloro (come clorato)	0,03780	50,89
Cloro (totale)	0,07428	100,00
Cloro (totale previsto)	0,07491	—

Esprimendo questi valori nelle rispettive quantità di cloruro, clorito, clorato di sodio si ha:

	analisi	% del clorito adoperato	% del clorito decomposto	% calcolato per la reazione (1)
NaClO ₂ adoperato	0,4737	100	—	—
NaCl ritrovato	0,1229	25,95	28,50	28,72
NaClO ₂ »	0,0424	8,93	—	—
NaClO ₃ »	0,2837	59,89	65,76	65,38
Totale »	0,4490	94,77	94,26	94,10
Perdita di O per differ.	0,0247	5,23	5,74	5,9

nell'ultima colonna riportiamo i valori che si calcolano ammettendo che la decomposizione vada secondo lo schema



valori che, come si vede concordano assai bene con quelli trovati sperimentalmente.

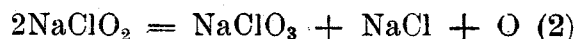
Azione del palladio (nero di palladio) in corrente di idrogeno gassoso. L'operazione fu condotta alla temperatura di 94° e per 25 ore in soluzione $\frac{1}{50}$ e con gr. 0,10 di palladio per 250 cc. di soluzione. I risultati delle analisi sono sotto espressi:

	Analisi	% di Cl
Cloro (come cloruro)	0,02834	51,23
Cloro (come clorito)	—	—
Cloro (come clorato)	0,02695	48,77
Cloro (totale)	0,05529	100,00
Cloro (totale previsto)	0,05585	—

da cui si deduce per i rispettivi sali sodici:

	analisi	% del clorito	% calcolato sec. la (2)
NaClO ₂ adoperato	0,3525	100	—
NaCl ritrovato	0,1168	33,13	32,32
NaClO ₂ »	—	—	—
NaClO ₃ »	0,2023	57,38	58,83
Totale »	0,3191	90,51	91,15
Perdita di O per diff.	0,0334	9,41	8,85

In questa esperienza i % del clorito adoperato e decomposto coincidono essendosi avuta la decomposizione totale. L'ultima colonna riporta i % che si calcolano secondo lo schema:



ed i valori corrispondenti concordano bene coi dati dell'esperienza.

Nelle esperienze successive abbiamo determinato l'azione di altri catalizzatori adoperando ancora il palladio sotto forma di amianto palladato e così pure l'amianto platinato, dorato, nichelato e ramato. Tutte queste prove furono eseguite contemporaneamente e perciò nelle identiche condizioni e precisamente: 250 cc. di soluzione $\frac{N}{50}$ di clorito di sodio furono tenuti per 23 ore alla temperatura media di 95° in presenza di 0,4 gr. di amianto contenente 25 % del metallo catalizzatore.

Amianto palladato	analisi
Cloro (come cloruro)	0,05719
» (come clorito)	0,04787
» (come clorato)	0,06854
» totale	0,17360
» totale previsto	0,1696

valori che calcolati nei corrispondenti sali sodici danno:

	analisi	% del clorito primitivo	% del clorito decomposto
NaClO adoperato	0,4415	100	—
NaCl ritrovato	0,09228	21,29	29,39
NaClO ₂ »	0,1221	27,57	—
NaClO ₃ »	0,2057	46,46	64,14
Totale »	0,4201	95,32	93,53
Perdita di O per diff.	0,0228	4,68	6,47

Da questi dati si vede che il comportamento dell'amianto palladato è sensibilmente eguale a quello del nero di palladio nelle stesse condizioni, la perdita % di ossigeno è leggermente superiore.

Amianto platinato	analisi
Cloro (come cloruro)	0,02801
» (come clorito)	0,11900
» (come clorato)	0,02571
» totale	0,1727
» totale previsto	0,1696

valori che calcolati nei corrispondenti sali sodici danno :

	analisi	% del clorito primitivo	% del clorito decomposto
NaClO ₂ adoperato	0,4415	100	—
NaCl ritrovato	0,04618	10,46	33,71
NaClO ₂ »	0,3036	68,91	—
NaClO ₃ »	0,07718	17,52	56,34
Totale »	0,42696	96,91	90,05
Perdita di O per diff.	0,0136	3,09	9,95

L'azione catalitica del platino è notevolmente inferiore ma la perdita di ossigeno, riferita al clorito decomposto, è superiore a quella del palladio.

