

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

II. Questa luminescenza non è in alcuno dei corpi da me studiati completamente polarizzata; in alcuni: Ortose, Anglesite, Corindone, Cabasite e Calcite non presenta addirittura traccia alcuna di polarizzazione.

III. L'inclinazione della faccia rispetto al fascio catodico eccitante non altera le modalità qualitative del fenomeno studiato.

IV. L'orientazione del piano di polarizzazione non è la stessa nei cristalli dimetrici ed esagonali, rispetto all'asse principale di simmetria; così per estinguere la parte polarizzata della luce emessa occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore:

*parallelamente* all'asse principale, nella Wulfenite, Anatasio, Idocrasio ed Apatite.

*normalmente* all'asse  $z$  nella Fosgenite, Scheelite, Zircone.

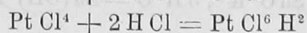
V. Un'anisotropia prodotta artificialmente in un corpo amorfo produce una polarizzazione più o meno parziale della sua catodo-luminescenza, per estinguere la parte polarizzata di questa occorre disporre la diagonale minore dell'analizzatore parallelamente alla direzione di trazione e normalmente alla direzione di compressione.

Mi è grato dovere il ringraziare il prof. R. Meli, l'ing. E. Mattiolo e più specialmente il prof. A. Sella per la cortesia colla quale vollero porre a mia disposizione i minerali su cui ho potuto eseguire queste ricerche.

#### Chimica. — *Contributo allo studio dei composti stannici* (1).

Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Degna di nota è l'analogia che regna fra i composti che il cloruro stannico  $\text{Sn Cl}_4$  ed il cloruro platinico  $\text{Pt Cl}_4$  formano unendosi a due molecole di acido cloridrico, cioè fra gli acidi clorostannico e cloroplatinico:



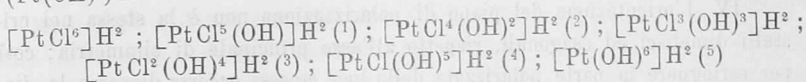
Questi due acidi che posseggono entrambi sei molecole di acqua di cristallizzazione danno origine a due serie di sali, i clorostannati ed i cloroplatinati, i cui sali di potassio ( $\text{Sn Cl}_6 \text{K}^2$ ,  $\text{Pt Cl}_6 \text{K}^2$ ) sono stati studiati dal lato cristallografico e trovati isomorfi (2).

L'acido clorostannico e così i clorostannati non sono stati però oggetto di quei numerosi ed estesi studi con i quali, sotto diversi aspetti, si sono invece presi di mira l'acido cloroplatinico ed i cloroplatinati. Intendiamo

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

(2) Rammelsberg, Hand. der Kristallogr.-physik. Chemie, 1881, 280.

con ciò più specialmente riferirci ai lavori compiuti molto recentemente con cui si è venuta affermando l'esistenza di una serie di acidi che partendo dall'acido esacloroplatinico  $(Pt Cl^6)H^2$ , per sostituzione graduale degli atomi di cloro di questo con ossidrili, giunge fino all'acido esa-ossi-platinico  $(Pt(OH)^6)H^2$ :



serie che ormai può dirsi completa e che offre nella chimica minerale il primo esempio di questa facoltà che chiameremo *alogenica* dell'ossidrile  $(OH)'$  di poter sostituire altrettanti atomi di alogeno formando col metallo una serie di anioni o misti (clorurati ed ossidrilati), ovvero anche soltanto ossidrilati (es.  $[Pt(OH)^6]H^2$ ).

E può ben dirsi da quanto finora si conosce circa l'acido esa-ossi-platinico che l'anione  $[Pt(OH)^6]''$  offre una stabilità certamente eguale a quella dell'anione  $[Pt Cl^6]''$ , ed anzi in altri casi che si riferiscono allo stagno, come vedremo, può bene affermarsi che la forma ossidrilata  $[R(OH)^6]''$  presenta una stabilità molto più notevole della forma clorurata  $[R Cl^6]''$ , quasi ché l'ossidrile possedga una maggiore attitudine alogenica di quella del cloro nel formare anioni complessi stabili.

