

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

ghezza d'onda una lamina potrà considerarsi come sensibilmente di un quarto d'onda o di mezz'onda, se non lo è esattamente per nessuna delle quattro sorgenti colorate.

• Con questi metodi ho potuto costruire un buon numero di lamine, che sono esattamente quarto d'onda o mezz'onda relativamente alle quattro luci adottate, o sensibilmente tali per particolari radiazioni spettrali. Tali lamine permettono di dare maggior precisione dell'ordinario a quelle esperienze ottiche nelle quali debbono intervenire raggi di determinata polarizzazione ellittica •.

Chimica. — *Ancora dei fluossilali di molibdeno* ⁽¹⁾ e sulla non esistenza del fluoruro ramoso. Nota del Corrispondente FRANCESCO MAURO.

Fluossilmolibdato e fluossipomolibdato di rame.

• Il rame nei fluosali e fluossilali entra in combinazione sotto la forma di Cu X_2 ; non si conoscono finora con certezza, per quel ch'io sappia, composti fluorurati in cui esso entra sotto la forma Cu X . Finora si sa che il rame può dare sali fluorurati normali con 4 o 6 molecole di acqua di cristallizzazione; quelli con 4 molecole si presentano in cristalli monoclini e sono tutti isomorfi fra di loro.

• Allo scopo di allargare le nostre conoscenze sul comportamento chimico del molibdeno non solo, ma anche per far sempre più apparire quel tale parallelismo che regna, com'è stato da me dimostrato nella prima Memoria ⁽²⁾ tra i fluossilmolibdati ed i fluossipomolibdati, ho creduto utile preparare i due composti analoghi di rame, che descrivo in questa pubblicazione.

Fluossilmolibdato di rame $\text{Mo O}_2 \text{Fl}_2, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$.

• Delafontaine, che si occupò prima di me dei fluossilmolibdati, fa cenno nella sua Memoria ⁽³⁾ del fluossilmolibdato di rame, senza descriverlo nè analizzarlo onde dedurne la formola chimica.

• Preparai questo fluossilale sciogliendo nell'acido fluoridrico una molecola di anidride molibdica ed una di ossido di rame: la soluzione, filtrata e concentrata a dolce calore, veniva abbandonata a sè in un disseccatore di

(1) Vedi la Memoria I inserita negli Atti della R. Accad. dei Lincei. Memorie della Cl. di scienze fis., mat. e nat., vol. V, 1889, pag. 398-409.

(2) Loco citato.

(3) Arch. des sciences physiques et naturelles de Genève T. XXX. 1867.

piombo ad acido solforico. Dopo qualche giorno si depositavano cristalli di color turchino, i quali potevansi avere più puri e meglio conformati con successive cristallizzazioni fatte sciogliendoli nell'acido fluoridrico diluito.

• Il fluossimolibdato di rame si presenta in cristalli in forma di tavolette esagonali, spesse volte allungate secondo due lati paralleli. Essi hanno un colore turchino simile a quello del solfato di rame e sono trasparenti. Lo studio cristallografico di questa sostanza fu fatto dal prof. Eugenio Scacchi ed i risultati da lui ottenuti sono i seguenti (1):

• Sistema cristallino: Monoclinio; $a:b:c = 1,4828:1:1,0987$, $\beta = 85^{\circ}9'$.

• Forme osservate: (010), (001), (120), (111), (211), (21 $\bar{1}$). Angoli principali, • $010:111 = 49^{\circ}46'$; $010:211 = 59^{\circ}14'$; $010:120 = 18^{\circ}26'$; $010:21\bar{1} = 57^{\circ}28'$; • $001:111 = 50^{\circ}50\frac{1}{2}'$; $001:211 = 58^{\circ}40'$; $001:2\bar{1}1 = 64^{\circ}36\frac{1}{2}'$; $211:21\bar{1} = 61^{\circ}13'$; • $21\bar{1}:2\bar{1}\bar{1} = 65^{\circ}2'$; $111:21\bar{1} = 66^{\circ}48'$; $111:120 = 39^{\circ}47'$; $211:1\bar{1}1 = 72^{\circ}55'$; • $211:21\bar{1} = 56^{\circ}51'$; $120:21\bar{1} = 43^{\circ}16'$.

