

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Secondo la formula I si ammette l'esistenza di un  $\text{CH}_2$  accanto al CO soprattutto per la trasformazione compiuta da Gucci e Grassi della santoni-  
nossima in iposantonina. Ora questa trasformazione dimostra soltanto, a  
parere mio, che accanto al CO c'è un atomo di carbonio il quale tiene unito  
un atomo di idrogeno che può perdere quando l'anello aliciclico diventa  
aromatico. Questo H può dunque stare con eguale probabilità tanto da una  
parte che dall'altra del CO e sono quindi egualmente verisimili le due formule,  
finché almeno non si hanno dati per escludere una di esse. Però il fatto  
che la santonina non mostra le reazioni caratteristiche del  $\text{CH}_2$  accanto al  
CO <sup>(1)</sup> le esperienze di Angeli e Marino sull'ossidazione dell'acido santoni-  
nico pubblicate in una nota preliminare <sup>(2)</sup> nella quale si annunzia la di-



mostrazione dell'esistenza del gruppo  $-\text{CO}-\text{CH}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}-$  nella santonina,  
e infine le ricerche che io sto facendo su questi derivati chinolici del gruppo  
della santonina rendono assai verisimile l'ipotesi che alla santonina debba  
attribuirsi la formula II. E con questa formula invero si possono spiegare  
con eguale chiarezza come colla formula ammessa finora tutte le trasforma-  
zioni della santonina (p. es. il passaggio a desmotropo-santonina, la trasfor-  
mazione in iposantonina, la formazione degli acidi foto- e isofoto- santonico  
etc.).

In questa Nota preliminare però io voglio *soltanto* far notare come si  
possa prendere in considerazione anche la formula II per la santonina, senza  
pretendere di darne ora la dimostrazione che potrà forse esser data da ul-  
teriori più accurate ricerche.

**Chimica.** — *Su alcuni sali complessi del perossido di ti-  
tanio* <sup>(3)</sup>. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio  
E. PATERNÒ.

Da studi, già pubblicati, sulle condizioni di precipitabilità del perossido  
di uranio <sup>(4)</sup> e su un nuovo tipo di derivati del perossido di molibdeno <sup>(5)</sup>  
nonché da altri, ancora inediti, eseguiti da me colla collaborazione del  
sig. F. Bimbi, sui composti solubili del perossido di uranio, risulta che in  
generale è possibile preparare derivati dei perossidi di un tipo affatto di-  
verso da quelli conosciuti sino adesso, facendo agire l'acqua ossigenata su un

II II

<sup>(1)</sup> Il composto ottenuto da Bertoni (Gazz. Chim. Ital. 21 (II) 337) colla m-nitro-  
benzaldeide, mi sembra assai problematico.

<sup>(2)</sup> Angeli e Marino, Rend. Acc. Lincei, vol. XVI, serie V, pag. 159 (1907).

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

<sup>(4)</sup> Rend. Acc. Lincei, XV, 2° sem., 1906, 429 e 494.

<sup>(5)</sup> Rend. Acc. Lincei, XVI, 1° sem., 1907, 963-966.

sale dove l'ossido, da cui il perossido deriva per sostituzione di O con O<sub>2</sub>, faccia parte di un anione complesso; il perossido, che viene così a formarsi per azione dell' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, continua per lo più a far parte dell'anione primitivo. Nel caso di elementi che hanno molta tendenza alla formazione di complessi, si intravede così la possibilità di ottenere tutta una serie di nuovi derivati del tipo dell'acqua ossigenata, il cui studio non deve essere privo di interesse, specialmente per quanto riguarda le relazioni fra i complessi perossidati e quelli normali da cui derivano.

Avendo già verificato sperimentalmente l'esattezza di questo concetto nei perossidi di uranio, di niobio, e, qualitativamente, di tungsteno, ho voluto esaminare in questo senso anche il comportamento del titanio. Qui pure, per analogia cogli elementi precedenti, le maggiori probabilità di successo per una ricerca preliminare, erano presentate dagli ossalati complessi, di cui alcuni furono preparati per la prima volta dal Péchard (1) e nuovamente studiati dal Rosenheim (2), e che corrispondono alla formola generale  $TiO(C_2O_4)_2\overset{I}{X}_2$ .

