

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Il sale di *argento*, ottenuto per doppia decomposizione, è pochissimo solubile in acqua fredda, più solubile in acqua calda, da cui si separa in cristallini bianchi aghiformi aggruppati a sfera. Alla luce imbrunisce dopo alcun tempo.

Gr. 0,1538 di sale d'Ag diedero gr. 0,0516 di Ag met.

corrisp.	calcolato per $C_{10}H_{11}AgO_5$
33,55 %	33,86

Anche da soluzioni diluite di sale potassico, si ottiene, per aggiunta di sale di rame, il *composto ramico*, in croste cristalline di colore verde-mela, che si depongono lentamente: è insolubile nell'acqua anche bollente.

Trattando la soluzione del sale alcalino con acetato di piombo, si ha subito un precipitato fioccoso, quasi gelatinoso, di *sale piombico*, il quale poco a poco si rapprende in croste, che sono affatto insolubili nell'acqua anche a caldo.

Si poteva prevedere che quest'acido, contenendo un atomo di carbonio asimmetrico, si potesse scindere, analogamente all'acido mandelico, nei due antipodi ottici. A parte la facilità con cui l'acido si decompone, la piccola quantità di sostanza ottenuta non mi permise di mettere in opera i mezzi opportuni per verificare questa proprietà.

Mi riservo di dare tra poco notizia intorno ad un *acido veratroilformico monobromurato*, ottenuto ossidando con $KMnO_4$ il dimetilolilvile bibromurato e di descrivere brevemente un omologo dell'acido veratroilformico, in cui al posto di un ossimetile si trova un ossietile e che fu ottenuto ossidando nelle identiche condizioni il dietilolilvile.

Chimica. — *Sull'acido platinico (esa-ossi-platinico)* (1). Nota di ITALO BELLUCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO (2).

È noto come, dopo le ricerche di Jørgensen (3), di Kohrausch (4), di Hittorf e Salkowski (5) e di Miolati (6), sia stato provato nel modo più ampio che il cloruro platinico $PtCl_4$, combinandosi con due molecole di acqua, forma l'acido bibasico $[PtCl_4(OH)_2]H_2$, offrendo così un primo esempio ben netto di una specie di anidride metallica alogenata.

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

(2) Presentata nella seduta del 6 dicembre 1903.

(3) Journ. prakt. Chemie [2]. 16. 345, 1877.

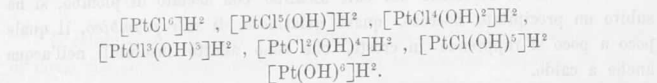
(4) Wied. Annal. 63. 423, 1897.

(5) Zeitschr. phys. Chemie 28. 546, 1899.

(6) Zeitschr. anorg. Chemie 22. 445, 1900.

In modo perfettamente analogo al tetracloruro di platino, è stato poi dimostrato che si comportano il tetrabromuro PtBr_4 (1), ed il tetraioduro PtJ_4 (2), i quali rispettivamente combinandosi con l'acqua danno origine agli acidi $[\text{PtBr}_4(\text{OH})_2]\text{H}^2$ e $[\text{PtJ}_4(\text{OH})_2]\text{H}^2$.

Il Miolati (loc. cit.) basandosi sull'accennato comportamento del cloruro platinico di fronte all'acqua, ed in parte sull'esistenza sconnessa di alcuni composti clorurati del platino, di costituzione incerta e male interpretata, intuì ed ammise come probabile l'esistenza di una serie completa di acidi che partendo dall'acido esacloroplalinico $[\text{PtCl}_6]\text{H}^2$ giungesse fino al platinico $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}^2$ per graduale sostituzione degli atomi di cloro del primo con altrettanti ossidrili; serie che qui trovasi rappresentata:



Da allora ad oggi tale serie di acidi si è andata a poco a poco completando, e si è riusciti a dimostrare sperimentalmente l'esistenza di quasi tutti i termini previsti. Lasciando in disparte l'acido esacloroplalinico $[\text{PtCl}_6]\text{H}^2$, noto da così gran tempo, alla identificazione dell'acido tetracloroplalinico $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}^2$, seguì quella del pentacloroplalinico $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]\text{H}^2$ (3), quindi quella del monocloroplalinico $[\text{PtCl}(\text{OH})_5]\text{H}^2$ (4), e successivamente quella recentissima del bicloroplalinico $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]\text{H}^2$ (5). A completare sperimentalmente questa serie di acidi non mancavano quindi, come vedesi, che l'acido triclroroplalinico $[\text{PtCl}_3(\text{OH})_3]\text{H}^2$ e l'ultimo termine, l'acido platinico $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}^2$.