• Questi cristalli lasciati all'aria secca non si alterano affatto, invece all'aria libera, assorbendo il vapore acquoso, si trasformano in una sostanza pastosa, la quale coll'andare del tempo si dissecca e si ha infine una polvere amorfa di color celeste. Le soluzioni acquose di questo composto si comportano come quelle degli altri fluossisali e fluosali; ossia riscaldate e concentrate danno sviluppo di acido fluoridrico per sostituzione di ossigeno a fluoro. Io son sicuro che con questo mezzo si otterranno nuovi composti, alcuni già conosciuti, che possiamo immaginare costituiti da anidridi acide e fluoruri metallici.

• Riscaldandolo alla temperatura di 115° si ha perdita di peso e cambiamento di colore, prendendo esso un color verde chiaro. Col riscaldamento alla temperatura di 130° comincia a svilupparsi acido fluoridrico.

• Per stabilire la composizione chimica di questo sale determinai il molibdeno come MoO_3 , dopo averne separato e determinato il rame per via elettrolitica. Determinai il fluoro col metodo di Penfield (Chemical News XXXIX, 179) alquanto modificato da me (2). L'acqua fu determinata col metodo descritto nella prima Memoria a pag. 404, scaldando cioè la sostanza con carbonato di sodio perfettamente secco in corrente di aria secca, e raccogliendo i vapori in tubi ad U ripieni di pomice solforica. Determinai anche complessivamente il rame ed il molibdeno calcinando il fluossimolibdato di rame lentamente ed a dolce calore.

• Ecco i risultati che si ottennero.

(1) Vedi: Atti della R. Accad. delle scienze fis. e mat. di Napoli. Memorie, vol. IV, serie 2^a, n. 4, 1890.

(2) Vedi: Atti della R. Accad. dei Lincei. Memorie della Classe di sc. fis. mat. e nat., vol. IV, 1888, pag. 481.

Rame e Molibdeno.

- I. gr. 0,4576 di sostanza diedero con la corrente elettrica gr. 0,0846 di rame e gr. 0,1908 di MoO_3 .
 II. gr. 0,7112 di sostanza diedero gr. 0,1352 di rame e gr. 0,3078 di MoO_3 .

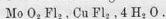
Fluoro.

- III. Sostanza gr. 0,3440; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata 13,4 cm^3 .
 IV. Sostanza gr. 0,5822; ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata 21,5 cm^3 .

Acqua.

- V. Sostanza gr. 0,3130; acqua ottenuta gr. 0,0718.
 Cu Mo O_4 .
 VI. Sostanza gr. 0,6306; diedero gr. 0,4140, dopo la calcinazione, di residuo (Cu Mo O_4).

• Da questi risultati si calcola la seguente formola:



	Calcolato	Trovato					
		I	II	III	IV	V	VI
Mo — 96	— 28,29	— 27,50	— 28,86	— 28,22	— 28,29
20 — 32	— 9,43
4Fl — 76	— 22,40	— 22,20	— 21,05	— 21,63
Cu — 63,3	— 18,66	— 18,49	— 19,01	— 18,61	— 18,70
4H ₂ O — 72	— 21,22	— 22,94	— 22,94



Fluossipomolibdato di rame $\text{Mo O Fl}_2, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$.

• Per ottenere questo composto feci agire a caldo in un'atmosfera di anidride carbonica l'ossido ramoso sopra una soluzione di triossido di molibdeno sciolto nell'acido fluoridrico, la quale veniva prima ridotta con una corrente elettrica, adoperando lo stesso metodo con cui preparai i fluossipomolibdati di potassio ed ammonico (Memoria I, pag. 400). Se ne libera rame metallico. La soluzione filtrata si lasciava a sè in un disseccatore di piombo ad acido solforico ed in un'atmosfera d'anidride carbonica: dopo un certo tempo si depositavano cristalli rossi con splendore metallico, in forma apparentemente ottaedrica, appartenenti ad una nuova sostanza che verrà da me studiata in seguito. Nello stesso tempo si formavano cristalli di color celeste rassomiglianti a quelli di fluossimolibdato di rame, e che si distinguono da questo sale perchè essi hanno un potere riducente come tutti i fluossipomolibdati. Usai in questa preparazione l'ossido ramoso e non l'ossido ramico perchè volevo ottenere anche