Se ad una soluzione di titanossalato alcalino, quale può aversi sciogliendo l'idrato titanico in un ossalato acido, si aggiunge un eccesso di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, si ottiene qui, come per tanti altri composti del titanio, un liquido fortemente colorato in giallo, che passa all'arancione più o meno intenso in presenza di acidi liberi. In queste condizioni tutto l'ossido di titanio si è trasformato in perossido, il quale è rimasto unito in anione complesso al residuo ossalico, e ciò è dimostrato, oltre che dal cambiamento di colore, dal fatto che la soluzione non mostra più molte delle reazioni primitive. Ad es., per aggiunta di ammoniaca non si ha più formazione di precipitato, come nel caso del titanossalato primitivo, ma il liquido resta perfettamente limpido, solo perdendo alquanto del suo colore, che diviene citrino chiaro, e solamente dopo un certo tempo, e più presto riscaldando, quando l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> di eccesso si è interamente decomposta con sviluppo vivace di O<sub>2</sub>, la soluzione si intorbida bruscamente in seguito alla produzione di un precipitato fioccoso, giallo-chiaro, la cui natura non è stata ancora esaminata. Colle soluzioni dei sali di calcio, bario, piombo, la soluzione di titanossalato alcalino addizionata di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dà dei precipitati fiocchi, pesanti, colorati in un giallo più o meno intenso.

I perossisali alcalini contenuti nelle soluzioni in questione, sono, come la maggior parte dei composti di questo genere, estremamente solubili nell'acqua, e possono comodamente ottenersene allo stato solido solo per aggiunta di alcool concentrato.

Trattando a questo modo una soluzione di titanossalato sodico, preparato sciogliendo nella quantità calcolata di acido ossalico il titanato sodico (dalla fusione di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con TiO<sub>2</sub> in proporzioni equivalenti) addizionata di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(1) Bull. Soc. Chim., 11 (3), 1894, 30.

(2) Z. anorg. Ch., 26, 1901, 252-255.

in quantità leggermente eccedente il rapporto  $\text{TiO}_2 : \text{H}_2\text{O}_2$ , il liquido si intorbida solo dopo aggiunta di una quantità rilevante (6-7 volumi) di alcool a  $95^\circ$ , e allora depone un olio denso, color arancio cupo, che può farsi solidificare decantando il liquido soprastante e sostituendolo con nuovo alcool, nel mentre si agita frequentemente la massa con una bacchetta in vetro, per rinnovarne la superficie di contatto. Si ha così infine una polvere sabbiosa, abbastanza densa, di un color arancio vivo, che può raccogliersi su filtro e lavare con alcool, dove è praticamente insolubile, spostando poi questo ultimo con etere, e ponendo infine in essiccatore ad acido solforico il prodotto ancora umido di etere. Questo trattamento non pregiudica la purezza del preparato, perchè l'etere viene poi assorbito, come si sa, dall'acido solforico, ma è necessario per impedire che esso vada in deliquescenza, come del resto occorre avere la massima cura che durante la lavatura con alcool la sostanza sia sempre ricoperta da questo liquido, poichè se resta anche per pochi secondi esposta all'aria ne assorbe immediatamente l'umidità, trasformandosi in un sciroppo denso. Invece dopo che è stata qualche ora nell'essiccatore la sostanza è assai meno igroscopica, e può comodamente pesarsi, senza aumentare praticamente di peso, non solo in pesafiltri chiuso con tappo smerigliato, ma anche in un ordinario crogiuolo con coperchio di porcellana. Se viene però lasciata all'aria qualche ora si inumidisce tutta e si rigonfia per sviluppo di gas e decomposizione incipiente; in ambiente asciutto si mantiene invece inalterata almeno per un certo tempo; nell'acqua si scioglie in ogni caso con facilità estrema. La straordinaria igroscopicità che mostra questo composto quando è appena preparato e ancora imbevuto di alcool, può dipendere dal fatto che esso presenti un massimo di solubilità nell'alcool acquoso, ipotesi che do del resto con una certa riserva, non essendo stata sottoposta a una verifica sperimentale.

