

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

**Fisica.** — *Su alcuni notevoli fenomeni luminosi provocati, nei gas rarefatti, dalle scariche elettriche attraverso a conduttori continui.* Studio sperimentale di GIUSEPPE VICENTINI, presentato dal Socio BLASERNA.

Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Fisico-chimica.** — *Sul comportamento crioscopico delle soluzioni acquose del cloruro cromatico violetto e del cloruro cromatico verde.* Nota di G. MARCHETTI<sup>(1)</sup>, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

• Il 17 marzo 1892 fu presentato alla Società chimica russa un lavoro dello Speransky, *Sulla conducibilità elettrica e sul punto di congelamento delle soluzioni acquose di alcuni fluoruri.* Dal resoconto sommario della seduta, arrivato in Italia il 1° aprile corr., apprendo che l'autore ha determinato, fra gli altri, il punto di congelamento delle soluzioni di fluoruro cromatico verde, ed ha verificato che le soluzioni verdi di fluoruro e cloruro cromatico conducono l'elettricità molto peggio di quelle violette.

• Occupato da molto tempo a studiare le soluzioni violette e verdi di cloruro cromatico ne ho già fatto lo studio crioscopico, di cui credo opportuno pubblicare i risultati prima che comparisca in disteso il lavoro dello Speransky.

• Io mi sono preparato i due cloruri di cromo (violetto e verde) seguendo le indicazioni del Recour<sup>(2)</sup> e gli ho ottenuti allo stato di perfetta purezza. Determinai in essi il cromo precipitandolo come idrato e pesandolo come sesquiossido; il cloro allo stato di cloruro d'argento e l'acqua, raccogliendo in un tubo a pomice solforica il vapore che si svolgeva riscaldando la sostanza con carbonato di soda ben secco:

- I. gr. 0,5944 di cloruro verde dettero gr. 0,1714 di Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> e gr. 0,9563 di AgCl  
 II. " 0,2931 " " " " 0,1220 di H<sup>2</sup>O  
 III. " 0,6124 " " " " 0,1758 di Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> e gr. 0,9788 di AgCl  
 IV. " 0,2626 " " " " 0,1089 di H<sup>2</sup>O  
 V. " 0,5602 di cloruro violetto dettero gr. 0,1600 di Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> e gr. 0,8973 di AgCl.

• Da questi dati si calcola:

	Cloruro verde				Cloruro violetto
	I	II	III	IV	
2Cr = 105	19,66	19,78	—	19,69	19,60
6Cl = 213	39,89	39,79	—	39,61	39,61
12H <sup>2</sup> O = 216	40,45	—	41,63	—	41,46

Cr<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>. 12H<sup>2</sup>O = 534 100,00

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. chim. 1887, T. X, pag. 23.

• Dalle mie analisi si rileva che i due cloruri cromatici cristallizzano con 12 molecole di acqua, come già trovò il Peligot, non con 13 come dice nella citata Memoria il Recoura; il quale, del resto, non riporta le determinazioni fatte, nè descrive il modo con cui ha seccato il prodotto, limitandosi ad accennare soltanto di averlo tenuto *à l'abri de l'air humide*. Io ho essiccato i miei preparati tenendoli sotto una campana, in presenza di acido solforico concentrato, finchè il loro peso si manteneva costante. Si potrebbe osservare che per l'acqua ho trovato col cloruro verde dei valori che superano di 1 % i calcolati; ma si deve riflettere che si tratta di sostanza oltremodo deliquescente e d'altra parte i valori per il cromo e per il cloro meritano tanta fiducia da consigliarci a respingere la formula  $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 \cdot 13\text{H}^2\text{O}$ , la quale esigerebbe Cr % 19,02 Cl % 38,59 H<sup>2</sup>O % 42,39.