il fluossipomolibdato ramoso, il quale in queste condizioni non si forma perchè l'acido fluoridrico, agendo sull'ossido ramoso, dà fluoruro ramico e rame, e non fluoruro ramoso, come si ritiene dai chimici, in base a quello che afferma Berzelius, e questo verrà svolto in seguito. Perciò è più facile preparare il fluossipomolibdato di rame aggiungendo ossido ramico o fluoruro ramico alla soluzione di anidride molibdica sciolta nell'acido fluoridrico e ridotta prima colla corrente elettrica.

• Il prof. E. Scacchi esaminò i cristalli di fluossipomolibdato di rame ed ottenne i seguenti risultati (1);

• Sistema cristallino: Monoclinio; $a:b:c = 1,4745:1:1,0929$, $\beta = 85^\circ 43'$.
 • Forme osservate: (010), (001), (120), (111), (211), (21 $\bar{1}$). Angoli principali,
 • $010:111 = 49^\circ 46'$; $010:211 = 59^\circ 29'$; $010:120 = 18^\circ 47'$; $010:21\bar{1} = 57^\circ 43'$;
 • $001:211 = 64^\circ 10'$; $211:21\bar{1} = 61^\circ 2'$; $21\bar{1}:21\bar{1} = 64^\circ 34'$; $111:120 = 39^\circ 54'$;
 • $211:11\bar{1} = 72^\circ 42'$; $211:21\bar{1} = 57^\circ 00'$; $120:21\bar{1} = 43^\circ 18'$ *.

• Questi cristalli hanno lo stesso aspetto e lo stesso colore del sale precedente. Essi lasciati all'aria cadono in deliquescenza liberandosi rame. L'acqua li decompone con deposito di rame metallico. Sono solubili nell'acido fluoridrico, e dalla soluzione fluoridrica per concentrazione si depositano cristalli della stessa sostanza. Riscaldati a 100° non perdono di peso.

• L'analisi fu eseguita cogli stessi metodi usati per stabilire la composizione del fluossimolibdato di rame.

• Ecco i risultati.

Fluoro.

I. Sostanza gr. 0,4218 vollero $18,5 \text{ cm}^3$ di ammoniacca $\frac{N}{10}$.

II. Sostanza gr. 0,3160 richiesero $14,0 \text{ cm}^3$ di ammoniacca $\frac{N}{10}$.

Cu Mo O₄.

III. Sostanza gr. 0,4084 diedero dopo la calcinazione gr. 0,2670 di Cu Mo O₄.

IV. Sostanza gr. 0,6502 diedero dopo la calcinazione gr. 0,4250 di Cu Mo O₄.

• Con questi dati si stabilisce per il fluossipomolibdato di rame la formula seguente:



	Calcolato	Trovato				Medie
		I	II	III	IV	
Mo — 96	— 28,05	—	—	28,11	— 28,10	— 28,10
O — 16	— 4,68	—	—	—	—	—
5 Fl — 95	— 27,75	— 25,00	— 25,25	—	—	— 25,13
Cu — 63,3	— 18,49	—	—	18,53	— 18,53	— 18,53
4 H ₂ O — 72	— 21,03	—	—	—	—	—
Mo O Fl ₃ , Cu Fl ₃ , 4 H ₂ O	— 342,3	— 100,00	—	—	—	—

(1) Memoria citata.

• I risultati che si sono avuti nelle due determinazioni di fluoro non sono esatti, perchè la sostanza sottoposta all'analisi cristallizza insieme, per l'isomorfismo che regna fra i due composti, col fluossimolibdato di rame, il quale rimane sempre in soluzione in maggior o minor quantità, non essendo riuscito con i mezzi di cui dispongo a trasformare completamente con la corrente elettrica un composto Mo X_6 , sciolto nell'acido fluoridrico, in un composto della forma Mo X_5 .

• Mettendo a confronto le misure che il prof. E. Scacchi ha ottenuto per i cristalli di questi due nuovi composti, si ha il più perfetto isomorfismo, come si rileva dal seguente quadro.