È appunto in riguardo a tale serie di composti ossidrilati che derivano dall'acido cloroplatinico  $Pt Cl^6 H^2$  che noi abbiamo creduto opportuno di prendere in esame sotto lo stesso punto di vista l'acido clorostannico  $Sn Cl^6 H^2$ , mossi a ciò non solo dalla grande analogia di costituzione esistente tra questi due acidi e dall'isomorfismo del loro sale potassico, ma ancor più dal fatto che il platinato di potassio  $Pt(OH)^6 K^2$  è stato pure trovato isomorfo <sup>(6)</sup> con lo stannato di potassio  $Sn O^3 K^2, 3 H^2 O$  noto da moltissimo tempo. Ciò faceva supporre a priori che anche allo stannato di potassio, ed in genere agli stannati, spettasse la formola  $Sn(OH)^6 K^2$ :



ipotesi che si avvantaggiava con l'esistenza anche di piombati del tipo  $Pb O^3 K^2, 3 H^2 O$  egualmente riferibili all'acido cloropiombico  $(Pb Cl^6)H^2$ , ovverosia ai cloropiombati  $(Pb Cl^6)X'_2$ .

Il fatto di questa estesa coincidenza negli stannati e piombati di tre molecole di acqua, unito a quello dell'isomorfismo degli stannati con i pla-

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

(2) Miolati, Zeitschr. anorg. Chemie, 22, 445 (1900).

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

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

(5) Bellucci, Rendic. Accad. Lincei, 12, 635 (2° sem., 1903).

(6) Ibid.

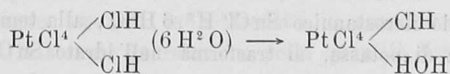
tinati ed a molti caratteri chimici degli stannati che parlavano di per sè stessi in favore della nuova interpretazione  $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$  ci indussero ad intraprendere, come abbiamo detto, uno studio prima sull'acido clorostannico, poco o nulla finora conosciuto, mantenendolo in paragone con l'acido cloroplatinico e seguendo l'indirizzo di ricerche sopra accennato, e poi sugli stannati. Mentre le ricerche sull'acido clorostannico ci hanno messo in evidenza la limitatissima stabilità dell'azione  $[\text{SnCl}^6]'$ , lo studio degli stannati ci ha portato alla conclusione, che sembraci di aver posto fuor di ogni dubbio, che ad essi in luogo della formola  $\text{SnO}^3\text{X}'_2, 3\text{H}^2\text{O}$ , fin qui a loro assegnata, spetta invece la formola  $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ , in base a molteplici fatti di cui estesamente ci occuperemo nella relativa parte sperimentale.

Esponiamo anzitutto in questa Nota la parte sperimentale relativa all'acido clorostannico, ed in una Nota successiva quel che riguarda la costituzione degli stannati.

### Parte sperimentale.

#### I. *Raffronto tra gli acidi cloroplatinico e clorostannico.*

Perfetta, come si è detto, è l'analogia che offrono in rapporto alla loro composizione i due acidi cloroplatinico  $\text{PtCl}^6\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  e clorostannico  $\text{SnCl}^6\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  descritto il primo da Weber (1) nel 1867, l'altro più recentemente da Engel (2) nel 1886. Tale apparente identità trova però un contrasto, ben più marcato di quello che poteva a priori supporre, nel diverso grado di stabilità di questi due acidi. Numerose ricerche sono state eseguite per definire le condizioni in cui l'acido cloroplatinico  $\text{PtCl}^6\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  abbandona parzialmente o totalmente le due molecole d'acido cloridrico per ridursi in definitiva a cloruro platinico. È infatti noto (3) che mantenendo l'acido esacloroplatinico nel vuoto a  $100^\circ$  in presenza di potassa, esso perde una molecola di acido cloridrico, cui subentra una di acqua, dando l'acido pentacloroplatinico:



vale a dire l'acido bibasico  $[\text{PtCl}^5(\text{OH})]\text{H}^2$  che rappresenta l'acido esacloroplatinico in cui un atomo di cloro è sostituito da un ossidrile. Ed è soltanto se si scalda a  $170^\circ$  nel vuoto ed in presenza di potassa che si arriva a far perdere all'acido esacloroplatinico due molecole di acido cloridrico ed a ridurlo a cloruro platinico anidro (4).