Riscaldando con precauzione questo persale sodico, esso si scolora gradualmente e si trasforma infine in un miscuglio di titanato e carbonato sodico senza dare luogo a deflagrazione o decomposizione violenta, ciò che è assai notevole, dato che questo composto contiene contemporaneamente il residuo ossalico  $\text{C}_2\text{O}_3$ , e ossigeno attivo nella sua molecola. Ne è stata fatta una analisi completa, determinando direttamente tutti i componenti. Così, oltre il residuo fisso (che di per sè solo non dice gran che, perchè, come risulta dagli studi di Smith <sup>(1)</sup>, la decomposizione del carbonato sodico per opera del  $\text{TiO}_2$  è assai incompleta, e anzi in presenza di  $\text{CO}_2$  dà luogo a un vero fenomeno di equilibrio bivalente) fu determinato il  $\text{TiO}_2$  precipitando con ammoniaca il persale ridotto prima con  $\text{SO}_2$ , il Na nelle acque di lavaggio allo stato di solfato, l'ossigeno attivo per via jodometrica scaldando con KI e HCl a  $60^\circ$  per  $\frac{1}{4}$  d'ora, mentre nelle acque madri fu determinato il residuo ossa-

(<sup>1</sup>) Z. anorg. Ch., 37, 1903, 332-336.

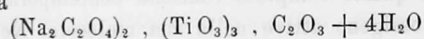
lico precipitandolo con  $\text{CaCl}_2$  ammoniacale e titolando al permanganato il precipitato lavato sino a scomparsa di joduri. Per controllo si determinò pure col  $\text{KMnO}_4$  la somma dell'ossigeno attivo + residuo ossalico nel sale inalterato, e poi il solo residuo ossalico dopo ridotto il sale con  $\text{SO}_2$  (1), che fu poi eliminato in corrente di  $\text{CO}_2$ . In questo ultimo metodo poteva esservi *a priori* un po' di dubbio se si sarebbe potuto titolare contemporaneamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\bar{\text{C}}_2\bar{\text{O}}_4$  al permanganato, oppure se non avrebbero almeno in parte reagito fra loro, specie trovandosi a far parte di uno stesso anione complesso. Ma le seguenti determinazioni informative provano che questo non è il caso e che, almeno entro i limiti dei comuni errori sperimentali, si può benissimo titolare contemporaneamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  in soluzione diluita e a freddo, e ciò anche se vi è presente un sale di titanio.

- 10 cc. di un ac. ossalico arbitrario consumano 9,32; 9,28 di  $\text{KMnO}_4 \frac{\text{N}}{10}$ ,  
 in presenza di circa 0,1 gr.  $\text{TiO}_2$  in forma di solfato consumano 9,29.  
 10 cc. di acqua ossigenata diluita consumano 11,73; 11,77 di  $\text{KMnO}_4$ , e,  
 in presenza di 0,1  $\text{TiO}_2$ , 11,70; 11,75.  
 10 cc. di acqua ossigenata + 10 di acido ossalico consumano 21,10; 21,06  
 di  $\text{KMnO}_4$  (teor. 21,05), e in presenza di 0,1  $\text{TiO}_2$  consumano 21,05;  
 21,20 di  $\text{KMnO}_4$ .

Ecco ora i risultati delle analisi eseguite sul sale di sodio:

- Gr. 0,6347 lasciano 0,3544 di residuo fisso.  
 Gr. 0,6139 danno 0,1583  $\text{TiO}_2$  e 0,2964  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
 Gr. 0,4646 consumano 13,62 iposolfito  $\frac{\text{N}}{5}$ , e l'ossalato calcico ottenutone  
 consuma 49,74  $\text{KMnO}_4 \frac{\text{N}}{10}$ .  
 Gr. 0,2653 consumano 43,80  $\text{KMnO}_4$ .  
 Gr. 0,2676 dopo ridotti con  $\text{SO}_2$  consumano 29,51 id.