Nello intendimento di portare ancora un nuovo contributo alla conoscenza ed al completamento di questa serie di acidi, ho creduto opportuno rivolgere la mia attenzione ad uno dei due termini ancora sconosciuti e precisamente all'acido esa-ossi-platinico $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}^2$, trovandosi questo in molto stretto rapporto, specie per il modo di genesi, con il termine immediatamente superiore della serie, vale a dire con l'acido monocloroplalinico $[\text{PtCl}(\text{OH})_5]\text{H}^2$, da me recentemente identificato (loc. cit.).

Ed ho rivolto la mia attenzione a questo ultimo termine, non più clorurato, anche con la speranza di portare un po' di luce nel campo dei platinati, intorno ai quali, sino ad oggi, non esistono che notizie ben rare ed incerte.

(1) Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie 26. 222, 1901.

(2) Bellucci, Gazz. Chim. Ital. 33, 147, 1903.

(3) Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie 26. 209, 1901.

(4) Bellucci, Gazz. Chim. Ital. 33. 134, 1903.

(5) Miolati e Pendini, Zeitschr. anorg. Chemie 33. 254, 1903.

Prendendo in esame il composto $\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ che è l'idrato di biossido di platino fin qui meglio conosciuto con sicurezza, ho potuto dimostrare che ad esso spetta la costituzione dell'acido bibasico $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$:



ciò esso rappresenta l'ultimo termine non più clorurato della serie sovra riportata di acidi cloroplatinici.

Nella presente Nota, di indole preliminare, riferisco in succinto i risultati da me finora ottenuti in proposito.

L'idrato $\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ fu per la prima volta preparato dal Frémy (1). Questi, in analogia con ciò che aveva fatto per l'acido cloroaurico onde ottenerne l'acido aurico, riscaldò all'ebollizione l'acido cloroplatinico PtCl^2H^2 con eccesso di idrato sodico.

Saturando questo miscuglio con acido acetico ottenne un precipitato fioccoso, bianco, leggermente giallastro che egli non analizzò, ma caratterizzò per un ossido idrato del platino. Più tardi Topsøe (2) ripreparò nelle stesse condizioni tale idrato ed analizzandolo gli assegnò la formola $\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

Io ho ripreparato anzitutto tale idrato, secondo il metodo indicato da Frémy. Esso, allo stato di secchezza, è una polvere bianca, debolmente giallastra, insolubile in acqua. Esposta alla luce va acquistando alla superficie un colorito bruno.

Le analisi, qui sotto riportate, fatte da me su tale composto, mantenuto su cloruro di calcio fino a costanza di peso, comprovano che ad esso spetta veramente la formola $\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

I. Gram. 0,4686 di sostanza, calcinati lasciarono per residuo gram. 0,3044 di platino.

II. Gram. 0,5021 di sostanza, calcinati, in corrente di aria secca, dettero gram. 0,1235 di acqua e lasciarono per residuo gram. 0,3575 di platino.

Riferendosi a 100 p. di sostanza, si ha:

	trovato		trovato da Topsøe		calcolato per $\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$
	I.	II.	I.	II.	
Pt	64,96	64,77	65,7	64,9	65,20
H ² O	—	24,60	—	—	24,12

Scaldato a 100° fino a costanza di peso, questo idrato assume un colorito ruggine e, come aveva trovato Topsøe, perde soltanto due molecole di acqua trasformandosi in $\text{PtO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. Ho infatti ottenuto i seguenti dati:

(1) Ann. de chim. et phys. [3] 31. 482, 1851.

(2) Berichte 1870, 462.

- I. Gram. 1,3237 di sostanza, tenuti in istufa a 100°, fino a costanza di peso, diminuirono di gram. 0,1610.
 II. Gram. 1,0912 di sostanza, id. id., diminuirono di gram. 0,1370.
 Riferendosi a 100 p. di sostanza, si ha:

	trovato		trovato da Tropsøe		calcolato per PtO ² , 4H ² O
	I.	II.	I.	II.	
2H ² O	12,17	12,55	11,4	12,7	12,06

Riscaldato più oltre l'idrato perde anche le altre due molecole di acqua, riducendosi a PtO².

