

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Sul ramo compreso fra le concentrazioni 1-13 si separa una soluzione solida abbastanza concentrata di piperidina in cicloesano, come venne dimostrato dalla analisi della fase solida; sul ramo tra le concentrazioni 14-16 spettante alla piperidina, non facemmo ancora misure, perchè finora questa sostanza non venne ancora usata come solvente crioscopico e quindi non se ne conosce la costante di abbassamento molecolare. Però constatammo già in queste ricerche che il modo di comportarsi della piperidina nel congelare si presta a misure esatte, poichè, sebbene essa presenti un sopraraffreddamento notevole, tuttavia, appena interviene un germe, si rapprende in massa cristallina bianca, ed il termometro sale con rapidità, segnando nettamente il punto di solidificazione.

In questo modo abbiamo potuto stabilire, che il punto di solidificazione della piperidina da noi usata era -13° , mentre finora i trattati indicavano -17° .

Il comportamento della piperidina nel gelare, invita a studiarne le proprietà come solvente crioscopico.

Chimica. — *Soluzioni di metalli allo stato colloidale ottenute per azione dell'acqua distillata bollente.* Nota II di MARGHERITA TRAUBE MENGARINI e di A. SCALA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Nell'ultima Nota pubblicata sullo stesso argomento ⁽¹⁾ dimostrammo che l'argento metallico ed il platino passavano in soluzione allo stato colloidale, nell'acqua distillata bollente.

In questa Nota riferiamo i risultati di alcune determinazioni quantitative, che confermano e chiariscono ciò che è stato esposto nella prima Nota.

Argento. — In una capsula di argento puro, di 10 cm. di diametro, con fondo piano e contenente trucioli d'argento per un centimetro circa di spessore, sono stati messi 200 cmc. di acqua distillata della maggior purezza possibile e si son fatti bollire sotto apposito imbuto fino a ridurli a 50 cmc. circa. L'acqua residua si faceva freddare nella stessa capsula di argento e si passava dipoi in una capsula di porcellana, che si teneva sotto campana di cristallo.

Questa operazione è stata ripetuta più o meno volte collo scopo di ottenere soluzioni di diversa concentrazione.

Finalmente i liquidi parziali, raccolti nella capsula di porcellana si facevano nuovamente concentrare nella capsula d'argento fino ad ottenere un volume di 50 o 75 cmc. circa.

⁽¹⁾ Rendic. Accad. Lincei, 1909.

L'argento nella soluzione è stato determinato, trattandone un certo volume di questa con alcune gocce di acido nitrico concentrato, riscaldando in bagno-maria per accelerare e completare la trasformazione dell'argento in nitrato e titolando con soluzione $\frac{N}{100}$ di solfocianato d'ammonio, servendo da indicatore l'allume di ferro.

Sono stati ottenuti i risultati che raccogliamo nella seguente tabella ove, per confronto, abbiamo messo anche una determinazione fatta in un preparato commerciale, ottenuto col metodo Bredig.

SOLUZIONE	N.° delle soluzioni parziali	Volume totale di acqua passata nella capsula — Cmc.	Volume della soluzione presa per la determinazione — Cmc.	Argento in 100 cmc. — Gr.
1 ^a	4	800	50	0,00108
2 ^a	5	1000	20	0,00243
3 ^a	6	1200	20	0,00356
4 ^a	10	2000	20	0,0162
Commerciale .	—	—	5	0,0140

Platino. — In una capsula di platino iridata, di 15 cm. di diametro, si facevano bollire 500 cmc. di acqua distillata sotto imbuto speciale, per evitare la caduta del pulviscolo od altro, e si facevano ridurre a 40 o 50 cmc. Questi si passavano in altra capsula di platino più piccola, ove si facevano ancora concentrare in bagnomaria, coperta pure da imbuto, ad una temperatura tra i 60° e 70°. Cotesta operazione è stata ripetuta 40 volte nello spazio di 15 giorni, ottenendo finalmente 60 cmc. di liquido, che era leggermente colorato in verdastro e che, osservato all'ultramicroscopio, ha mostrato tutte le caratteristiche di una soluzione colloidale piuttosto concentrata. Però, il colorito verdastro della soluzione e la proprietà di annerirsi con acido solfidrico ci han fatto giustamente sospettare che il metallo in soluzione colloidale fosse, in massima parte, rame, ed in minima parte platino.

