

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

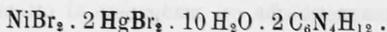
Cloromercurato di nickel-esametilentetrammina.



Prismi verdi.

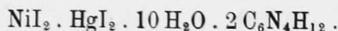
Calcolato	Ni	5,18	Cl	18,78	N	9,89
Trovato	"	5,26	"	18,50	"	9,72

Bromomercurato di nickel-esametilentetrammina.



Calcolato	Ni	4,19	Br	34,27	N	8,01
Trovato	"	4,19	"	34,53	"	7,88

Iodomercurato di nickel-esametilentetrammina.



Cristallini verdi, trasparenti, inalterabili all'aria.

Calcolato	Ni	4,78	I	41,38	N	9,12
Trovato	"	4,92	"	41,47	"	9,06

Chimica-fisica. — *Sul potere elettromotore delle amalgame di magnesio* ⁽¹⁾. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Per le amalgame di magnesio ho compiuto ricerche analoghe a quelle descritte precedentemente per il calcio.

I solventi adoperati erano gli stessi delle coppie ad amalgame di calcio. Il cloruro di magnesio anidro venne preparato col metodo di Hempel ⁽²⁾. Ottenni lo ioduro anidro dal composto con l'etere, preparato seguendo B.N. Meuschutkin ⁽³⁾. I dispositivi usati per le misure in questo caso erano in tutto simili a quelli descritti per le amalgame di calcio.

Le amalgame di magnesio vennero preparate e trattate, prima della misura, nel modo già esposto a proposito delle ricerche termiche ⁽⁴⁾.

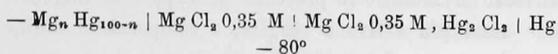
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano.

⁽²⁾ Berichte, 1888, pag. 260.

⁽³⁾ Zeit. anorg. Chemie, 49 (1906), 207.

⁽⁴⁾ Cambi e Speroni, questi Rendiconti, 1915, I, 734.

III. *Forze elettromotrici in alcool metilico.*



N.	Mg % in peso	Mg % in atomi	F. E. M.	ϵ_H	N.	Mg % in peso	Mg % in atomi	F. E. M.	ϵ_H
1	0,12	1	-1,224	-1,007	10	4,71	29	-1,895	-1,678
2	0,64	5	-1,722	-1,505	11	4,94	30	-1,898	-1,681
3	1,32	10	-1,774	-1,557	12	5,37	32	-1,939	-1,722
4	1,93	14	-1,782	-1,565	13	5,87	34	-1,938	-1,721
5	2,58	18	-1,864	-1,647	14	6,36	36	-1,910	-1,693
6	3,11	21	-1,825	-1,608	15	6,86	38	-1,930	-1,713
7	3,48	23	-1,826	-1,609	16	7,40	40	-1,932	-1,715
8	3,88	25	-1,860	-1,643	17	9,02	45	-1,950	-1,733
9	4,27	27	-1,825	-1,608	—	—	—	—	—

Tensione del magnesio:

— $Mg Mg Cl_2 0,35 M Mg Cl_2 0,35 M, Hg_2 Cl_2 Hg$	temp.	F. E. M.	ϵ_H
Magnesio in lastra, non amalgamato	- 80°	-1,702	—
" " amalgamato	"	-2,048	-1 831
" in cilindro "	"	-2,023	-1 806
" " "	+ 15°	-2,056	-1,802

I valori ϵ_H vennero calcolati analogamente a quelli delle amalgame di calcio, in base alle determinazioni seguenti:

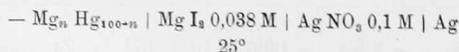
— $Hg Hg_2 Cl_2, Mg Cl_2 0,35 M KCl 0,0269 M,$ $Hg_2 Cl_2 Hg +$	F. E. M.	+ $Hg Hg_2 Cl_2,$ $Mg Cl_2 0,35 M$
25°	0,0335 V.	$\epsilon_H (25^\circ) = +0,254$
- 80°	0,0710 "	$\epsilon_H (-80) = +0,217$

Le amalgame dal n. 5 in avanti della tabella III mostrarono un comportamento fra loro consimile. Durante le misure della tensione, questa si elevava gradatamente fino a raggiungere il massimo valore riportato, che in generale si mantenne costante per 6-10 ore.