L'idrato PtO², 4H²O, in specie se preparato di recente ed ancora umido, si scioglie alla temperatura ordinaria con grande facilità nelle soluzioni acquose degli idrati di sodio e di potassio, colorandole in giallo. Evaporando con molta lentezza queste soluzioni, su bagno maria, in capsule di platino, fino ad incipiente cristallizzazione, si ottengono dei cristalli di un colore giallo-oro, tanto più netti quanti più fortemente alcalina è la soluzione donde prendono origine. Se l'evaporazione della soluzione si fa rapidamente, si ottiene soltanto un deposito finemente cristallino, quasi polveroso; ond' è che per ottenere dei cristalli sien pur piccoli, ma netti, è necessario il più delle volte fare parecchi tentativi.

Tanto il sale di sodio che di potassio sono discretamente solubili in acqua e vi si sciogliono con colorazione gialla; sono insolubili in alcool etilico.

Furon purificati lavandoli con poca acqua e ripetutamente agitandoli con alcool. Le analisi eseguite sui due sali, mantenuti su cloruro di calcio fino a costanza di peso, portano a considerarli come sali dell'acido [Pt(OH)⁶]H², ammettere cioè per essi le formole [Pt(OH)⁶]Na² e [Pt(OH)⁶]K² e non le corrispondenti PtO³Na², 3H²O e PtO³K², 3H²O. E ciò in base ai seguenti fatti:

1.° Questi sali non perdono nulla del loro peso, tenuti lungamente in istufa a 100°-110°; soltanto abbandonano tre molecole di acqua, provenienti dalla scomposizione dei sei ossidrili interni, qualora l'elevazione di temperatura si spinga molto al disopra di questo limite.

2.° Le soluzioni acquose dei due sali, trattate con soluzioni di acetato di argento e di acetato talloso, vengono da queste precipitate completamente: le soluzioni platiniche si decolorano e si formano i rispettivi sali, di argento e talloso, sotto forma di precipitati amorfi, voluminosi, di colorito bianco, debolmente giallastro. Questi precipitati corrispondono alla composizione [Pt(OH)⁶]Ag² e [Pt(OH)⁶]Tl² e non a quella PtO³Ag², e PtO³Tl², come sarebbe dovuto verificarsi qualora ai sali [Pt(OH)⁶]Na² e [Pt(OH)⁶]K² spettasse invece la composizione PtO³Na², 3H²O e PtO³K², 3H²O.

I due sali di argento e talloso riscaldati a 100° non perdono nulla del loro peso, mentre riscaldati più oltre forniscono quantitativamente, per ogni

molecola di sale, tre molecole di acqua, derivanti anche esse dalla scomposizione dei sei ossidrili interni.

3.° Liberatesi da questi sali del tipo $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$ le tre molecole di acqua, per un'elevazione per quanto è possibile minima di temperatura. i sali che rimangono del tipo PtO^3X^2 mantenuti a lungo in contatto con acqua, anche riscaldando, non si alterano affatto, nè mostrano di aver ripreso quelle tre molecole di acqua che pure prima avevano abbandonato, dimostrando che queste ultime non erano molecole di acqua di cristallizzazione.

4.° Tutti i sali, di potassio e di sodio, come di argento e talloso, trattati con acido acetico riprecipitano nuovamente l'acido $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$ da cui derivano.

Esponendo alla luce solare diretta un miscuglio di soluzioni di acido cloroplatinico PtCl^6H^2 con forte eccesso di acque alcalino-terrose, ho potuto dimostrare recentemente (loc. cit.) che si perviene ai sali dell'acido monocloroplatinico $[\text{PtCl}(\text{OH})^5]\text{X}'$, vale a dire l'idrato alcalino-terroso sostituisce con altrettanti ossidrili soltanto cinque dei sei atomi di cloro dell'acido esacloroplatinico. Esponendo invece alla luce solare diretta miscugli di acido cloroplatinico con forte eccesso di soluzioni di idrati alcalini (di sodio, di litio) ho potuto provare che si perviene invece ai sali del tipo $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$, vale a dire, gli idrati alcalini, agendo più potentemente degli alcalino-terrosi, sostituiscono tutti sei gli atomi di cloro dell'acido PtCl^6H^2 .

Acidificando con acido acetico questi ultimi miscugli, esposti soltanto per qualche ora alla luce solare diretta, ne precipita abbondantemente l'acido $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$, od altrimenti evaporandoli su bagno-maria, forniscono delle masse cristalline giallastre che, convenientemente purificate, all'analisi quantitativa risultarono essere i sali dell'acido $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$.