(1) Pogg. Ann., 131, 441.

(2) Compt. Rend., 103, 213.

(3) Pigeon, Ann. de chim. et phys., [7], 2, 443 (1894); Miolati e Bellucci, Zeitschr. anorg. Chemie, 26, 209 (1901).

(4) Pigeon (loc. cit.).

Circa la stabilità dell'acido clorostannico, in rapporto alla maggiore o minore facilità con cui esso elimina l'acido cloridrico per ridursi a cloruro stannico, non si conosce invece alcun dato sperimentale.

L'acido clorostannico fu da noi preparato col metodo di Seubert <sup>(1)</sup> col quale si hanno eccellenti rendimenti. Ne fu verificato il punto di fusione che si trovò essere a 19°,5 (sec. Engel circa i 20°, sec. Seubert a 19°,2).

L'acido clorostannico si mantiene inalterato se si conserva in recipienti chiusi, nel mentre all'aria, anche all'ordinaria temperatura, come già ha notato Seubert (loc. cit.) vien perdendo lentamente acido cloridrico, discostandosi quindi a priori dal comportamento dell'acido cloroplatinico. Ci sembrò tuttavia di un certo interesse il vedere se questa perdita dell'acido cloridrico potesse anche per l'acido clorostannico, come per il cloroplatinico, limitarsi in speciali condizioni ad una sola molecola, ovvero si allontanassero addirittura tutte due le molecole e risultasse in definitiva cloruro stannico.

A tale scopo una certa quantità di ac. clorostannico  $\text{SnCl}^6\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  fu mantenuta costantemente per più giorni nel vuoto in presenza di idrato di potassio, alla temperatura ordinaria. L'acido clorostannico si trasformò fin dal principio in un liquido denso, oleoso e dopo dodici giorni il rapporto tra lo stagno ed il cloro divenne costante e risultò  $\frac{1 \text{ Sn}}{4 \text{ Cl}}$ , vale a dire il composto si era ridotto a cloruro stannico. Questo lasciato poi a sè per molti giorni, entro recipiente a tappo smerigliato, si ruppe in un ammasso di piccoli cristalli splendenti, stabili all'aria, i quali sottoposti all'analisi dettero i seguenti risultati:

Sost. gram. 0,3712  $\rightarrow$  gram. 0,1585  $\text{Sn O}^2$   $\rightarrow$  gram. 0,6115  $\text{Ag Cl}$ .  
Riferendosi a 100 gr. di sostanza si ha:

	Trovato	Calcolato per $\text{Sn Cl}^4, 5\text{H}^2\text{O}$
Sn	33.59	33.82
Cl	40.52	40.47

vale a dire l'acido clorostannico  $\text{SnCl}^6\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ , alla temp. ordinaria, nel vuoto in presenza di potassa, si trasforma nell'idrato  $\text{SnCl}^4, 5\text{H}^2\text{O}$  che è uno degli idrati noti del cloruro stannico, e vi si trasforma, per prove da noi fatte, *anche soltanto esposto all'aria*, in sottile strato, dopo circa tre mesi di tempo.

Non accenna adunque menomamente l'acido clorostannico a dare un composto stabile, analogo all'acido pentacloroplatinico  $[\text{PtCl}^5(\text{OH})]\text{H}^2$ .

Questa stabilità molto minore dell'acido clorostannico di fronte a quella del cloroplatinico, trova del resto una conferma continua nel comportamento generale di questi due acidi e dei loro sali relativi sul quale crediamo opportuno soffermarci un poco.

(1) Berichte, 20, 793 (1887).