Se dai risultati analitici si tenta risalire a una formula semplice, si trova che la migliore concordanza fra le percentuali trovate e le calcolate è data dalla formula



per la quale si può stabilire il seguente confronto tra i valori teorici e gli sperimentali (2):

	Calcolato	Trovato			
		I	II	III	IV
Na	15,25	15,66	—	—	—
$\text{TiO}_2$	26,51	25,79	—	—	—
$\text{C}_2\text{O}_4$	43,60	—	48,1	—	48,52
O attivo	5,16	—	4,71	4,41	—

(1) Ciò ha luogo già facilmente a freddo, e istantaneamente a caldo.

(2) Pei calcoli della presente Nota si sono adottati i valori delle « Logarithmische Rechentafeln » del Küster, 5ª ediz.



La concordanza è passabile pel sodio, pel titanio e fino ad un certo punto anche per l'ossigeno attivo, ma il residuo ossalico mostra un eccesso notevole sui valori calcolati. Può suppirsi che ciò derivi dall'essere il preparato un poco impuro, poichè infatti il titanossalato di sodio presente nella soluzione iniziale ha una percentuale assai elevata in acido ossalico, e già si sa che la precipitazione con alcool non è il modo migliore per ottenere dei prodotti puri, ma solo un espediente cui è giuocoforza appigliarsi in mancanza di altro più opportuno (1).

Vollì quindi provare se adoperando una tecnica diversa non potevano ottenersi prodotti che dessero maggior garanzia di purezza, ed ho preparato il corrispondente sale di potassio facendo agire una soluzione alcoolica di acetato di potassio sopra una soluzione ugualmente alcoolica di ossalato acido di titanio addizionato di  $H_2O_2$ . L'ossalato acido di titanio fu preparato facendo digerire verso  $100^\circ$  l'idrato titanico Merck con acido ossalico nel rapporto  $TiO_4H_4 : 2C_2H_2O_4$ , quale si ha nei comuni titanossalati. Anche dopo un riscaldamento assai prolungato, solo  $\frac{2}{3}$  circa dell'idrato titanico era andato in soluzione, sicchè questa doveva contenere un eccesso di acido ossalico; di esso una parte fu separata allo stato cristallizzato concentrando per evaporazione su  $H_2SO_4$  il liquido addizionato di  $H_2O_2$  ed estraendo poi il siroppo rosso bruno così ottenuto con poco alcool freddo. In questo siroppo, fortemente colorato, che svolge lentamente bolle di gas, e che lasciato in essiccatore si solidifica in una massa amorfa, è contenuto evidentemente un acido pertitanossalico, che non è stato per ora sottoposto a indagini più approfondite. Insieme con esso si scioglie nell'alcool una parte dell'acido ossalico, che potrebbe poi dar luogo a un precipitato di ossalato potassico, ma fu osservato che, se si tratta frazionatamente il liquido alcoolico così ottenuto colla soluzione alcoolica di acetato potassico (che, come sale di acido debole, viene decomposto con tutta facilità) si precipita dapprima un sale fortemente colorato in giallo, e solo sull'ultimo, quando il liquido è quasi del tutto scolorato, comincia a formarsi un precipitato bianco di ossalato potassico.

Interrompendo quindi la precipitazione quando il liquido è ancora fortemente colorato, si può logicamente supporre di giungere così a un prodotto puro. Ottenni così una polvere gialla, assai voluminosa, che fu lavata, come il sale sodico, con alcool e poi con etere, e che mostra in grado anche maggiore di quello una straordinaria facilità ad andare in deliquescenza al contatto dell'aria, quando essa è ancora umida di alcool, mentre dopo essere stata nell'essiccatore, pur mantenendosi igroscopica, diventa almeno maneggiabile. Una porzione, ad es., di 0,19 gr., lasciata in crogiolo scoperchiato per sette minuti, crebbe in peso di 2 mmgr. Abbandonato per qualche ora all'aria va

(1) Per altro nella preparazione dei persali, quasi tutti straordinariamente solubili, l'uso dell'alcool è quasi indispensabile, come lo mostrano gli studi di Melikoff e Pissarjewski, del Fairley, etc.

in deliquescenza anche questo sale. Nelle sue proprietà generali somiglia assai al sale di sodio, e fra altro nella capacità di decomorsi lentamente senza deflagrazione. Esso ha fornito i dati analitici seguenti:

Gr. 0,1959 lasciano 0,1084 residuo fisso.

