

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« Ho fatto la prova del manometro a livello costante con risultato soddisfacente misurando la variazione di peso d'una colonna d'aria alta 40 cm. per il riscaldamento a 100°, ed il peso d'una colonna d'idrogeno, di gaz carbonico e di gaz illuminante. Ho fatto altresì la prova con esito soddisfacente del barometro a due punte d'affioramento. La descrizione di queste esperienze e di quelle che sono in corso per la misura delle pressioni elettrostatiche e quindi dei potenziali saranno oggetto d'una prossima Nota ».

Fisico-Chimica. — *Intorno allo spettro di assorbimento delle soluzioni di alcuni cromoossalati della serie bleu* (1). Nota di G. MAGNANINI e T. BENTIVOGLIO, presentata a nome del Corrisp. CIAMICIAN.

« Le esperienze descritte in questa Nota fanno parte di una estesa ricerca, attualmente in corso in questo Laboratorio, e riguardante lo studio degli spettri di assorbimento, e l'intensità della estinzione, delle soluzioni dei sali colorati.

« Mentre, in generale, il colore delle differenti sostanze è una proprietà di indole eminentemente costitutiva, perchè non direttamente collegata alla natura degli elementi contenuti (2), si osserva che gli acidi, le basi, e particolarmente i sali formano una speciale categoria di corpi per i quali la colorazione è determinata dalla presenza di taluni elementi, le cui combinazioni, quando corrispondono ad un medesimo grado di ossidazione, hanno colori identici ovvero assai somiglianti (3).

« Questo fatto, già noto da moltissimo tempo, è stato oggetto di uno studio particolare fatto dall'Ostwald (4), e sul quale uno di noi richiamò l'attenzione in una Nota presentata poco fa a questa Accademia (5). La spiegazione, di questo comportamento speciale dei sali colorati, deve risiedere secondo l'Ostwald nella dissociazione elettrolitica. I fatti esposti da uno di noi, con uno studio sugli spettri di assorbimento dei violurati, dimostrano invece che la dissociazione non esercita nessuna influenza sull'assorbimento luminoso.

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

(2) . . . così si osserva che le numerose sostanze coloranti artificiali e naturali sono formate da quei medesimi elementi: carbonio, ossigeno, idrogeno, azoto, . . . che formano tutta una serie più numerosa di sostanze incolore; nessuna relazione esiste fra la composizione chimica e il colore, la causa del quale si vorrebbe frequentemente rinvenire in certe particolarità di costituzione, senza però che si sieno trovate ancora leggi sicure ed esatte.

(3) Così presentano analoga colorazione azzurra le soluzioni acquose dei sali di rame mentre per es. le soluzioni dei sali di nichelio presentano una colorazione verde che è differente da quella di altri sali, quali per es. i cromati che pure assomigliano tra loro.

(4) *Ueber die Farbe der Ionen.* Zeit. f. Phys. Ch.

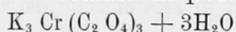
(5) Seduta del 30 aprile 1893.

« Ricercando perciò di trovare una plausibile spiegazione per questo speciale comportamento, non ancora abbastanza studiato, degli elettroliti colorati; noi abbiamo esaminato collo spettroscopio e collo spettrofotometro, assieme ad altre sostanze anche soluzioni di alcuni cromoossalati, e precisamente di quelli di potassio, di sodio e di ammonio, i quali essendo sali molto solubili presentano il vantaggio di potere venire esaminati in soluzione concentrata. L'Ostwald il quale nella sua Memoria citata si è occupato di questi corpi, trova che per soluzioni diluite contenenti rispettivamente ciascuna lo grammi-jone $(C_2O_4)_3Cr$ per un volume di 330 litri, ed adoperando uno strato di soluzione dello spessore di 5 cent., si hanno spettri di assorbimento identici; ciò che l'Ostwald spiega colla quasi completa dissociazione di questi sali alle considerevoli diluizioni sperimentate.