Perciò 20 cmc. del liquido sono stati attaccati con acqua regia per trasformare i metalli in cloruri: il liquido acido è stato evaporato completamente ed il residuo è stato ripreso con poca acqua distillata alla quale era stata aggiunta qualche goccia di ammoniacca ed un po' di cloruro di ammonio. Questa soluzione è stata evaporata fino a secco in bagnomaria tra 40° e 50°, ed il residuo, che doveva contenere cloroplatinato di ammonio, nel caso che platino si fosse trovato nella soluzione, è stato cautamente riscaldato quasi al rosso, per decomporre il cloroplatino ed ottenere il platino metallico. Il residuo è stato poi trattato a caldo con acido nitrico puro diluito a metà con

acqua distillata, tante volte da esser certi che il rame fosse tutto passato nella soluzione, che volta a volta si filtrava per piccolofiltro di carta. Tanto nella capsula quanto nel filtro era visibile una esigua polvere nera, che trattata con acqua regia si sciolse, e la soluzione evaporata dette un piccolo residuo di colore giallo deciso. La soluzione di questo in poca acqua, non dava affatto la reazione del rame e trattata con qualche goccia di ammoniaca e con poco cloruro d'ammonio fu evaporata in bagnomaria a temperatura fra 40° e 50°. Il residuo colorato in giallo, fu lavato con alcool 80 % moltissime volte, ed i lavaggi filtrati per carta: il residuo passato sul filtro fu sciolto in acqua bollente e la soluzione evaporata fin presso ad 1 cmc. Il liquido così concentrato e colorato in giallo fu passato su di un vetrino portaoggetti ove fu fatto evaporare interamente a temperatura ordinaria. Osservato al microscopio ha mostrato ammassi cristallini gialli con forme però poco decise, ma che certamente dovevano appartenere al cloroplatinato di ammonio.

Nella soluzione nitrica è stato determinato il rame facendola evaporare in crogiuolo di porcellana, pesato, ed il residuo trasformato in ossido riscaldando quasi al rosso. È stato trovato:

Ossido di rame	gr.	0.0125	%
Rame	"	0.00996	"

Perciò si può affermare che il platino di cui è formata la capsula contiene rame e che questo era grandissima parte nella soluzione colloidale. Contuttociò, per meglio accertare che il platino passa in soluzione, abbiamo voluto ripetere la prova usando una capsula di platino di 8 cm. di diametro e non contenente rame.

Abbiamo cioè fatto bollire, nel modo detto di sopra, 4 litri di acqua distillata divisi in 40 porzioni e la soluzione concentrata l'abbiamo trattata con acqua regia per trasformare il platino in cloruro. Questo poi è stato trasformato in cloroplatinato d'ammonio, operando, per il resto, come è stato detto di sopra.

Al microscopio chiarissimi apparivano i cristalli ottaedrici di cloroplatinato d'ammonio, colorati nettamente in giallo.

Non vi ha dubbio adunque che il platino passi in soluzione nell'acqua allo stato colloidale, come fanno l'argento ed il rame; però con facilità molto minore dei due ultimi metalli, e forse di altri ancora, per cui è penoso ottenerne una quantità da potersi pesare senza grandi errori.

La stessa difficoltà di soluzione, del resto, si deve incontrare col metodo elettrico, perchè abbiamo avuto occasione di esaminare una soluzione di platino colloidale del commercio e vi abbiamo constatato il rame con sicurezza, senza potervi constatare il platino, che, in ogni modo, non possiamo escludere, data la piccola quantità di liquido a nostra disposizione.

L'acqua distillata dunque, ha un potere solvente non disprezzabile per i metalli, probabilmente per tutte le sostanze colle quali essa viene in contatto:

per la qual cosa non destano affatto meraviglia gli insuccessi ai quali siamo andati incontro all'inizio delle nostre esperienze, quando tentammo di ottenere soluzioni colloidali d'argento, usando recipienti di vetro o di quarzo. Difatti, una prima volta, riempimmo di trucioli di argento puro un tubo di vetro comune di 20 mm. di diametro, nel fondo del quale era saldato un altro tubo di vetro più sottile, e lo congiungemmo, per la parte superiore, con un refrigerante verticale e per la parte inferiore, con un matraccio di vetro di Jena, ove era stata messa dell'acqua distillata pura. Fu riscaldato il matraccio direttamente così da far bollire l'acqua dolcemente e da far investire dal vapore i trucioli di argento, i quali avrebbero ceduto all'acqua continuamente una porzione del metallo, che poi si sarebbe raccolto e concentrato nel matraccio sottostante. Ed in realtà, dopo alcune ore da che l'apparecchio era in funzione, constatammo l'argento nella soluzione, il quale poi, in seguito andò diminuendo fino a scomparire del tutto. La soluzione invece si era andata arricchendo di silicati solubili; per cui, trattata con acido cloridrico, lasciava separare una quantità considerevole di silice gelatinosa.

Una seconda volta, facemmo bollire acqua distillata a più riprese in una capsula di platino quasi piena di trucioli di argento e le acque parziali le facevamo concentrare in bagnomaria in capsula di quarzo. Sulle prime constatammo argento nella soluzione concentrata, il quale poi successivamente andò diminuendo fino a scomparire del tutto. Abbiamo supposto che l'argento si sia combinato colla silice, formando un silicato solubile; perchè, acidificando con acido nitrico i liquidi ottenuti nei recipienti stessi ove l'argento era scomparso, e riscaldando, non è stato possibile di riottenere traccia di argento in soluzione.

Tuttociò ci conduce anche alla constatazione della impossibilità forse assoluta di ottenere acqua distillata veramente pura, coi modi e coi mezzi usati fino ad ora. E ci permette anche di dubitare che la piccola conducibilità trovata da Kohlrausch sia dovuta, come egli dice, alla dissociazione dell'acqua nell'acqua, e non alle impurità in soluzione vera o colloidale. I colloidi, difatti, pare, in realtà che conducano come gli elettroliti e ciò risulta da osservazioni, ancora contestate, di alcuni sperimentatori, oltrechè da quelle che qui sotto esponiamo. Abbiamo fatto bollire, cioè, 200 cmc. di acqua distillata in tre capsule di materia diversa: porcellana, platino ed argento esenti di rame, fino a ridurli al volume di 100 cmc. usando tutte le precauzioni per evitare caduta di pulviscolo nell'acqua e per mantenere sempre identiche le condizioni sperimentali. Dell'acqua così concentrata abbiamo determinata la conducibilità ed abbiamo ottenuto i risultati seguenti:

Acqua distillata	×	0,00000518
Capsula di platino	»	0,00001640
Capsula d'argento	»	0,00003630
Capsula di porcellana	»	0,00004180

I quali dimostrano chiaramente che la materia di cui è formata la capsula è variamente solubile nell'acqua e che la conducibilità, per i metalli almeno, sia dovuta ai colloidi. Poichè, rimanendo identiche le condizioni sperimentali, le cause disturbatrici dovevano rimanere identiche, o presso a poco, ed identiche dovevano rimanere le conducibilità, tenuto conto naturalmente dell'aumento di concentrazione degli elettroliti esistenti nell'acqua distillata allorchè da un volume si riduce per evaporazione a metà. Invece, la conducibilità va crescendo dal platino alla porcellana; ovvero dal metallo, che abbiamo visto meno solubile, allo smalto, che certo deve essere più solubile dei metalli, passando per l'argento già discretamente solubile. Ma su questa importante proprietà dei colloidi avremo occasione di tornare con altra Nota.

Ora dobbiamo accennare all'azione dell'acqua distillata e delle acque potabili sul piombo metallico, per mettere in evidenza un fatto che non si può spiegare colle supposizioni dominanti ed accettate.

È noto che immergendo nell'acqua distillata una lamina di piombo tersa si ha soluzione quasi immediata del metallo, e l'acqua diviene dapprima opalescente poi torbida e finalmente lascia depositare una materia bianca cristallina che cresce e diviene considerevole dopo 24 o 48 ore. Al contrario, se si immerge una lamina di piombo tersa in un'acqua potabile, che contenga carbonati terrosi, non si ha affatto soluzione di piombo, per quanto tempo passi dopo la immersione. Ciò si spiega supponendo che i carbonati acidi delle terre contraggano una combinazione insolubile col piombo, probabilmente un carbonato doppio delle terre e di piombo, il quale depositandosi sulla lamina, anche in velo sottilissimo, la protegge da ogni attacco ulteriore. E questa supposizione è confortata dal fatto che le sostanze protettive si esauriscono per immersione progressiva e continuata di lamine di piombo nella stessa acqua, arrivando in definitiva alla soluzione del piombo.