Così non siamo riusciti a titolare l'acido clorostannico  $\text{SnCl}^6\text{H}^2$  a mezzo degli alcali, adoperando come indicatore la fenolftaleina, mentre al contrario l'acido cloroplatinico  $\text{PtCl}^6\text{H}^2$ , come è noto, funziona in tali condizioni da acido bibasico. Vari tentativi da noi eseguiti, sia operando in soluzioni acquose molto concentrate, sia acquoso-alcooliche, ci dimostrarono che non si riesce in alcun caso a fermare l'aggiunta dell'alcali in corrispondenza di due equivalenti e che la fenolftaleina non mostra il color rosso del suo sale se non quando si sono aggiunti sei equivalenti di idrato sodico, indicando che l'acido clorostannico va in tal caso soggetto a completa scissione molecolare ed idrolitica. Ed infatti dalle soluzioni acquose molto diluite (ad es.: N/32) di acido clorostannico comincia quasi subito anche a temperatura ordinaria a formarsi un abbondante precipitato di acido stannico.

Sebbene la fenolftaleina impiegata nel nostro caso sia, come è noto, un acido debolissimo, abbiám voluto provare se si riusciva a titolare l'acido clorostannico in rapporto alla sua bibasicità, prescindendo dall'impiego degli indicatori e ricorrendo al metodo di Kohlrausch, servendoci cioè della resistenza elettrica come indicatore, quantunque il parallelismo che sin qui si è sempre riscontrato fra le titolazioni di acidi eseguite da un lato con gli indicatori, dall'altro con la scorta delle variazioni della conducibilità elettrica, facessero a priori ritenere vano il tentativo.

Adoperammo a tal uopo una soluzione notevolmente concentrata di acido clorostannico, che conteneva gr. 0,1405 di acido per ogni cmc. (il titolo fu stabilito con dosaggi di stagno), cioè poco più diluita di una soluzione normale, la quale dovrebbe contenere gram. 0,1666 di acido per ogni cmc. Nel quadro qui sotto riportiamo i risultati ottenuti in tali determinazioni. La prima colonna si riferisce al numero di cmc. di  $\text{NaOH}$  N/10 aggiunti ogni singola volta ad un cmc. di soluzione dell'acido (con acqua si portava poi il volume a 25 cmc.), la colonna centrale contiene i valori delle conducibilità specifiche espresse in unità Siemens, (temp. del termostato =  $25^\circ\text{C}$ ); nella terza colonna trovansi infine tradotti in quantità molecolari i cmc. aggiunti di  $\text{NaOH}$  sempre in relazione colla quantità fissa di acido clorostannico impiegata (gr. 0,1405).

Cmc. N/10 Na OH	Conducib. specifiche	Molec. NaOH per 1 molec. $\text{SnCl}^6\text{H}^2$
0	34.22	0.000
1	32.83	0.237
2	31.61	0.474
3	30.32	0.711
4	28.92	0.948
5	27.50	1.185
6	26.31	1.422
7	24.91	1.659
8	23.92	1.896
9	22.43	2.133

Non fu possibile procedere oltre i nove cmc. nell'aggiunta dell'alcali, poichè la soluzione cominciava già a manifestare una notevole idrolisi per quanto si cercasse di eseguire le titolazioni con la massima rapidità possibile.

Per meglio porre in risalto i numeri ora riportati crediamo opportuno darne una rappresentazione grafica (fig. 1).