Gr. 0,2651 digeriti con HCl e KI consumano iodometricamente 7,27 cc. iposolfito  $\frac{N}{5}$ , e l'ossalato di calcio precipitazione consuma 24,47  $KMnO_4 \frac{N}{10}$ .

Gr. 0,2178, di cui non potè terminarsi l'iodometria perchè si acidulò con solo  $C_2H_2O_2$ , la cui azione si dimostrò insufficiente, diedero poi tanto ossalato calcico da consumare 20,50 di  $KMnO_4$ .

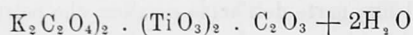
Gr. 0,3818 consumano 60,12  $KMnO_4$ ; e gr. 0,4811, dopo ridotti con  $SO_2$ , ne consumano 46,03.

Gr. 0,3950 ridotti con  $SO_2$  e precipitati con  $NH_3$  danno 0,1018  $TiO_2$  e 0,2121  $K_2SO_4$ .

Si ha così il seguente confronto fra le percentuali trovate e le calcolate:

	Calcolato	Trovato				
		I	II	III	IV	V
K	24,90	—	—	—	—	24,11
$TiO_2$	25,49	—	—	—	—	25,77
$C_2O_4$	41,98	41,31	41,40	—	42,10	—
O attivo	5,08	4,39	—	4,99	—	—

I valori calcolati si riferiscono alla formula



e la concordanza è qui, come si vede, abbastanza soddisfacente.

Risulterebbe così confermata la formula già stabilita pel sale di sodio; e una nuova conferma si ha dallo studio, ancora incompleto, del sale di bario.

Se la soluzione di titanossalato sodico, contenente i tre componenti nel rapporto  $TiO_2 : 2H_2C_2O_4 : 2Na$ , viene addizionata con  $H_2O_2$  nel rapporto  $TiO_2 : H_2O_2$  e poi trattata con difetto di  $BaCl_2$ , non si ha che un precipitato fugace solubile nell'eccesso di persale; ma esso diviene assai maggiore se si aggiunge alla soluzione acetato ammonico. La sostanza fioccosa, pesante, facilmente lavabile che si ha a questo modo fu precipitata frazionatamente in cinque porzioni, pressochè uguali, fino a cessazione completa della precipitazione. Si ebbero così vari preparati tutti colorati in giallo, e poco o punto differenti fra loro, tranne l'ultimo, che aveva un aspetto più polverulento e non fu esaminato.

Effettuandosi a questo modo la precipitazione di un persale allo stato insolubile, si potrebbe supporre di ottenere a questo modo più facilmente un composto puro e definito, mentre d'altra parte, se vi fosse la possibilità della

precipitazione di più composti diversi, questi dovrebbero venire a separarsi mediante il frazionamento eseguito. Vedremo come la realtà abbia risposto a queste previsioni.

Furono analizzate, al solito, completamente, le prime tre frazioni, coi risultati seguenti.

*I<sup>a</sup> frazione (stata in essiccatore).*

Gr. 0,4294 digeriti con KI + HCl. consumano iodometricamente 8,35 cc. iposolfito  $\frac{N}{5}$ , e danno 0,2890 di BaSO<sub>4</sub>; il residuo ossalico non potè dosarsi.

Gr. 0,3383 consumano in tutto 37,67 KMnO<sub>4</sub>  $\frac{N}{10}$ , danno 0,2222 BaSO<sub>4</sub> e, per precipitazione delle acque madri con acetato ammonico, 0,0557 TiO<sub>2</sub>.  
Ciò fornisce le percentuali seguenti:

Ba = 39,61; 38,66; O attivo = 3,04; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 33,61; TiO<sub>2</sub> = 16,44.