Amianto dorato	analisi
Cloro (come cloruro)	0,02177
» (come clorito)	0,1259
» (come clorato)	0,02511
» totale	0,17278
» totale previsto	0,1696

valori che calcolati nei corrispondenti sali sodici danno :

	analisi	% del clorito primitivo	% del clorito decomposto
NaClO ₂ adoperato	0,4415	100	—
NaCl ritrovato	0 03589	8,14	29,96
NaClO ₂ »	0,3212	72,83	—
NaClO ₃ »	0 07714	17,48	64,39
Totale »	0,43423	98,45	94,32
Perdita di O per diff.	0,00677	1,55	5,68

L'amianto dorato decompone perciò le soluzioni di clorito circa con la stessa intensità del platinato ma con perdita di ossigeno inferiore a questo

Amianto nichelato	analisi
Cloro (come cloruro)	0,01226
» (come clorito)	0,1481
» (come clorato)	0,01269
» totale	0,17305
» totale previsto	0,1696

da cui si calcola per i corrispondenti sali sodici:

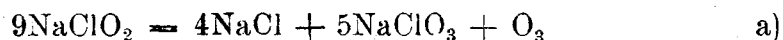
	analisi	% del clorito adoperato	% del clorito decomposto
NaClO ₂ adoperato	0,4415	100	—
NaCl ritrovato	0,0182	4,57	31,78
NaClO ₂ »	0,3778	85,59	
NaClO ₃ »	0,0381	8,59	59,94
Totale »	0,4341	98,75	91,72
Perdita di O per diff.	0,0074	1,25	8,28

La decomposizione per opera del nichelio, pur avvenendo in modo analogo a quella prodotta dal platino, è notevolmente inferiore.

L'amianto ramato non ha esplicato che un'azione catalitica minima difatti dopo il riscaldamento come sopra si ritrovano, su 100 parti di NaClO₂ presente, 97 parti inalterate.

Riassunto. — Il riscaldamento a temperature fino a 100° non altera le soluzioni dei cloriti; l'idrogeno e l'ossigeno gassosi anche a caldo non hanno alcuna azione sulle soluzioni dei cloriti.

Alcuni metalli finamente divisi sono capaci da soli a temperature mediocrementemente elevate di esercitare un'azione catalitica evidente. La reazione di decomposizione per opera del palladio e dell'oro può essere espressa con l'equazione:



Una corrente di gas idrogeno modifica così la reazione:



Decomposizioni simili producono il platino e il nichelio; la perdita di ossigeno risulta in questi casi maggiore pur essendo meno rapida la decomposizione; il rame ha un'azione assolutamente trascurabile. Che nella reazione a) si abbia formazione di ozono è reso verosimile se questi risultati vengono confrontati con quelli di ricerche ancora in corso sulla fotochimica dei cloriti. Infatti nella decomposizione di soluzioni di cloriti in recipienti di quarzo esposte alla luce solare si ha netta formazione di ozono. Le nostre ricerche su questa decomposizione per azione della luce sono in corso.

Dai risultati sopra esposti si osserva che la decomposizione per opera dei catalizzatori in cloruro e clorato è solo in parte corrispondente a quella che si ottiene a 180-200° per riscaldamento del sale solido⁽³⁾ poichè si ha sempre una notevole perdita di ossigeno, perdita che non si verifica per via secca essendo in tal caso inferiore al 0,5 per cento pur operandosi a temperature notevolmente superiori. Dobbiamo infine ricordare di aver controllato che questi catalizzatori, nelle nostre condizioni di esperienza, non hanno alcuna azione di decomposizione sulle soluzioni dei clorati alcalini.

Milano. — Laboratorio di chimica general, del R. Politecnico. Maggio 1923.

⁽³⁾ Gazz. chim. ital. 52, (II), pag. 56 (1922).