Angoli	Fluossimolibdato di rame		Fluossipolibdato di rame	
	$\text{Mo O}_2\text{Fl}_2, \text{Cu Fl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$			
	Calcolati	Misurati (medie)	Calcolati	Misurati (medie)
010:111	*	49° 46'	49° 46'	50° 01'
211:2 $\bar{1}$ 1	61° 03'	61 13	61 02	61 08
010:211	59 28	59 14	*	59 29
010:120	18 42	18 26	18 47	18 23
2 $\bar{1}$ 1:2 $\bar{1}$ 1	65 04	65 02	64 34	64 31
010:21 $\bar{1}$	*	57 28	*	57 43
211:1 $\bar{1}$ 1	72 41	72 55	72 42	72 56
001:2 $\bar{1}$ 1 ¹⁾	64 33	64 36½	64 10	65 00
211:21 $\bar{1}$	56 55	56 51	*	57 00
111:120	39 50	39 47	39 54	39 44½
120:21 $\bar{1}$	43 10	43 16	43 18	43 27
a:b:c =	1,4828:1:1,0987 $\beta = 85^\circ 09'$		1,4745:1:1,0929 $\beta = 85^\circ 43'$	

• Dando uno sguardo a questo quadro risulta che anche per i composti di rame si ripete il fatto rilevante che la sostituzione di un atomo di fluoro ad uno di ossigeno non muta l'architettura del cristallo, mentre le molecole dei due composti hanno proprietà diverse.

• Il Marignac studiò i seguenti fluosali e fluossilali di rame, i quali cristallizzano pure nel sistema monoclinico e sono isomorfi fra di loro e con i due nuovi sali ora descritti:

- Fluostannato di rame : $\text{Sn Fl}_4, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$ (1),
 Fluotitanato di rame : $\text{Ti Fl}_4, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$ (1),
 Fluosilicato di rame : $\text{Si Fl}_4, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$ (1),

(1) Annales des Mines, [5], XV, 1859, p. 264 e seg.

Fluossitungstato di rame: $\text{W O}_2 \text{Fl}_2, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$ (1),

Fluossiniobato di rame: $\text{Nb O Fl}_3, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$ (2),

come si rileva dalle seguenti costanti cristallografiche che lo Scacchi riportò nella Memoria citata:

$\text{Mo O}_2 \text{Fl}_2, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$	— a:b:c = 1,4828:1:1,0987; $\beta = 85^\circ 09'$
$\text{Mo O Fl}_3, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$	— = 1,4745:1:1,0929; = 85 43
$\text{W O}_2 \text{Fl}_2, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$	— = 1,2076:1:1,0489; = 83 19
$\text{Nb O Fl}_3, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$	— = 1,2057:1:1,0472; = 83 08
$\text{Sn Fl}_4, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$	— = 1,1858:1:1,0423; = 82 32
$\text{Ti Fl}_4, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$	— = 1,1800:1:1,0385; = 82 02
$\text{Si Fl}_4, \text{Cu Fl}_2, 4 \text{H}_2 \text{O}$	— = 1,1597:1:1,0527; = 83 14

Fluoruro ramoso.

• Berzelius fu il primo a parlare del fluoruro ramoso (3). Egli dice di averlo ottenuto versando il sottossido di rame in una soluzione di acido fluoridrico in eccesso e lo descrive così: è una sostanza di color rosso insolubile nell'acqua, nell'alcool e nell'acido fluoridrico; fusa acquista un color nero e col raffreddamento diventa rosso scarlatto. Quando è secco non si altera; all'aria umida si trasforma in ossifluoruro di rame. È solubile nell'acido cloridrico concentrato, la soluzione si presenta di color nero, e con l'aggiunta di acqua si elimina una polvere bianca, la quale, secondo me, è cloruro ramoso, che poi diventa rosea. (Non ho mai osservato questo cambiamento di colore).

• Dopo di Berzelius nessun altro si occupò, per quel ch'io sappia, del fluoruro ramoso, e perciò vien descritto in tutti i trattati di chimica come lo descrisse Berzelius.