*II<sup>a</sup> frazione (asciugata all'aria).*

Gr. 0,3160 iodometricamente consumano 5,71 di iposolfito.

Gr. 0,2201 consumano in tutto 23,36 KMnO<sub>4</sub>; e gr. 0,2736, dopo ridotti con SO<sub>2</sub> in soluzione solforica, consumano 18,66 KMnO<sub>4</sub>.

Gr. 0,2763 sciolti in HCl danno 0,1624 BaSO<sub>4</sub>, e le acque madri tirate a secco danno 0,0418 TiO<sub>2</sub>.

Se ne calcolano le percentuali:

O attivo = 2,89; 3,04; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 30,02; Ba = 34,60; TiO<sub>2</sub> = 15,13.

*III<sup>a</sup> frazione (asciugata all'aria).*

Gr. 0,2913 consumano iodometricamente 5,32 iposolfito, danno 0,1748 BaSO<sub>4</sub>, e tanto ossalato di calcio da consumare 19,44 KMnO<sub>4</sub>  $\frac{N}{10}$ .

Gr. 0,3774 danno 0,2240 BaSO<sub>4</sub> e 0,0547 TiO<sub>2</sub>.

A questo corrispondono le percentuali:

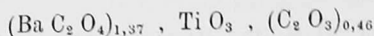
O attivo = 2,92; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 29,36; Ba = 35,32; 34,93; TiO<sub>2</sub> = 14,50.

Se da questi numeri risaliamo ai rapporti atomici tra i vari componenti, riferiti a una molecola di TiO<sub>2</sub>, arriviamo alla tabella seguente:

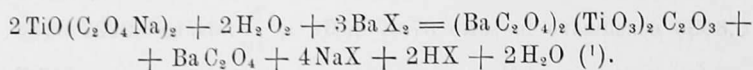
	I	II	III	media
TiO <sub>2</sub>	1	1	1	1
O attivo	0,925	0,983	1,01	0,969
Ba	1,38	1,33	1,41	1,37
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,855	1,805	1,845	1,835



Supponendo che tutto il bario sia combinato col residuo ossalico, otteniamo per la composizione media del sale la espressione:



Evidentemente, non può trattarsi di un composto unico, mentre d'altra parte la concordanza dei risultati fa escludere la possibilità di un notevole errore sperimentale. La sola interpretazione logica che si può dare è che si tratti di una miscela di ossalato baritico con un sale complesso  $(\text{Ba C}_2\text{O}_4)_2 (\text{Ti O}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_3$  (analogo ai sali potassico e sodico), miscela che si formerebbe dalla reazione fra titanossalato sodico, acqua ossigenata, e sale di bario a questo modo:



La composizione del precipitato si avvicina infatti assai a quella voluta dalla precedente equazione, cioè  $(\text{Ba C}_2\text{O}_4)_{1,5} , \text{Ti O}_3 , (\text{C}_2\text{O}_3)_{0,5}$  (il difetto di ossalato baritico è verosimilmente dovuto all'azione dissolvante dell'acido acetico che viene a liberarsi) e a questo modo si spiega come tutte le varie frazioni esaminate abbiano una composizione praticamente costante, e come per ottenerci precipitato sia necessaria la presenza di un anione debole come l'acetico, che dà un acido assai poco jonizzato.

Naturalmente, con questo non intendo aver posto fuori di dubbio la costituzione del sale di bario, di cui si ripeterà la preparazione in condizioni diverse e migliori; mi contento solo di aver dimostrato che già i primi risultati ottenuti possono assai semplicemente interpretarsi attribuendo al sale in questione la stessa formula trovata nei corrispondenti derivati sodico e potassico.

