

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

Chimica. — *Sulla basicità normale dei perjodati alcalini.*

Nota di F. GIOLITTI (1), presentata dal Socio E. PATERNO.

In un lavoro pubblicato due anni or sono (2) mi occupai del problema della « basicità normale » dell'acido perjodico, dal punto di vista puramente chimico, cercando di verificare sui perjodati di piombo e di rame i fatti osservati da Rosenheim e Liebknecht (3) per quelli d'argento. I risultati ottenuti mostrarono quanto incerte siano le deduzioni che si possono trarre da tale ordine di ricerche: infatti, mentre i caratteri e le condizioni di formazione dei sali d'argento di Rosenheim e Liebknecht indicherebbero come « normale » per l'acido perjodico la pentabasicità, lo studio dei perjodati di piombo la escluderebbe nettamente, rendendone probabile al più la tribasicità.

I vari metodi fisici che hanno portato preziosi contributi alla soluzione di tanti problemi chimici, sono stati applicati anche a questo da vari sperimentatori, come ho avuto occasione di accennare nel lavoro prima citato. Se tali metodi non hanno *tutti* condotto a risultati completamente concordanti, e quindi decisivi, è però notevole che la maggior parte di essi portano ad ammettere come normale per l'acido perjodico la bibasicità.

Un metodo fisico assai ingegnoso che, per quanto io sappia, non è stato applicato al problema del quale mi occupo, è quello proposto dal Böttger (4) e fondato sull'uso dell'elettrometro come indicatore nell'alcalimetria e nell'acidimetria. Non mi dilungo ad esporre il metodo nei suoi particolari, chè già il Böttger nella Memoria citata ne fa una trattazione completa, sia nei suoi fondamenti teorici, sia nei dettagli tecnici delle sue varie applicazioni: farò soltanto notare che nel caso degli acidi polibasici l'elettrometro usato come indicatore può rivelare due o più « basicità », mentre con gli ordinari indicatori non si può avere nel corso della titolazione di qualunque acido, che l'indicazione di *uno* degli stati di saturazione. Questo fatto m'indusse ad approfittare dell'occasione offertasi di servirmi degli stessi apparecchi già usati dal Böttger, per aggiungere ancora qualche dato a quelli già noti su questo argomento.

Come ho detto, gli apparecchi di cui mi servii furono gli stessi già usati dal Böttger; una sola modificazione mi fu necessario introdurre. Il

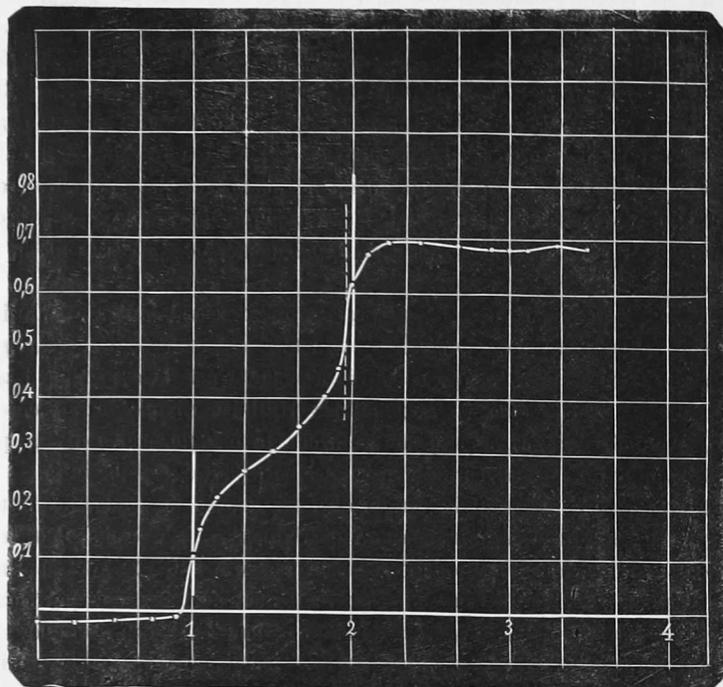
(1) Ricerche eseguite nel laboratorio di Chimica Fisica dell'Università di Lipsia. Agosto 1904.

(2) Gazz. Chim. It., XXXII, II, 340.

(3) Lieb. Ann. 308, pag. 40.

(4) Zeitschr. f. physik. Chem., B. 24, pag. 253.

Böttger usava per gli elettrodi ad idrogeno lamine d'oro leggermente platinato o palladiato, come quelle che, per la loro scarsa *permeabilità*, permettevano di raggiungere ad ogni osservazione più presto valori costanti della forza elettromotrice. La rapidità colla quale l'acido perjodico viene ridotto dall'idrogeno in presenza del nero di platino o di palladio, mi costrinse a servirmi invece di lamine di platino a superficie naturale, liscia.



Impiegai acido perjodico puro della fabbrica Kahlbaum, avendo potuto constatarne la purezza assolutamente sufficiente: ne preparai le varie soluzioni sciogliendone quantità pesate e controllandone il titolo acidimetricamente, usando come indicatore la soluzione di eliantina. Debbo osservare a questo proposito che, mentre la titolazione dell'acido perjodico con idrato sodico dà risultati nettissimi quando si usa come indicatore l'eliantina, usando invece la fenoltaleina non dà alcuna indicazione esatta: il cambiamento di colore è in quest'ultimo caso graduale e lentissimo, cosicchè riesce impossibile cogliere il punto preciso della neutralizzazione. È questa la causa che mi rese impossibile il verificare l'osservazione di Miolati e Mascetti (¹), secondo i quali la fenoltaleina svela nell'acido perjodico neutralizzato con idrato sodico una basicità doppia di quella che è rivelata dal metilarancio.

