

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



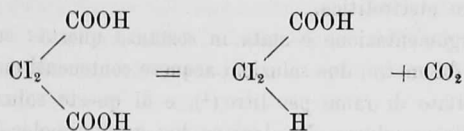
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

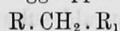
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

questo caso è probabile che dapprima si formi acido bijodomalonico che poi perde un carbossile:

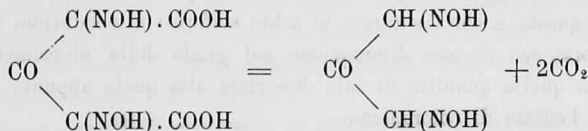


« In generale, si può prevedere che in modo analogo si comporteranno anche altre sostanze contenenti l'aggruppamento:



in cui R ed R₁ rappresentano due radicali negativi (carbossile, carbonile ecc.).

« L'azione dell'acido jodico sopra l'acido acetondicarbonico è parallela a quella dell'acido nitroso, giacchè in questo caso si forma il diisonitrosoacetone, che probabilmente deriva dall'acido corrispondente per perdita di anidride carbonica (1):



« Questa analogia lascierebbe intravedere la possibilità di poter preparare l'acido ossimidoacetico per azione dell'acido nitroso sopra l'acido malonico ».

Chimica fisica. — *Intorno alla ipotesi della colorazione degli joni.* Nota di GAETANO MAGNANINI (2), presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Circa un anno addietro, e precisamente in una Nota presentata a questa Accademia col titolo *Sul potere assorbente dei sali colorati in rapporto colla dissociazione elettrolitica* (3); dopo di avere dimostrato l'insufficienza degli argomenti addotti dal sig. Knoblauch (4), con una ricerca sugli spettri di assorbimento delle soluzioni diluite, contro la ipotesi della dissociazione elettrolitica; io ho dato relazione di alcune esperienze e considerazioni le quali mi portavano a ritenere che, ammessa anche la dissociazione degli elettroliti nelle soluzioni acquose, nel caso particolare di elettroliti colorati (quali il

(1) Pechmann e Wehsarg, Berichte XIX, 2465.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Modena.

(3) Vedi questi Rendiconti, vol. VII, pag. 356, 1891.

(4) Wied. Ann. XLIII, 738.

solfato di rame, il solfato di Nichelio, ed il permanganato di potassio) la colorazione o, più esattamente, il potere assorbente è indipendente dal grado della dissociazione elettrolitica.

« La mia argomentazione è stata in sostanza questa: se si comparano, col mezzo di un fotometro, due soluzioni acquose contenenti ciascuna la grammolecola di solfato di rame per litro ⁽¹⁾, e di queste soluzioni una inoltre contenga nello stesso volume di soluzione due grammolecole di acido solforico, si osserva che il potere assorbente cioè l'intensità della colorazione delle due soluzioni, di quella neutra cioè e di quella acidificata, è la stessa. Se, come vorrebbe l'ipotesi di Ostwald sulla colorazione degli joni, il colore delle soluzioni di solfato di rame dipende dalla presenza degli joni di rame, cioè se si ammette che la colorazione delle soluzioni di solfato di rame dipende da quella parte di solfato di rame che si trova elettroliticamente

dissociata nelle parti Cu^+ ed SO_4^- ; si dovrebbe osservare per le due soluzioni da me sperimentate una differenza nel potere di assorbimento. La ragione di questo è, che l'aggiunta di acido solforico alle soluzioni di solfato di rame porta con sé una diminuzione nel grado della dissociazione, cioè è diminuita quella quantità di sale dissociato alla quale appunto l'Ostwald attribuisce l'effetto di coloramento.

« In una recensione di questa mia Nota, comparsa nel fascicolo di luglio (1892) nello Zeitschrift für phys. Chemie ⁽²⁾, l'Ostwald, nel Referate, oppone la seguente argomentazione:

« Der Verf. meint selbst, dass seine Ergebnisse kein Beweis gegen die
« Dissociationstheorie wären. In der That muss auch die Absorption der nicht
« dissocierten Molekeln in Betracht gezogen werden; üben diese in dem
« untersuchten Gebiet gleichfalls eine Absorption aus, was im allgemeinen
« wahrscheinlich ist, so betrifft die Aenderung, die man beobachtet, nur den
« Unterschied der Absorption der Molekel und des Ions, und von diesem
« Unterschiede kommen bei den Versuchen wegen der starken Dissociation der
« Salze nur etwa 5 bis 10 Prozent in Frage, so dass es wohl begreiflich
« erscheint, dass der schliessliche Effekt innerhalb der Versuchsfehler bleibt ⁽³⁾ ».