• Io mi accinsi a preparare il fluoruro ramoso, perchè volevo ottenere il fluossipomolibdato ramoso per stabilire delle relazioni con altri composti analoghi noti, e mi accorsi che le soluzioni di acido fluoridrico agiscono sull'ossido ramoso come le soluzioni degli ossiacidi non ossidanti, dando sale ramico e rame.

• Espongo in breve quello che io tentai di fare per avere il fluoruro ramoso, senza giungere a nessun risultato positivo.

(1) Annales de Chimie et Physique, [3], LXIX, 1863, p. 77.

(2) Annales de Chimie et Physique, [4], VIII, 1866, p. 43.

(3) Pogg. Ann. I, 28.

• 1° Versai in una soluzione calda di acido fluoridrico una quantità nota di ossido ramoso, operando in un'atmosfera di anidride carbonica. Il liquido si colorava subito fortemente in verde bluastro, depositandosi una polvere rossa, insolubile nell'acido cloridrico fuori il contatto dell'aria. Questa polvere aveva tutti i caratteri del rame metallico.

• 2° Tentai di ottenere il fluoruro ramoso operando esattamente secondo prescrive Berzelius, cioè versando il sottossido di rame nell'acido fluoridrico contenuto in un crogiuolo di platino. Una reazione avviene ed è immediata; il crogiuolo si riscaldava sensibilmente ed il liquido prendeva una intensa colorazione verde bluastro. Al fondo del crogiuolo si raccoglieva una sostanza rossa, la quale, lavata con alcool a 90°, si disseccava fra carta da filtro sotto pressa. All'aria essa diventa bruna. Bagnata con acido cloridrico non si scioglie, ma cambia di colore e diventa rosso di rame. Questa sostanza, per saggi fatti, risulta essere rame impuro.

• Per stabilire con documenti analitici come avviene la reazione, versai g. 1,7596 di ossido ramoso secco nell'acido fluoridrico. Dopo agitazione filtrai e lavai la sostanza rossa, che rimaneva indisciolta, diverse volte con acido fluoridrico, dopo con alcool diluito ed in fine con alcool a 96°: indi la disseccai a 150° e la pesai. Ne ottenni gr. 0,7540, ossia 42,85%. Tutta la sostanza rossa ottenuta (gr. 0,7540) fu bagnata con acido solforico, il quale diede luogo dapprima alla formazione di un po' di acido fluoridrico e poi col riscaldamento alla formazione di grande quantità di acido solforoso. La quantità di solfato di rame anidro ottenuto, dopo di averlo riscaldato a 210° circa per far sfumare tutto H_2SO_4 in eccesso, fu di gr. 1,7574 da cui si calcola gr. 0,6983 di rame metallico, ossia 92,61%.

• Per dimostrare la purezza del solfato di rame avuto lo sciolsi in 100 cm³ di acqua, della quale soluzione ne presi 25 cm³ per determinare il rame col metodo elettrolitico, ed altri 25 cm³ per determinarlo col metodo di Wolhard. Ottenni col metodo elettrolitico 93,36% di rame e col metodo di Wolhard 92,88%.

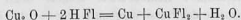
• Con questi dati di fatto si può concludere che la sostanza rossa, che si forma per l'azione dell'acido fluoridrico sul sottossido di rame, è del rame metallico, reso impuro da un po' di fluoruro ramico ed ossido ramoso.

• Non si può nemmeno lontanamente pensare che la sostanza rossa possa essere o contenere fluoruro ramoso (Cu F1) il quale dovrebbe dare all'analisi 76,91% di rame, non mai 92,95 (media).

• Per avere una sostanza pura modificai il processo di preparazione indicato dal Berzelius nella maniera seguente: Ad un peso noto di sottossido di rame aggiunsi acido fluoridrico e riscaldai. Il residuo rosso, che si ottenne, fu lavato con acido fluoridrico a caldo per diverse volte, infine fu lavato con acqua calda e, dopo disseccato, venne pesato. Ecco i risultati.