Questa analogia di comportamento tra gli idrati alcalini e gli alcalino-terrosi, di fronte all'acido cloroplatinico PtCl^6H^2 , mi sembra porti di per sé sola una grande conferma alla costituzione dell'acido $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{H}^2$.

Riferisco qui i risultati ottenuti nell'analisi dei sali citati.

Sale di sodio $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{Na}^2$.

La sostanza venne calcinata in presenza di acido solforico: si pesò il residuo di platino e di solfato di sodio; si asportò quindi con acqua il solfato sodico, ripesando il residuo di platino. Il sale perde completamente le tre molecole di acqua di costituzione, ad una temperatura oscillante tra i 150°-170°.

I. Gram. 0,4528 di sostanza, calcinati in presenza di acido solforico, dettero gram. 0,4444 di $\text{Pt} + \text{SO}^2\text{Na}^2$ e gram. 0,2535 di platino.

II. Gram. 0,3734 di sostanza, trattati come sopra, lasciarono per residuo gram. 0,3653 di $\text{Pt} + \text{SO}^2\text{Na}^2$ e gram. 0,2102 di platino.

- III. Gram. 0,3738 di sostanza, ridotti con acido acetico e magnesio in nastri, dettero gram. 0,2116 di platino.
 IV. Gram. 0,8040 di sostanza, riscaldati su 150°-170°, fino a costanza di peso, persero gram. 0,1312 di acqua.
 Riferendosi a 100 p. di sostanza, si ha:

	trovato				calcolato per [Pt(OH) ⁶]Na ²
	I.	II.	III.	IV.	
Pt + SO ⁴ Na ²	97,66	97,82	—	—	98,25
Pt	53,98	56,29	56,61	—	56,80
Na	13,52	13,47	—	—	13,44
H ² O(150°-170°)	—	—	—	16,31	15,76

Sale di potassio [Pt(OH)⁶]K²

Si presenta in piccoli cristalli romboedrici, più belli e netti di quelli del sale sodico.

I metodi analitici furono identici a quelli per il sale sodico.

- I. Gram. 0,4658 di sost. dettero gram. 0,4576 di Pt + SO⁴K² e gram. 0,2396 di platino.
 II. Gram. 0,4190 di sost. dettero gram. 0,4112 di Pt + SO⁴K² e gram. 0,2146 di platino.
 III. Gram. 0,4094, ridotti con nastro di magnesio ed acido acetico, su bagno maria, dettero gram. 0,2114 di platino.
 IV. Gram. 0,7318 di sostanza, mantenuti in istufa tra 130°-150°, fino a costanza di peso, persero gram. 0,1112 di acqua.
 Riferendosi a 100 p. di sostanza si ha:

	trovato				calcolato per [Pt(OH) ⁶]K ²
	I.	II.	III.	IV.	
Pt + SO ⁴ K ²	98,22	98,15	—	—	98,40
Pt	51,45	51,22	51,62	—	51,93
K	21,01	21,07	—	—	20,87
H ² O	—	—	—	15,19	14,41

Sale di argento [Pt(OH)⁶]Ag²

Preparato aggiungendo alla soluzione acquosa del sale [Pt(OH)⁶]K² una soluzione acquosa satura di acetato di argento. Seccato, ha l'aspetto di polvere bianca, lievemente colorata in giallo. Seccato a 100° fino a costanza di peso venne sottoposto all'analisi. Si riduceva una data quantità del sale in crogiuolo di Rose ed in corrente di idrogeno; si pesava il residuo di platino

e argento, residuo che poi bollito lungamente con acido solforico concentrato lasciava indietro il solo platino.

L'acqua si determinò calcinando la sostanza in corrente di aria secca e raccogliendola in tubi a cloruro di calcio.

I. Gram. 0,4934 di sostanza, ridotti in corrente di idrogeno, lasciarono per residuo gram. 0,3934 di Pt + Ag² e gram. 0,1896 di platino.

II. Gram. 0,4672 di sostanza, ridotti in corrente di idrogeno, dettero gram. 0,3728 di Pt + Ag² e gram. 0,1804 di platino.

III. Gram. 0,6306 di sostanza, calcinati in corrente di aria secca, fornirono gram. 0,5056 di Pt + Ag² a gr. 0,0702 di acqua.