(1) Cioè gr. 159 di sale anidro per litro.

(2) Vol. IX, pag. 759.

(3) Cioè: « Lo stesso autore non ritiene che i suoi risultati sieno un argomento contro
« la teoria della dissociazione. Infatti si deve considerare anche l'assorbimento delle molecole
« non dissociate; se queste, nel campo sperimentato, *esercitano parimenti* un assorbimento,
« ciò che in generale è probabile, allora la variazione che si osserva corrisponde soltanto
« alla differenza fra l'assorbimento delle molecole e quello degli joni. Di questa differenza,
« fra l'assorbimento delle molecole e quello degli joni, in causa della forte dissociazione
« dei sali sperimentati, entra in giuoco solamente il 5-10%, cosichè è facile comprendere
« che l'effetto finale entra nel limite degli errori di osservazione ».

« L'ipotesi della colorazione degli joni è argomento di una lunga Memoria che l'Ostwald ha recentemente pubblicato (1). Comparando, per uno stesso gruppo, tutti i sali formati da un medesimo acido colorato con differenti basi, ovvero da una medesima base colorata con differenti acidi, l'Ostwald è arrivato al risultato interessante: che, *in soluzione diluita gli spettri dei differenti sali aventi però lo stesso jone colorato sono identici*. Così presentano identico spettro di assorbimento le soluzioni di tutti i permanganati, quelle dei sali di fluorescina, di eosina, di jodoeosina, di dinitrofluorescina, di orcinfaleina, di acido rosolico etc., dei cromoossalati della serie bleu, come pure le soluzioni diluite dei differenti sali della stessa base colorata quali la p. rosanilina, il violetto di anilina, la crisanilina, e la crisoidina.

« Da ciò l'Ostwald trae argomento per ritenere che nelle soluzioni sperimentate, l'assorbimento luminoso viene esercitato dai joni che vi sono contenuti e non dalle molecole saline disciolte.

« In questa nota io dimostro:

1) che per avere eguaglianza negli spettri di assorbimento di differenti sali colorati, non è necessaria la presenza di uno stesso jone colorato, e che perciò il risultato sperimentale dell'Ostwald non conduce necessariamente all'ipotesi degli joni colorati.

2) una variazione nel grado di dissociazione di un sale colorato, non porta una variazione nella colorazione e nell'intensità di assorbimento, anche quando delle due parti del sale, di quella dissociata cioè e di quella non dissociata, una *senza dubbio* è incolore.

« Mi sono servito come materiale di esperimento dell'acido violurico e dei suoi sali di potassio, di sodio e di ammonio. L'acido violurico $C_4H_3N_3O_4$, preparato per azione della idrossilamina sopra l'allossane (2), e purificato per successive cristallizzazioni dall'acqua, si presenta sotto forma di cristallini opachi, quasi bianchi, dotati di tinta leggerissimamente giallognola. Le sue soluzioni, fatte con acqua distillata comune, sono sempre dotate di tinta leggermente rosea. Io mi sono convinto che questa colorazione dipende da tracce di alcali contenute nell'acqua distillata e conservata in cattive bottiglie di vetro. Adoperando infatti, nel preparare le soluzioni, dell'acqua, distillata con aggiunta di acido solforico, e condensata in un serpentino metallico, si otten-

Come si vede dunque l'Ostwald ammette che per i sali da me sperimentati la parte non dissociata presenta nel campo dello spettro da me considerato, un assorbimento poco differente da quello degli joni, cioè della parte dissociata. Sarebbe stato più naturale ammettere nessuna differenza nell'assorbimento; cioè che gli joni ed il sale hanno il medesimo colore.

(1) *Ueber die Farbe der Jonen*, Zeit. s. Phys. Ch.

(2) Ceresole, B. B. 16, 1133.

gono soluzioni incolore di acido violurico, le quali in grossi strati, anche in soluzione molto diluita presentano una tinta giallognola, senza nessun accenno a colorazione rosea.