• Sottossido di rame gr. 2,1624. Sostanza rossa ottenuta gr. 0,7970 ossia

36,85 %, mentre la teoria richiederebbe 43,3, nel caso che la reazione avvenisse esattamente secondo questa equazione



• Questa differenza fra la teoria e l'esperienza è dovuta in parte al sottossido di rame, che non è perfettamente puro, ed in parte all'azione dell'aria e dell'acido fluoridrico sul rame polveroso, dalla quale azione complessiva si forma fluoruro ramico che passa nel liquido.

• Trasformai tutto il deposito rosso (gr. 0,7970) in solfato, il quale disseccato a 220° fu pesato. Ottenni gr. 1,9748 di Cu SO_4 , da cui si calcola gr. 0,7847 di rame, ossia 98,46 %.

• Con questi risultati alla mano non resta più nessun dubbio che il voluto fluoruro ramoso ottenuto da Berzelius non è altro che rame metallico più o meno impuro.

• Faccio osservare infine che il liquido, il quale conteneva disciolto il fluoruro ramico, non era affatto riducente come potetti dimostrarlo col permanganato potassico. Ho voluto accertarmi di questo fatto perchè, se esistesse il fluoruro ramoso, dovrebbe essere di colore bianco e solubile come il fluoruro d'argento, poichè, come è risaputo, i composti di questo metallo somigliano molto agli analoghi ramosi.

• Aggiungo inoltre che il rame ottenuto come ho detto sopra, trasformato in solfato, non conteneva punto fluoro.

• 3° Tentai di prepararlo anche con due sali ramosi, cioè col solfito ramoso-ammonico e col solfito ramoso, facendo agire su questi sali l'acido fluoridrico. Ottenni sempre rame metallico in polvere, il quale fu analizzato.

• In una determinazione ottenni questo risultato:

• Sostanza rossa (rame metallico) gr. 1,3018 dette di solfato di rame gr. 3,1970 da cui si calcola: rame = gr. 1,2704 e per cento 97,59.

• Faccio anche qui notare che per l'azione dell'acido solforico sulla sostanza rossa non si ebbe sviluppo di acido fluoridrico.

Fluossipomolibdato di zinco $\text{Mo O Fl}_3, \text{Zn Fl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}.$

• Ho preparato questo composto sciogliendo nell'acido fluoridrico l'anidride molibdica e la soluzione è stata ridotta colla corrente elettrica; dopo ho aggiunto al liquido così ridotto dell'ossido di zinco, in quantità tale da avere il rapporto $\text{MoO}_3 : \text{Zn O}$. Per concentrazione si depositano cristalli di color celeste, trasparenti e con splendore vitreo, i quali all'aria rapidamente cadono in deliquescenza, cambiando il loro colore in azzurro e poi in blu di Prussia,

ed in fine si riducono in una pasta. Il prof. Eug. Scacchi ha ottenuto per lo studio cristallografico di questo sale i seguenti risultati (1):

• Sistema cristallino: Romboedrico. Angolo degli assi romboedrici $\xi = 112^{\circ}51'$; rapporto degli assi esagonali $a : c = 1 : 0,5136$. Forme osservate: (100), (101), (211), (111). Angoli principali $100 : 010 = 52^{\circ}26'$; $100 : 101 = 63^{\circ}47'$. Cristalli in forma prismatica oppure romboedrica. Le facce del prisma esagonale sono ordinariamente sviluppate in modo che la sezione del prisma risulta come un triangolo equilatero.

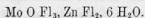
• Questa sostanza non fu da me analizzata completamente, perchè lo studio cristallografico non lascia nessun dubbio sulla sua composizione chimica, e, come si vedrà in seguito, i cristalli che essa dà risultano isomorfi col fluossimolibdato di zinco e composti analoghi. Determinai solamente il fluoro ed il potere riducente.

• Ecco i risultati:

• Sostanza gr. 0,4068. Ammoniaca $\frac{N}{10}$ consumata 18 cm³, da cui si calcola fluoro gr. 0,1026 e per cento 25,28.

• Il potere riducente fu determinato con una soluzione di permanganato potassico $\frac{N}{100}$ e si ebbero questi risultati. Sostanza gr. 0,8330; permanganato potassico $\frac{N}{100}$ adoperato 169 cm³, ossia ossigeno impiegato gr. 0,0135 e per cento 1,62 (Teoria = 2,10).