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	trovato			calcolato per [Pt(OH) ⁶]Ag ²
	I.	II.	III.	
Pt + Ag ²	79,72	79,79	80,18	80,10
Pt	38,44	38,61	—	38,00
Ag	41,31	41,18	—	42,10
H ² O	—	—	11,14	10,54

Sale di tallio [Pt(OH)⁶]Tl²

Si ottenne trattando la soluzione acquosa del sale [Pt(OH)⁶]K² con soluzione acquosa di acetato talloso. La separazione del platino dal tallio fu effettuata scaldando la sostanza in corrente di acido cloridrico, raccogliendo opportunamente il cloruro di tallio che volatilizzava.

Si pesò il residuo di platino ed il tallio allo stato di ioduro talloso.

I. Gram. 0,5100 di sostanza dettero, così trattati, gram. 0,1418 di platino e gram. 0,4724 di ioduro talloso, pari a gram. 0,2914 di tallio.

II. Gram. 0,4966 di sostanza, id., dettero gram. 0,1388 di platino e gram. 0,4620 di ioduro talloso, pari a gram. 0,2850 di tallio.

Riferendosi a 100 p. di sostanza:

	trovato		calcolato per [Pt(OH) ⁶]Tl ²
	I.	II.	
Pt	27,81	27,96	27,63
Tl	57,13	57,38	57,90

Nel mentre mi riservo di completare le mie ricerche intorno a tale tipo di platinati, in parallelo e contemporaneamente sto effettuandone altre nel campo degli stannati, in collaborazione con il sig. N. Parravano, laureando in chimica. È stato trovato dall'Engel (1) un idrato SnO².4H²O analogo al

(1) Comptes Rendus 125. 651, 1897.

$\text{PtO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$. Le determinazioni cristallografiche fatte da me eseguire sul sale $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ renderebbero questo isomorfo con il sale $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, studiato cristallograficamente dal Marignac (1); entrambi questi sali cristallizzano in romboedri, ad angolo, il primo di $75^{\circ},6$, il secondo di $74^{\circ},53-75^{\circ},5$. Considerando l'isomorfismo che esiste tra clorostannati SnCl^6X^2 e cloroplatinati PtCl^6X^2 si è indotti a credere che anche al tipo $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ spetti con ogni probabilità la formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$.

Mineralogia. — *La Greenockite nelle Miniere di Montevecchio.* Nota del prof. DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRÜVER (2).

In Sardegna si da ordinariamente il nome di giacimenti calaminari non soltanto a quelli, che comprendono le vere calamine (silicati di zinco), ma anche ai giacimenti, che comprendono assieme alle calamine le smithsoniti (carbonati di zinco), quando non sieno anche di puri carbonati.

Questi giacimenti, che per lo più si presentano in lenti od ammassi, talora assai potenti, generalmente si trovano nei calcari così detti metalliferi, spesso anche interstratificati fra i suoi banchi. Ne viene che le ricerche di tali minerali di zinco si facciano dai pratici o dai ricercatori di miniere solo là dove compariscono quei calcari, abbandonandosi tutte le altre formazioni, che non li comprendono. Per costoro sembrerebbe quindi assai strano il ritrovamento di qualche lente od ammasso di calamina o di smithsonite in formazioni schistose, prive assolutamente di calcare e specialmente del calcare, così detto metallifero. Ma quando si pensi che molte calamine e molte smithsoniti son dovute alla alterazione delle blende (solfuri di zinco), non sembrerà niente affatto singolare la comparsa di depositi, così detti calaminari, anche in formazioni filoniane, mancanti non solo del calcare, così detto metallifero, ma anche di qualunque altra specie di calcare.

Una di tali lenti od ammassi è quella che fu trovata da un ventennio circa nella concessione Telle di Montevecchio. Su questa comparsa, che al mineralogista non offre nulla di strano, si legge una breve Relazione negli Annali di Agricoltura, Rivista del servizio minerario nel 1885 (3), che per l'interesse, che presenta per la presente Nota, mi permetto di riportare: « Degna di nota fu la scoperta delle calamine nelle sezione Telle, posta sui limiti della 2^a con la 3^a concessione. Con la traversa n. 1N. della galleria Telle 4^a si riconobbe nella regione del letto del filone secondario il predetto

(1) Oeuvres complètes, tom. I, 645.

(2) Presentata nella seduta del 6 dicembre 1903.

(3) Lavoro citato, pag. 152-3.