« L'acido violurico è un acido monobasico e si comporta anche da solo, in soluzione acquosa, come un vero acido: arrossa il tornasole e conduce abbastanza bene l'elettricità. Determinandone la conducibilità elettica io ho ottenuto il seguente risultato:

v	μ_v	100 m	100 k
32	10.3	2.90	0.00270
64	14.5	4.08	0.00271
128	20.4	5.75	0.00274
256	28.6	8.06	0.00276
512	39.2	11.0	0.00266
	$\mu_\infty = 355$		100 $k = 0.00272$

dove v sono i volumi, in litri, contenenti la grammimolecola di acido violurico (1); μ_v le conducibilità elettriche molecolari (2); e 100 k sono i valori, moltiplicati per 100, della costante di dissociazione, calcolati colla formola

$$k = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)v} = \frac{m^2}{(1-m)v}$$

« Come si vede l'acido violurico è un acido abbastanza forte; il suo coefficiente di affinità si può paragonare a quello dell'acido levulinico per il quale l'Ostwald ha trovato 100 $k = 0.00255$ (3). In una soluzione contenente la grammimolecola $C_4H_3N_3O_4$ in un volume di 256 litri la dissociazione negli joni ha raggiunto il valore

$$X = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{28.6}{355} = 0.08$$

« In questa soluzione di acido violurico vi è dunque già l'otto per cento delle molecole, dissociate in joni, si può dunque con ogni sicurezza affermare che lo jone $C_4H_2N_3O_4$ è incolore, ovvero leggerissimamente giallognolo, perchè tale è appunto il colore delle soluzioni di acido violurico.

« Partendo dal violurato di bario, io ho preparato, purissimi, i violurati di potassio, di sodio, e di ammonio. Questi tre sali sebbene allo stato solido presentino tinte differenti, danno coll'acqua delle soluzioni le quali hanno il medesimo colore rosso. Ora in queste soluzioni la tinta rossa non può essere attribuita agli joni dei metalli perchè questi sono incolore, e nemmeno si può attribuire il colore allo jone comune $C_4H_2N_3O_4$, perchè questo è parimente

(1) Le soluzioni vennero preparate pesando l'acido violurico seccato a 100°-115°.

(2) Espresse in unità di mercurio ($\times 10^7$).

(3) Zeitschrift s. Phys. Ch. III, 193.

incolore; si deve dunque ammettere che la tinta rossa dei violurati dipende o dai sali come si trovano sciolti nell'acqua, od almeno da quella parte di essi che non si trova dissociata in joni.

« Io ho trovato pertanto che allo stesso colore delle soluzioni dei violurati, corrisponde anche nello spettroscopio un medesimo spettro di assorbimento. Lo spettro di questi sali è poco caratteristico; è formato da un assorbimento continuo specialmente dalla parte più rifrangibile dello spettro sino al verde, e l'occhio non scorge fra gli spettri dei violurati di potassio, di sodio e di ammonio, nessuna differenza.

« Io ho anche fatto alcune misure fotometriche determinando i coefficienti di estinzione, in due posizioni differenti dello spettro.

« Le misure vennero fatte servendomi dello spettrofotometro di Hüfner, e precisamente di quel medesimo strumento che mi ha servito anche in precedenti lavori. Io devo in questa occasione manifestare il mio compiacimento per la gentilezza per la quale il chmo prof. R. Nasini della Università di Padova volle inviarmi lo spettrofotometro affinchè io potessi compiere questa ricerca; mi piace rinnovargli qui pubblicamente il mio ringraziamento.

« Io ho comparato collo spettrofotometro, e precisamente nelle posizioni $\lambda = 5928 - 6058$ e $\lambda = 6362 - 6238$ dello spettro, soluzioni equivalenti dei violurati. I risultati ottenuti si trovano riuniti nella seguente tabella, nella quale sotto v si trovano indicati, in litri, i volumi di soluzione contenenti le grammimolecole dei sali rispettivamente disciolti. Sotto φ si trovano i valori degli angoli dei quali venne fatto girare il nicol oculare per avere eguale intensità luminosa nelle due parti, la superiore, cioè, e la inferiore del campo considerato. Finalmente sotto α si trovano i coefficienti di estinzione calcolati colla formola $\alpha = -2 \log \cos \varphi$; questi valori α sono, per un medesimo campo dello spettro direttamente proporzionali all'assorbimento, cioè alla quantità di sostanza colorante disciolta.