• La determinazione del fluoro conduce alla formola



	Calcolato	Trovato
Mo — 96 —	25,26	—
O — 16 —	4,21	—
5 Fl — 95 —	25,00	25,28
Zn — 65 —	17,11	—
6 H ₂ O — 108 —	28,42	—



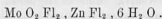
Mentre il fluossimolibdato di zinco richiede 20,16 per cento di fluoro.

• Il Delafontaine (2) studiò il fluossimolibdato di zinco, e trovò essere i suoi cristalli appartenenti al sistema romboedrico in forma di prismi esa-

(1) Memoria citata.

(2) Loco citato.

gonali sottili, terminati dalle facce del romboedro, trasparenti ed incolori. Dall'analisi da lui eseguita risultò per questo composto la formola



* Dei fluosali e fluossisali analoghi al fluossipomolibdato di zinco esistono molti composti anche romboedrici e con esso isomorfi come vien dimostrato dalla seguente tabella (!).

	Zn	Cd	Mg	Mn	Co	Ni	Cu
Fluosilicati:	Si Fl ₄ , M Fl ₂ , 6 H ₂ O 52 4 a) f)	—	52 45 f)	51 40 b) f)	53 01 d) f)	52 26 a) f)	54 30 a) f)
Fluostannati:	Sn Fl ₄ , M Fl ₂ , 6 H ₂ O 52 52 a)	53 circa a)	53 a)	52 38 a)	—	52 30 a)	—
Clorostannati:	Sn Cl ₄ , M Cl ₂ , 6 H ₂ O —	—	52 e)	52 53 e)	52 10 e)	52 43 e)	—
Fluotitanati:	Ti Fl ₄ , M Fl ₂ , 6 H ₂ O 52 26 b)	—	52 a)	52 36 b)	—	—	—
Fluozirconati:	Zr Fl ₄ , M Fl ₂ , 6 H ₂ O 52 46 b)	—	—	—	—	52 50 b)	—
Fluossinibati:	Nb O Fl ₄ , M Fl ₂ , 6 H ₂ O 52 54 c)	—	—	—	—	—	—
Fluossipomolibdati:	Mo O Fl ₄ , M Fl ₂ , 6 H ₂ O 52 26	—	—	—	—	—	—
Fluossimolibdati:	Mo O ₂ Fl ₂ , M Fl ₂ , 6 H ₂ O 52 40 g)	—	—	—	52 40 g)	52 40 g)	—

Anatomia. — *Ulteriori studi sullo scheletro della mano degli Anfibî Anuri.* Nota del Corrispondente CARLO EMERY.

* Nella seduta del 13 aprile 1890, ho presentato a questa Accademia una Nota in cui trattavo alcuni punti della morfologia della mano negli Anfibî. Basandomi sopra ricerche ontogenetiche sulla *Rana esculenta*, dimostravo che l'osso detto comunemente « semilunare » è composto di due elementi, che sono il radiale e il centrale fusi insieme. Consideravo come rudimento dell'intermedio una striscia di tessuto mesodermico ricco di nuclei, che trovavo nella mano dei girini di Rana, tra il centrale e l'ulna. Infine, per analogia con lo scheletro del piede, credevo dovere ammettere che il dito rudimentale, per

(!) Le lettere con parentesi che accompagnano i valori angolari dei rispettivi sali si riferiscono alle seguenti Memorie originali:

- a) Marignac, Ann. d. Mines, [5], XV, 1859, p. 256-263.
 - b) Marignac, Ann. d. Chim. et Phys., [3], LX, 1860, p. 288-305.
 - c) Marignac, Ann. d. Chim. et Phys., [4], VIII, 1866, p. 41.
 - d) Grallich, Krystall-opt. Untersuch., 1858, p. 75.
 - e) Jörgensen S. M., Danske Vidensk. Selsk. Skr., [5], 6, 1865.
 - f) Topsøe H. e Christiansen, Danske Vidensk. Selsk. Skr., [5], 9, p. 648. — Ann. d. Chim. et Phys., [5], I, 1874, p. 25-29.
 - g) Delafontaine M., Arch. sc. phys. et nat., XXX, 1867, p. 252.
- Vedi prof. E. Scacchi, loco citato.