« Frattanto è comparso un lavoro del sig. W. Lapraik ⁽¹⁾ del quale ci pervenne fino ad oggi solamente la recensione ⁽²⁾, ed in cui è fatto cenno della identità degli spettri dei cromoossalati. Quel lavoro, che non abbiamo ancora letto, ci costringe a rendere noti i risultati non ancora completi, ai quali siamo pervenuti collo studio di questi sali.

« Noi abbiamo trovato prima di tutto che i cromoossalati hanno un identico spettro di assorbimento non solamente in soluzione diluita, come esige l'ipotesi di Ostwald, ma anche in soluzione concentratissima; inoltre che l'aspetto di questo spettro è indipendente dal grado della dissociazione elettrolitica. Noi abbiamo esaminato, con uno spettroscopio di Duboscq, soluzioni contenenti ciascuna quantità dei differenti sali, corrispondenti al grammi-atomo di cromo per un volume di 2 litri ⁽³⁾, e facendo assorbire la luce ⁽⁴⁾ da uno strato di soluzione dello spessore di $\frac{1}{2}$ mm.; gli spettri identici all'occhio per l'intensità e la posizione delle bande, raccolti in una camera fotografica hanno anche dato eguale impressione sopra una lastra sensibile.

Cromoossalato di potassio



« Preparato per doppia decomposizione col mezzo del cromoossalato di bario e solfato potassico; purificato per cristallizzazioni dall'acqua. Lo studio della conducibilità elettrica in soluzione diluita, e del punto di congelamento delle soluzioni di cromoossalato di potassio, fatto da W. Kistiakowsky ⁽⁵⁾,

⁽¹⁾ Journal f. pr. Ch. 47, 305, 342, 1893.

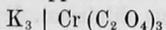
⁽²⁾ Zeit. f. phys. Ch., vol. XI, fasc. 5 pubblicato il 30 maggio 1893, Referate.

⁽³⁾ gr. 243,5 di $K_3Cr(C_2O_4)_3 + 3H_2O$; gr. 233 di $Na_3Cr(C_2O_4)_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$; gr. 212 di $(NH_4)_3Cr(C_2O_4)_3 + 3H_2O$; per litro.

⁽⁴⁾ Lampada Auer.

⁽⁵⁾ Die wässrigen Lösungen von Doppelsalzen. Zeit. f. phys. Ch. VI, 97.

hanno condotto al risultato che questa sostanza è un sale complesso, il quale in soluzione molto diluita si trova sdoppiato elettroliticamente secondo lo schema

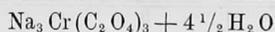


« Col mezzo dello spettrofotometro di Hüfner noi abbiamo determinato l'assorbimento, in differenti posizioni dello spettro, delle soluzioni di cromoossalato di potassio contenenti la grammimolecola $K_3Cr(C_2O_4)_3$ in un volume di soluzione eguale a 2 litri. In causa del potere assorbente molto considerevole, noi abbiamo dovuto adoperare uno strato sottile di soluzione, servendoci di un parallelepipedo Schulze dello spessore di un millimetro.

« I risultati ottenuti si trovano riuniti nel seguente specchio, dove sotto λ , in lunghezza di onda, sono segnate le differenti posizioni dello spettro esaminate, sotto φ i valori degli angoli dei due nicol, quello obbiettivo e quello oculare, e sotto α si trovano finalmente i coefficienti di estinzione calcolati colla formala $\alpha = -2 \log \cos \varphi$, tenuto calcolo del diminuito spessore del parallelepipedo di Schulze:

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	55°,5	4,828	662-652	64°,2	7,226
670-660	59°,1	5,788	654-644	68°,1	8,566

Cromoossalato di sodio



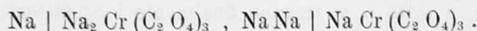
« Preparato per azione del solfato sodico sul cromoossalato di bario, e purificato per cristallizzazione dall'acqua.