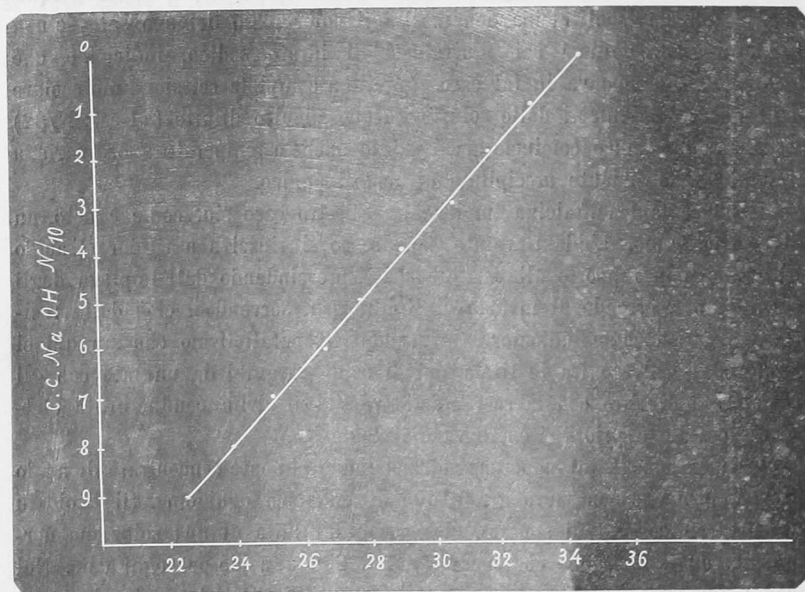


FIG. 1.

Conducibilità specifiche.

Notiamo anzitutto che un cmc. della soluzione di acido clorostannico impiegata avrebbe dovuto richiedere per la neutralizzazione cmc. 8.43 (= 2 molec.) di soluz. N/10 di NaOH. La linea che rappresenta le variazioni di conducibilità in funzione dell'alcali aggiunto non manifesta, come vedesi, a questo punto, alcun cambiamento di direzione, ma essa procede oltre nella neutralizzazione di altri equivalenti di cloro dimostrando che anche alla concentrazione relativamente forte cui fu operato l'acido clorostannico, si scinde molecolarmente ed idroliticamente (come lo indicano i valori straordinariamente elevati delle conducibilità specifiche), rendendosi con ciò impossibile la sua titolazione.

L'acido cloroplatinico al contrario mostra in soluzione acquosa un comportamento di forte acido bibasico come risulta dal processo, che a quanto sappiamo non era ancora stato studiato, della sua neutralizzazione eseguita da noi parimenti col metodo Kohlrausch. A 5 cmc. di una soluzione, contenente gram. 0,01501 di acido cloroplatinico per ogni cmc., si aggiungevano

quantità ogni volta crescenti di Na OH N/40, riportando il volume a 25 cmc. Ecco i valori ottenuti:

Cmc. Na OH N/40	Conducib. specifiche	Molec. Na OH per 1 molec. Pt Cl <sup>6</sup> H <sup>2</sup>
0	3.92	0.000
1	3.69	0.135
2	3.50	0.270
4	3.07	0.540
6	2.71	0.810
7	2.49	0.945
8	2.26	1.080
10	1.85	1.350
12	1.42	1.620
13	1.28	1.755
14	1.18	1.890
15	1.16	2.025
16	1.26	2.160
18	1.45	2.430
20	1.66	2.700

Rappresentiamo graficamente i valori ottenuti (fig. 2). I 5 cmc. adoperati della soluzione platinica richiedevano per la neutralizzazione cmc. 14.73 di Na OH N/40 (= 2 molec.). In questo punto infatti in cui avviene la formazione del sale neutro la conducibilità cessa di diminuire e la linea che rappresenta l'andamento della conducibilità mostra ivi, come vedesi, un cambiamento marcatissimo di direzione. Da ciò deducesi, come è noto, non solo che l'acido cloroplatinico Pt Cl<sup>6</sup> H<sup>2</sup> esiste in soluzione acquosa come forte acido bibasico, ma che i suoi due atomi di idrogeno sono entrambi egualmente dissociati a simiglianza di quello che è stato trovato per l'acido solforico <sup>(1)</sup> e per l'acido selenico <sup>(2)</sup>, mostrando nel suo tipo complesso uno dei più alti gradi di stabilità.