Andamento analogo si ebbe per il magnesio: il valore riportato si mantenne quasi costante per 4-5 ore. Nella coppia a magnesio misurata a 15°, si notava un rapido sviluppo di idrogeno e formazione di alcoolato. I valori

massimi e più costanti li ottenni con magnesio amalgamato, preparato riscaldando al rosso il metallo in presenza di vapori di mercurio. Il magnesio amalgamato è assai più attivo a reagire, a temperatura ambiente, del magnesio non amalgamato; ed è probabile che la tensione più bassa, presentata da quest'ultimo, si debba ad un fenomeno di passività.

IV. *Forse elettromotrici in piridina.*



N.	Mg % in atomi	F. E. M.	N.	Mg % in atomi	F. E. M.
1	5	-1,684	7	25	-1,848
2	10	-1,672	8	27	-1,858
3	14	-1,690	9	29	-1,826
4	18	-1,720	10	32	-1,753
5	21	-1,704	11	34	-1,578
6	23	-1,845	12	38	-1,584

Tensione del magnesio:

— Mg Mg I ₂ 0,038 M Ag NO ₃ 0,1 M Ag		a 25°:
Magnesio non amalgamato		F. E. M. = -1,474 dopo 3 ore 1,320
" amalgamato		" = -1,440

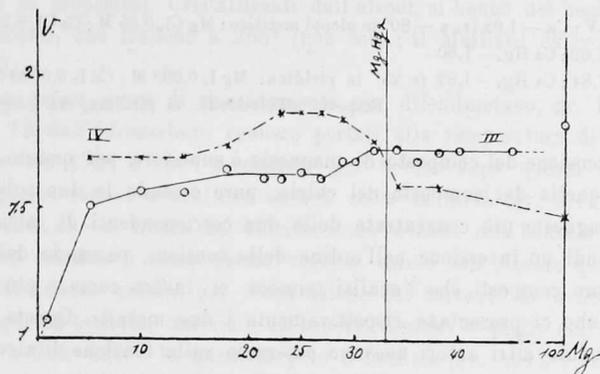
Il contegno delle amalgame di magnesio nella soluzione piridica di ioduro di magnesio si mostrò assai anormale. Le amalgame fino a circa 30 atomi si mostrarono simili, nel comportamento, a quelle di calcio; le tensioni variarono soltanto lentamente. Invece le amalgame oltre questa concentrazione, contrariamente a quanto doveva osservarsi, mostrarono una tensione inferiore ed incostante al massimo grado, fenomeno che si accentua nel magnesio che mi fornì in molteplici prove sempre tensioni inferiori a quelle delle amalgame.

Questo fenomeno sembra dovuto ad una passività del magnesio in piridina. È da notarsi che, come le amalgame di calcio, le amalgame di magnesio si ricoprivano, a lungo, di uno strato bruno di sostanza insolubile in piridina.

Nel seguente diagramma la curva III è data dai valori ϵ_H a — 80° delle amalgame di magnesio in alcool metilico; la curva IV segue le f. e. m. delle coppie in piridina.

La curva III mostra un gomito a circa 30 % atomi di magnesio; ciò si accorda con l'analisi termica che ha condotto al solo composto MgHg₂. Lo spostamento da 33 % a 30 % atomi del flesso è forse dovuto ad una incompleta formazione del composto MgHg₂ (a 169°).

Nella curva delle tensioni in piridina si rende nuovamente manifesta l'influenza dei fenomeni di passività cui ho più sopra accennato; dal suo andamento appare come questi fenomeni siano in relazione con la costituzione della lega.



Riassumendo, dalla media delle f. e. m. delle coppie ad amalgame di magnesio dai 18 % ai 30 % atomi di magnesio, per il composto $MgHg_2$ e per il magnesio abbiamo, in alcool metilico a -80° ,

— $Mg Hg_2$ | $Mg Cl_2$ 0,35 M | $Mg Cl_2$ 0,35 M, $Hg_2 Cl_2$ | Hg = -1,851 V.; da cui ϵ_H = -1,634
 — Mg " " " " = -2,035 " -1,818

In piridina a 25° :

$Mg Hg_2$ | $Mg I_2$ 0,038 M | $Ag NO_3$ 0,1 M | Ag = -1,844 V.