• Dei due cloruri ho fatto le soluzioni acquose a diversa concentrazione, e di queste ho determinato il punto di congelamento col metodo di Beckmann. Trascrivo qui i risultati ottenuti, indicando con P il peso della sostanza (calcolata anidra) sciolto in 100 grammi di acqua, con C l'abbassamento del punto di congelamento, con  $\frac{C}{P}$  il coefficiente di abbassamento e con T l'abbassamento molecolare, calcolato per  $\text{Cr}^2\text{Cl}^6$ :

*Cloruro violetto.*

P	C	$\frac{C}{P}$	T
0,5765	0,240	0,4164	132,4
1,0509	0,415	0,3949	125,2
1,3163	0,520	0,3950	125,6
1,7768	0,705	0,3966	126,1
2,9688	1,195	0,4025	127,9
3,7939	1,610	0,4243	134,8
4,8604	2,100	0,4317	137,2
6,3320	2,930	0,4625	147,0
7,4321	3,560	0,4790	152,9

*Cloruro verde.*

0,5248	0,155	0,2953	93,7
1,0336	0,295	0,2854	90,7
1,5750	0,425	0,2698	85,7
1,7841	0,480	0,2695	85,5
2,5631	0,695	0,2710	86,1
3,4259	0,935	0,2729	86,7
4,8208	1,330	0,2759	87,7
6,1755	1,735	0,2809	89,3
8,5094	2,505	0,2944	93,6
9,4371	2,915	0,3088	98,1

• Il fatto che salta subito agli occhi è che i coefficienti di abbassamento dei due cloruri non sono eguali; quello del cloruro violetto è assai maggiore di quello del cloruro verde. Di più i forti abbassamenti molecolari dei due cloruri accennano ad una dissociazione elettrolitica, oppure, come ad altri piacerà meglio, all'azione scomponente dell'acqua su di essi (dissociazione idrolitica). Ammettendo la prima, era prevedibile che l'abbassamento molecolare del cloruro violetto avrebbe dovuto esser maggiore di quello del cloruro verde, perchè *tutto* il cloro è precipitabile (è ione) col nitrato di argento dalla soluzione di cloruro violetto, ma soltanto *due terzi* dalla soluzione di cloruro verde. E se si fanno le differenze fra gli abbassamenti molecolari dei due cloruri (per concentrazioni all'incirca uguali) troviamo presso a poco, per la formula da me adottata, il valore di due clori jonici, corrispondente ad un terzo del cloro totale. Ammettendo la dissociazione idrolitica, si poteva prevedere per il cloruro violetto un coefficiente di abbassamento corrispondente a quello che danno gli altri cloruri della stessa forma p. es. quello di ferro. Ora è noto che il cloruro ferrico dà un coefficiente di abbassamento di 0,356, che si avvicina a quello del cloruro violetto (per concentrazioni di 1,04 — 2,96) ove si tenga conto che  $Fe = 56$  e  $Cr = 52,5$ . È da osservarsi che il coefficiente di abbassamento calcolato per la formula  $Fe^{+}Cl^{-}$  sarebbe sei volte più piccolo, ossia 0,0584: e il Saban'jeff<sup>(1)</sup> ha appunto ottenuto questa cifra determinando il punto di congelamento delle soluzioni di idrato ferrico colloidale, contenenti quantità note di cloruro ferrico ed attribuendo a questo *tutto* l'abbassamento ottenuto. Da tali esperienze egli conclude che il cloruro ferrico presenta un comportamento crioscopico anomalo in soluzione acquosa, perchè si trova dissociato in acido cloridrico ed idrato ferrico; la presenza di un eccesso di questo, impedendo la dissociazione, fa ottenere valori normali. Anche ammettendo per i cloruri cromatici tale dissociazione, si poteva prevedere che in quello verde il cloro non precipitabile dal nitrato di argento non avrebbe, con la stessa facilità dell'altro, reagito con l'idrogeno dell'acqua; e quindi il numero di molecole risultanti e producenti l'abbassamento sarebbe stato minore che per il cloruro violetto.

• Spero tornare fra breve sull'argomento per dimostrare, con fatti puramente chimici, che le esperienze crioscopiche ora descritte confermano brillantemente l'ipotesi di Arrhenius, e per esaminare più da vicino l'andamento del fenomeno come viene indicato dalle cifre surriferite; intanto mi limito ad osservare che, qualunque sia il modo di spiegarle, esse trovano riscontro nelle reazioni diverse che i due cloruri presentano: e, ove anche non si voglia dar loro (tenendo conto delle cause di errore inerenti al metodo, forse maggiori del solito nel caso in parola) un significato esattamente quantitativo, questo tal quale parallelismo mi sembra, avuto riguardo alle peculiarità delle due serie cromatiche (verde e violetta), di un certo interesse •.

(1) Giornale della Società fisico-chimica russa XXI, 523.