Temperatura della stanza di circa 25.°	$\lambda = 5928 - 6058$			$\lambda = 6362 - 6238$		
	v	φ	α	v	φ	α
Violurato di potassio.	50 (1)	54.°8	0.4785	50	31.°7	0.1404
	100	40.°0	0.2315			
Violurato di sodio . .	50 (2)	54.°5	0.4721	50	31.°2	0.1357
	100	39.°8	0.2290			
Violurato di ammonio.	50 (3)	56.°5	0.5162	50	32.°0	0.1432
	100	41.°2	0.2471			

(1) Cioè gr. 3.90 di $C_4H_2N_4O_4K$ per litro pesando il sale seccato a 115°-120°.

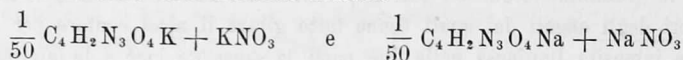
(2) Cioè gr. 3.58 di $C_4H_2N_4O_4Na$ per litro, pesando il sale id.

(3) Cioè gr. 3.48 di $C_4H_2N_4O_4(NH_4)$ per litro, pesando il sale seccato nel vuoto sopra l'acido solforico.

« Come si vede, i violurati di potassio, di sodio, e di ammonio, presentano dunque non solamente spettri non differenti allo spettroscopio, ma presentano anche spettri nei quali, per soluzioni equivalenti, l'assorbimento luminoso per le posizioni misurate, è il medesimo. Da questo fatto risulta pertanto che l'interessante osservazione fatta dall'Ostwald che cioè i sali aventi un medesimo jone colorato (come i permanganati) in soluzione diluita presentano lo stesso spettro, non è una prova che lo spettro comune a quei sali sia quello dello jone colorato, giacchè si osserva *lo stesso fatto anche per differenti sali colorati di uno stesso acido, e per i quali gli joni sono incolori*.

« Inoltre è facile dimostrare che la colorazione dei violurati deve dipendere dai sali disciolti, tali quali, come essi si trovano nelle loro soluzioni, e proporzionatamente alle loro quantità stechiometriche. Infatti se la colorazione dipendesse da quella parte di sale che non è dissociata, in soluzione diluitissima i violurati dovrebbero diventare incolori. Invece si osserva che questi sali mantengono la loro tinta rossa, anche in soluzione molto diluita, purchè vengano esaminati attraverso ad un grosso strato.

« Anche per i violurati, e precisamente per quelli di potassio e di sodio ho voluto esaminare, col fotometro, l'influenza esercitata sopra l'assorbimento luminoso, dall'aggiunta di un sale potassico e sodico incolori. Il risultato ottenuto sperimentando (1) soluzioni contenenti, per litro, i numeri seguenti (2) di grammimolecole delle sostanze indicate:



è stato che queste soluzioni presentano lo stesso assorbimento, che è eguale a quello delle soluzioni corrispondenti dei violurati, fatte senza aggiunta dei nitrati alcalini.

« Ora la determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni di violurato potassico, alla temperatura di 18°, mi ha dato il seguente risultato:

v	μ_v	v	μ_v
40	73.6	320	79.7
80	76.6	640	81.0
160	78.3	1280	83.0

$$\mu_\infty = 84 \quad (3)$$

« Per una soluzione di violurato potassico contenente la grammimolecola in un volume di 50 litri la dissociazione elettrolitica ha già raggiunto circa 89 sopra cento delle molecole disciolte. Inoltre le determinazioni fatte

(1) Nel campo $\lambda = 5928 - 6058$.

(2) Le soluzioni vennero misurate soprasure prima che cominciasse la cristallizzazione.

(3) $\bar{K} = 61$, $\text{C}_4\bar{\text{H}}_2\text{N}_3\text{O}_4 = 23$.

da Krannhals⁽¹⁾, parimenti a 18°, per il nitrato potassico hanno condotto a questi risultati:

v	1	2	4	8	32	64	128	1000
μ_v	75.1	83.1	90.0	95.6	104.3	107.1	109.3	114

$\mu_\infty = 118$ ⁽²⁾

cioè, per una soluzione contenente la grammimolecola, la dissociazione arriva al 64 % circa; per una soluzione invece contenente la grammimolecola di nitrato di potassio in un volume di 50 litri la dissociazione arriva a circa l'89 %, e ciò come per il violurato di potassio alla medesima diluizione. Ammettendo, in approssimazione, che i due sali seguano la medesima legge in riguardo alla dissociazione col variare del volume; anche per una soluzione contenente la grammimolecola di violurato potassico per litro la dissociazione ammonterebbe soltanto al 64 % delle molecole disciolte. Applicando dunque alle soluzioni contenenti entrambi i due sali, il nitrato cioè ed il violurato di potassio il principio fondamentale: *che allorquando si mescolano due soluzioni che non sono isoidriche, e che hanno un jone in comune, esse modificano in guisa il loro stato di dissociazione da diventare isoidriche*, possiamo concludere che nella soluzione sperimentata contenente $\frac{1}{50} \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{K} + \text{KNO}_3$ la dissociazione del violurato è di circa il 25 % inferiore a quella del violurato potassico sciolto senza l'aggiunta del nitrato. Ammessa l'ipotesi della colorazione degli joni, tale variazione avrebbe dovuto portare nel fotometro un aumento notevole, di circa il 25 %, nella estinzione: ciò che non ha luogo.

« Da questa ricerca risulta dunque in modo assai evidente, che l'ipotesi che: il colore delle soluzioni saline sia essenzialmente determinato da quello degli joni che vi sono contenuti; che cioè più generalmente *quella parte degli elettroliti la quale si trova dissociata abbia colorazione differente da quella parte che non è dissociata*: è in contraddizione coi fatti. Se i permanganati presentano lo stesso spettro; se i sali di rame, di cobalto, di ferro e di altri metalli; se i cromati presentano il medesimo colore, ciò non dipende tanto dal fatto che queste sostanze contengono lo stesso jone, quanto dal fatto più generale che i sali di un medesimo metallo, aventi il medesimo grado di ossidazione si assomigliano. Se i sali ferrosi ed i sali ferrici hanno colorazione differente, ciò non dipende dal diverso colore degli joni Fe'' ed Fe''' , ma invece da una influenza più complessa, per la quale il passaggio da un

(1) Ostwald, Lehrbuch. d. all. Ch. II Aufl. II Band. p. 737.

(2) $\bar{\text{K}} = 61$, $\bar{\text{NO}}_3 = 57$.

grado di ossidazione ad un altro, induce sempre un cambiamento nella colorazione. Talvolta si osserva il medesimo cambiamento anche per composti appartenenti ad una medesima forma, come p. es. ha luogo nel solfacianato di ferro, la cui colorazione non è per nessun modo paragonabile a quella degli altri sali ferrici.

« Questa indipendenza del potere assorbente non è però, come io feci già notare nella mia prima comunicazione, un argomento contrario alla ipotesi della dissociazione elettrolitica. Solamente, come avviene anche per altre proprietà, la colorazione non risente l'influenza di questa forma speciale di dissociazione, la quale è tanto differente dalla dissociazione ordinaria, e la cui vera essenza è per ora sconosciuta completamente ».

Chimica. — *Sulla riduzione della Santonina.* Nota preliminare di AMERICO ANDREOCCI presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Essendo stato incaricato dal prof. Cannizzaro di preparare una grande quantità di acido santonosio, ho cercato altri mezzi riduttori in sostituzione dell'acido jodidrico e fosforo rosso che furono impiegati per ottenerlo (1)

« Ho trovato che la santonina si trasforma completamente in acido santonosio sciogliendola a freddo in una soluzione di cloruro stannoso in acido cloridrico in presenza di stagno; l'acido santonosio si viene deponendo, e basta lavarlo con acqua e seccarlo, per averlo purissimo col suo punto di fusione 179°-180°. In questa preparazione non si forma traccia di altra sostanza.

« Se però si scalda la soluzione cloridrica della santonina e del cloruro stannoso in presenza di stagno metallico in apparecchio a ricadere, si ottiene l'acido santonosio più o meno inguinato di materie resinose, e si forma un olio che distilla coi vapori di acido cloridrico; si svolge inoltre lentamente anidride carbonica.

« L'olio è un idrocarburo che distilla inalterato a 247. Ha una composizione che si avvicina tanto alla formula $C^{14}H^{22}$ quanto a quella $C^{15}H^{24}$.

« Mi riservo lo studio già intrapreso di questo idrocarburo, la cui costituzione debba avere strette attinenze con quella della Santonina da cui deriva ».

Chimica. — *Basi mercuriammoniche derivate dalla dimetilammina.* Nota di L. PESCI, presentata a nome del Corrispondente G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) *Sopra i due acidi santonosio ed isosantonosio* di S. Cannizzaro e G. Carnelutti, Gazzetta Chimica, vol. XII, 1882, pag. 393.