(¹) Gazz. Chim. It. 1901, XXXI, I, pag. 93.

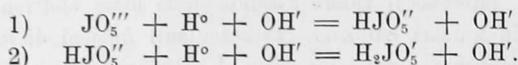
Gr. 11,16 di acido perjodico biidrato (H_5JO_6) furono sciolti in un litro di acqua pura. A 15 cm^3 di questa soluzione di H_5JO_6 al 1,116 % corrispondono cm^3 14,7 di soluzione $\frac{1}{20}N$ di idrato sodico, usando come indicatore l'eliantina. Tale quantità di idrato sodico è precisamente quanto occorre per saturare una basicità dell'acido perjodico: infatti in questo caso si calcola un contenuto di gr. 0,16746 di H_5JO_6 nei 15 cm^3 di soluzione impiegata, in luogo di gr. 0,16740 dedotti dalla pesata diretta dell'acido discioltovi.

Le determinazioni elettrometriche furono ripetute più volte dando sempre i medesimi risultati: riferisco quelli di una di esse, facendo notare che, non offrendo alcun interesse il valore assoluto delle forze elettromotrici, queste sono espresse in numeri empirici, rappresentanti frazioni di una forza elettromotrice di compenso, presa come unità. Le titolazioni furono fatte su 5 cm^3 della soluzione al 1,116 % di H_5JO_6 , diluiti con acqua fino a cm^3 . 50, cosicchè ad ogni $4,9\text{ cm}^3$ della soluzione $\frac{1}{20}N$ di idrato sodico usati, veniva saturata una basicità dell'acido.

I risultati stessi sono poi rappresentati graficamente in coordinate ortogonali, riportando le forze elettromotrici come ordinate e come ascisse le quantità di idrato sodico:

cm^3 di idrato sodico aggiunti	Forza elettromotrice osservata	Mol. di idrato sodico per una mol. di acido
0,00	0,019	0,00
1,22	0,020	0,25
2,45	0,017	0,50
3,68	0,015	0,75
4,40	0,008	0,89
4,90	0,102	1,00
5,25	0,158	1,07
5,70	0,207	1,16
6,50	0,261	1,33
7,35	0,294	1,50
8,18	0,338	1,67
8,97	0,401	1,83
9,35	0,448	1,90
9,60	0,515	1,96
9,80	0,609	2,00
10,30	0,670	2,10
10,78	0,687	2,20
11,77	0,694	2,40
13,10	0,690	2,67
14,20	0,680	2,90
14,70	0,680	3,00
15,20	0,683	3,10
16,15	0,690	3,30
17,15	0,685	3,50

Credo superflua la discussione dettagliata di tali risultati, poichè in base ai principi già esposti dal Böttger nella Memoria citata, essi dimostrano la bibasicità dell'acido perjodico, confermando i risultati delle misure calorimetriche di J. Thomsen ⁽¹⁾ e delle determinazioni di conducibilità elettrica di Miolati e Mascetti (loc cit.). Anche la soluzione acquosa di acido perjodico si comporterebbe dunque come la miscela di acido cloridrico e di acido acetico studiata dal Böttger (loc. cit.), presentando un fenomeno analogo a quello osservato per l'acido fosforico: ammettendo in soluzione acquosa la presenza del triidrato, vi si compirebbero successivamente le due trasformazioni:



È noto che anche per l'acido fosforico il fatto è confermato dai dati calorimetrici di J. Thomsen.

Mineralogia. — *Sull'Anglesite dei giacimenti metalliferi della Provincia di Messina* ⁽²⁾. Nota di EUGENIO TRAINA, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Nel ricco materiale rappresentante i minerali metallici dei giacimenti della provincia di Messina, esistente nel Museo mineralogico di questa R. Università, osservando i campioni di galena provenienti da diverse località, mi fu dato notare, in alcuni di essi, delle piccole geodette di cristallini, che per i caratteri cristallografici e chimici ho potuto riferire ad Anglesite, e che spesso sono ricoperti da una patina di limonite polverulenta.

Tali cristallini si presentano quasi sempre incolori o con leggera tinta grigiastrea, a dimensioni generalmente piccolissime, non sorpassando, che raramente, il millimetro. Le faccette sono piuttosto ben delimitate, ma poco splendenti.

Qualche volta ne rinvenni associati a cristallini granuliformi di colore verde-giallastro chiaro, che ho potuto riferire a Pyromorfite.

Il prof. G. La Valle, che in una recente monografia ⁽³⁾ ha trattato dei materiali metallici che si rinvencono nella provincia di Messina, accenna alla esistenza di cristallini di Anglesite in qualche campione di galena proveniente dai territori di Novara (Sicilia) e di Antillo.

⁽¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. 1873, 2.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Messina. Gennaio, 1905.

⁽³⁾ G. La Valle, *I giacimenti metalliferi di Sicilia in provincia di Messina*. Messina, 1899-1904.