Questo contrasto così rilevante nel grado di stabilità degli acidi clorostannico e cloroplatinico trova inoltre una grande conferma anche nel comportamento dei relativi sali. Così, a grande differenza del cloroplatinato di potassio Pt Cl<sup>6</sup> K<sup>2</sup> che può essere lungamente bollito in soluzione acquosa senza che si alteri menomamente, il clorostannato di potassio Sn Cl<sup>6</sup> K<sup>2</sup>, anche alla temperatura ordinaria, specie se in soluzioni diluite, si idrolizza subito: le soluzioni di questo assumono tosto una forte reazione acida e dopo qualche tempo si ha un abbondante precipitato di acido stannico. Con questa dissociazione molecolare ed idrolitica del clorostannato di potassio concorda il

(1) Whitney, Zeitschr. phys. Chemie, 20, 45.

(2) Miolati e Mascetti, Gazz. Chim. Ital., 31, 111.



fatto che non ci è stato possibile dalle soluzioni acquose anche molto concentrate di questo sale ottenere per doppio scambio, con soluzioni metalliche, clorostannati insolubili. Mentre ciò è possibile, come è noto, partendo dal cloroplatinato potassico, il quale esiste in soluzioni acquose anche molto diluite normalmente dissociato, come lo mostrano i valori di conducibilità equivalente trovati da Walden (1) per questo sale ( $\lambda = 21,3$ ).

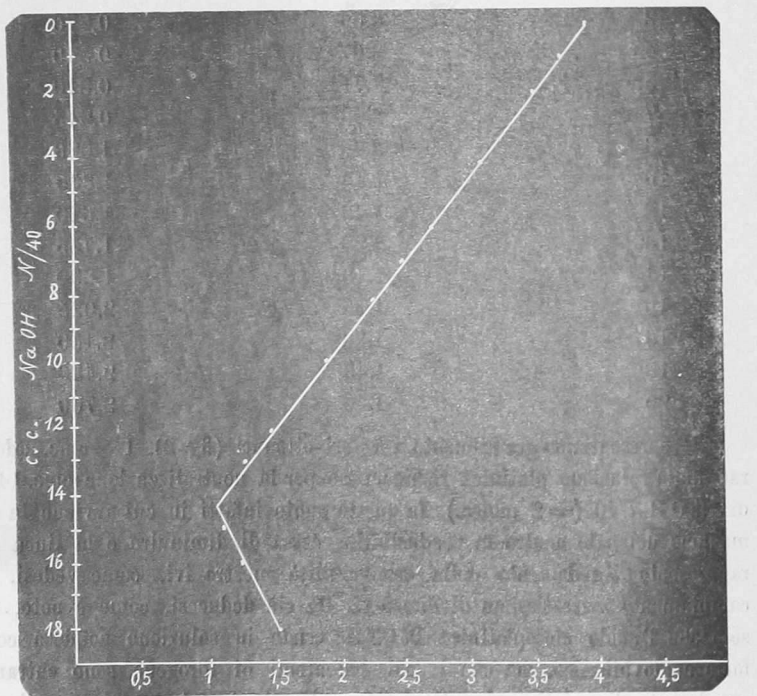


FIG. 2. Conducibilità specifiche.

Volendo concludere su quanto sopra si è esposto devesi ammettere che sia l'acido clorostannico in confronto del cloroplatinico, sia i clorostannati in confronto dei cloroplatinati, in forte contrasto con la perfetta analogia che mostrano apparentemente nella loro costituzione, si presentano dal lato chimico nel loro comportamento generale con caratteri di stabilità così marcatamente diversi da dover ritenere debolissimo l'anione  $(\text{SnCl}_6)''$  e da essere quasi indotti a riferire i composti clorostannici più al tipo dei composti molecolari  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClX}$  che a quello dei complessi. Ed è appunto in causa di questa tendenza così spiccata ai tipi salini doppi che non si rendono possibili, come si è visto, per l'acido clorostannico le sostituzioni degli atomi di cloro con ossidrilici che nel caso del platino formano invece quella serie così completa di acidi, da noi esposta in principio di questa Nota.

(1) Zeitschr. phys. Chemie, 2, 78.