Come ho sopra accennato, anche con aggiunta di cloruro calcico al titanossalato sodico aggiunto di  $\text{H}_2\text{O}_2$  si ha, in soluzione di acetato ammonico, un precipitato giallo, che è stato pure preparato in tre frazioni, e completamente analizzato. I risultati, sebbene non abbastanza buoni per essere pubblicati, concordano però coi precedenti nel senso di mostrare che ad ogni molecola di  $\text{Ti O}_2$  corrisponde un atomo di ossigeno attivo e che vi è solo

(1) Questa equazione esprime soprattutto la relazione quantitativa fra le sostanze che entrano in reazione, e i prodotti che se ne ottengono, senza volere rappresentare il meccanismo vero della reazione; contro quest'ultima interpretazione potrebbe infatti obiettarsi che probabilmente già nella soluzione il titanossalato sodico è tutto scisso nel persale  $(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2 (\text{Ti O}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_3$  e in acido ossalico, sebbene veramente non sempre ciò che si precipita, per alterazione del solvente, da una data soluzione, debba aver preesistito, nelle stesse proporzioni, nella soluzione iniziale, e anzi nel caso attuale da vari indizi possa arguirsi che debbono esistere altri ossalati complessi del  $\text{Ti O}_3$  oltre quelli isolati. È una questione che potrà risolversi solo coll'applicazione dei metodi chimico-fisici.

un piccolo eccesso di residuo ossalico oltre quello equivalente al calcio presente.

Trattando il titanossalato sodico  $+ H_2O_2$  con acetato di piombo si può ottenere allo stesso modo un precipitato giallo, contenente piombo, titanio, acido ossalico e ossigeno attivo, ma dato i risultati ottenuti coi sali di bario e calcio, e considerando inoltre la tendenza che ha il piombo a dare sali basici, non si è ritenuto per ora conveniente farne l'analisi.

In una Nota successiva si esporranno alcune considerazioni generali sui composti sopra descritti.

**Chimica.** — *Costituzione dell'acido fluoridrico* <sup>(1)</sup>. Nota di G. PELLINI e L. PEGORARO presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'acido fluoridrico nel suo comportamento chimico e fisico si differenzia in modo evidente dagli altri tre acidi alogenici. Particolarmente interessante è la capacità dell'acido fluoridrico di formare coi metalli alcalini i cosiddetti fluoridrati, ragione per cui noi possiamo essere indotti a ritenere che esso possieda una costituzione differente dagli altri acidi alogenici —  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$  — e si comporti come un acido bibasico  $H_2Fl_2$  formando sali acidi del tipo  $M'HF l_2$  e sali neutri del tipo  $M'_2Fl_2$ .

Numerose sono state le ricerche per stabilire se il suo peso molecolare debba essere uguale a 20 oppure a 40 e si debba perciò scrivere  $HFl$  oppure  $H_2Fl_2$ .

Le determinazioni di densità di vapore eseguite dal Gore <sup>(2)</sup> alla temperatura di  $100^\circ$  e da Thorpe e Hambly al di sopra di  $88^\circ$  <sup>(3)</sup> conducono ad un valore corrispondente alla formola semplice  $HFl$ , mentre che quelle eseguite dal Mallet <sup>(4)</sup> alla temperatura di  $25^\circ$ , conducono alla formola raddoppiata  $H_2Fl_2$ .

Nel comportamento termochimico l'acido fluoridrico si diversifica notevolmente dagli acidi cloridrico, bromidrico e iodidrico. Dalle misure di Thomsen <sup>(5)</sup> risulta che il calore di neutralizzazione dell'acido fluoridrico è più grande che quello degli altri tre acidi (circa 18-19 % in più) e più elevato del 4 % di quello dell'acido solforico: inoltre per azione dell'acido fluoridrico sul fluoruro sodico si avverte uno sviluppo considerevole di calore, mentre che gli altri acidi alogenici agendo sui corrispondenti sali sodici

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

(2) *Philosophical Magazine*, 1869 e seg.

(3) *Journ. Chem. Soc.*, 55, 103.

(4) *Amer. Chem. Journ.*, 3, 189 (1881).

(5) *Therm. Untersuch.*, 1, 158; *Guntz, Ann. chim. phys.*, 3, 5 (1884).