Fra magnesio ed $MgHg_2$ sussisterebbe quindi, a -80° , una differenza di 0,184 Volta.

Debbo osservare, a proposito della tensione del magnesio in alcool metilico, quale risulta dalle mie esperienze, $-1,82$ (ϵ_H), che questo valore è assai superiore a quello finora adottato, $-1,59$ (1). Quest'ultimo dato, del resto, appariva assai basso rispetto al calore di formazione dei composti alogenati del magnesio. E giova tener presente poi che nell'acqua e nei solventi ossidrilati si hanno fenomeni di depolarizzazione con i metalli fortemente elettroaffini, dovuta alla decomposizione, operata da essi, del solvente.

CONCLUSIONI.

1) Dalle ricerche su esposte risulta l'influenza del solvente sulla tensione dei metalli puri non solo, ma anche delle loro amalgame. Specialmente nel magnesio e per le sue amalgame in piridina si presentano fenomeni di

(1) Kistiakowsky, Z. Elektr. 19 (1908). Tensione in soluzione acquosa di solfato di magnesio: — Mg | $MgSO_4$ 0,5 M; ϵ_H = -1,59 (18°). Ricordo che a 15° in alcool metilico ho determinato il potenziale (ϵ_H) dell'elettrodo — Mg | $MgCl_2$ 0,35 M = -1,802.

passività che non si manifestano, o si manifestano in grado minore, nell'alcool metilico.

2) Dal confronto delle tensioni delle amalgame di magnesio con quelle di calcio, e dei due metalli, risulta:

Mg — 1,82 V; Ca — 1,98 (ϵ_{25} a -80° in alcool metilico: Mg Cl₂ 0,35 M; Ca Cl₂ 0,25 M)

Mg Hg₂ — 1,63; Ca Hg₂ — 1,60 " " "

Mg Hg₃ — 1,84; Ca Hg₃ — 1,82 (ϵ 25° in piridina: Mg I₂ 0,038 M; Ca I₂ 0,0093 M.

Rispetto all'elettrodo, in piridina, Ag | AgNO₃ 0,1 M).

La tensione del composto di magnesio è superiore, per quanto in piccolo grado, a quella del composto del calcio, pure essendo le due soluzioni dei sali di magnesio più concentrate delle due corrispondenti di calcio. Vi sarebbe quindi un'inversione nell'ordine delle tensioni, passando dai due metalli ai loro composti che l'analisi termica ci indica come i più ricchi in mercurio che ci presentano rispettivamente i due metalli. Questo fatto richiama quanto altri autori avevano osservato sulla tensione di alcune amalgame in rapporto alle tensioni dei metalli corrispondenti (1).

Da quanto precede si giustificano le ricerche che sto compiendo, sia sul calore di formazione delle amalgame di cui mi sono occupato, sia sulle tensioni dei composti presentati da altre leghe dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi.

Chimica. — *Anidridi e amine da acidi α -amidati* (2). Nota II di F. GRAZIANI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

In una Nota precedente (3) ho riferito i risultati ottenuti dallo studio del comportamento di alcuni acidi α -amidati, riscaldati con glicerina o con idrocarburi: ed ho dimostrato come sia valida la tesi del prof. Balbiano, che cioè per l'anidrifcazione non è necessario l'intervento della glicerina. Espongo qui i dati sperimentali ottenuti colla leucina, colla tirosina e colla cistina, dati che mi hanno permesso di trarre le conclusioni già esposte.

Leucina. — La leucina usata per queste ricerche era un prodotto sintetico della Ditta C. A. F. Kahlbaum: ben cristallizzata in fogliette bianche, fondeva a 287° .

Avendo fatto, come il Maillard, il riscaldamento colla glicerina, osservai durante tutta la reazione sviluppo di vapori ammoniacali. Dalla massa glicerica

(1) Cohen e Kettenteil, Z. anorg. Ch. 38 (1904), 198; Kettenteil, ibidem. 213.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico di Torino.

(3) Questi Rendiconti, 1915, I, pag. 822.