Abbiamo voluto accertare se in realtà tutte le acque, che non sciogliono il piombo, lasciano esaurire la loro proprietà protettiva nel modo detto dianzi, ed abbiamo scelto l'acqua della Mangiatorella, pochissimo mineralizzata e presumibilmente povera di sostanze protettive ⁽¹⁾.

Abbiamo versato in un bicchiere 100 cmc. di acqua e vi abbiamo immerso una lamina di piombo di 2 cm. di larghezza e per 6 cm. di lunghezza. Dopo 24 ore, l'acqua era limpidissima e non conteneva affatto piombo in soluzione. Allora la lamina è stata detersa con carta vetrata dalla supposta patina protettiva, formatasi alla superficie, e nuovamente immersa nella stessa acqua, ove è stata lasciata per 24 ore ancora. Piombo non si è affatto disciolto e perciò questa operazione è stata continuata per 6 giorni, ma sempre collo stesso risultato. Solo nella parte emersa della lamina, per un millimetro sopra la superficie dell'acqua, è stata notata una linea biancastra

(¹) L'acqua della Mangiatorella ha la seguente composizione (Gautier-Napoli):

dovuta evidentemente all'azione contemporanea del vapore d'acqua e dell'acido carbonico dell'aria e quindi alla formazione di carbonato di piombo insolubile.

Ora, se l'indifferenza dell'acqua della Mangiatorella sul piombo fosse unicamente dovuta all'azione di certi pochi elettroliti presenti, che vanno mano mano eliminandosi, era da prevedere che il piombo si sarebbe finalmente disciolto dopo la immersione di una superficie inferiore certo a 144 cm². Per la qual cosa dobbiamo ammettere che ad impedire la soluzione del piombo nelle acque potabili concorrono altri fattori ed altre circostanze ancora completamente ignote, che meritano di essere accuratamente studiate.

	In un litro		In un litro
Silice	gr. 0,020160	Bicarbonato di Na	gr. 0,005989
Solfato di Ba	" 0,000288	Bicarbonato di Fe	" 0,000448
Solfato di Ca	" 0,007879	Bicarbonato di Al	" 0,000622
Cloruro di Ca	" 0,003652	Anidride carbonica sciolta	" 0,003730
Cloruro di K	" 0,008972	Ossigeno	" 0,008900
Cloruro di Na	" 0,016683	Azoto	" 0,016188
Bicarbonato di Ca	" 0,003240		
Bicarbonato di Mg	" 0,005948	Residuo a 180°	gr. 0,69400

Mineralogia.— Appunti di mineralogia sarda. Forme nuove o rare nella fosgenite di Monteponi. Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Debbo alla grande cortesia dell'ing. Erminio Ferraris una bella raccolta di campioni di fosgenite di Monteponi, che al presente trovasi depositata in questo Museo Mineralogico di Firenze.

Dopo gli esaurienti lavori di V. Goldschmidt⁽¹⁾ sulla fosgenite di Monteponi sembrava poco probabile che l'esame di questi nuovi campioni potesse offrire qualche novità: d'altra parte la grande esperienza, anche strettamente scientifica, dell'ing. Ferraris intorno ai giacimenti di Monteponi e il fatto di aver egli scelto, dietro mia preghiera, quei cristalli, ormai purtroppo assai rari, che presentano altre facce distinte oltre quelle della zona prismatica e della base, mi fecero accingere ad una accurata ispezione di essi in seguito alla quale posso comunicare qualche, benchè modesta, nuova conoscenza intorno alla forma cristallina di questo interessante minerale.

(1) Goldschmidt V., *Phosgenit von Monteponi*. Zeitschrift für Krystallographie, XXI, 1893, (321-328); Idem, *Phosgenit von Monteponi*. 2 Mittheilung., ibidem, XXIII, 1894, (139-148); Idem, *Ueber Krumme Flächen (Uebergangsfächen)*. Mit. Beobachtungen am *Phosgenit*, ibidem, XXVI, 1896, (1-15).