« La determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni di cromoossalato di sodio, alla temperatura di 25°, ha dato i risultati contenuti nella seguente tabella: dove v sono in litri i volumi di soluzione contenenti la grammimolecola ⁽¹⁾ e λ sono le conducibilità elettriche espresse in unità di mercurio e moltiplicate per 10^7 ; μ_v sono poi le conducibilità elettriche molecolari ottenute moltiplicando i valori di λ per i valori rispettivi di V :

V	λ	μ_v	V	λ	μ_v
2	57,7	115	160	1,67	267
20	10,1	203	1000	0,332	332
40	5,64	226	5000	0,0672	336
80	3,10	248	10000	0,0337	337

(1) Abbiamo assunto i pesi molecolari più semplici, corrispondenti ad un solo atomo di cromo.

« Osservando l'andamento dei valori μ_v si vede dunque che il cromoossalato di sodio si comporta come un sale complesso, non decomponibile nei sali semplici anche alle estreme diluizioni. Il valore massimo della conducibilità elettrica in soluzione diluitissima $\mu_\infty = 337$ dimostra che per un volume $V = 10000$ tutte le molecole di cromoossalato di sodio si trovano completamente dissociate in quattro joni che sono Na, Na, Na, e $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; infatti questo valore di μ_∞ è in accordo colle determinazioni che Kistiakowsky ha fatto per la velocità propria all'ione $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (1). Nelle soluzioni più concentrate la dissociazione è più piccola: per es. nella soluzione $V = 2$ non solamente si osserva che al massimo la terza parte circa delle molecole è dissociata nei quattro joni, ma che molto probabilmente si avranno joni più complessi corrispondenti ad altri schemi di dissociazione:



« Senza dubbio dunque, nella soluzione $V = 2$ il cromoossalato di sodio si trova in uno stato il quale, per rapporto alla dissociazione elettrolitica, è assai differente da quello in cui il cromoossalato si trova nelle soluzioni $V = 20$, $V = 40$, ...

« La determinazione dei coefficienti di estinzione, in differenti posizioni dello spettro, della soluzione $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = 2$ litri ha dato i seguenti risultati:

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	54°,2	4,657	662-652	63°,6	7,040
670-660	58°,5	5,638	654-644	67°,5	8,343

« Aggiungendo nitrato sodico, e precisamente per una soluzione contenente $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2 \text{NaNO}_3$ in un volume di due litri, per la quale dunque la dissociazione elettrolitica del cromoossalato sodico è molto diminuita, abbiamo ottenuto al fotometro i seguenti risultati:

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	54°,4	4,700	662-652	63°,9	7,132
670-660	58°,7	5,688	654-644	67°,7	8,417

(1) Ibid., pag. 107.

« Noi abbiamo anche determinato i coefficienti di estinzione della soluzione $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = 20$ lit., la quale è 10 volte più diluita delle precedenti e che perciò venne sperimentata in uno strato di spessore 10 volte maggiore. Gli spettri di assorbimento, esaminati per tal modo attraverso strati inversamente proporzionali alle concentrazioni, vennero trovati identici. — Il parallelepipedo di Schulze aveva lo spessore di un centimetro :

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	54°,1	0,4636	662-652	63°,5	0,7609
670-660	58°,6	0,5663	654-644	67°,4	0,8306

« Studiando la soluzione $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = 40$ lit., ed impiegando il medesimo parallelepipedo di Schulze = 10 mm., abbiamo ottenuto i seguenti numeri :

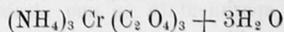
λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	41°,5	0,2512	670-660	44°,0	0,2862

« Considerando i differenti risultati contenuti in queste tabelle, si osserva prima di tutto che le due soluzioni contenenti rispettivamente $\frac{1}{2} \text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, ed $\frac{1}{2} \text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{NaNO}_3$ per litro, presentano, nelle differenti posizioni dello spettro, assorbimenti luminosi i quali, entro il limite degli errori, sono identici; tutto questo è indipendente dalla dissociazione elettrolitica del cromoossalato di sodio, la quale nelle due soluzioni deve essere considerevolmente diversa. Inoltre comparando i coefficienti di estinzione delle diverse soluzioni sperimentate per concentrazioni comprese da $V = 2$ a $V = 40$, si osserva che questi coefficienti sono *proporzionali alla concentrazione*. Il cromoossalato di sodio mantiene dunque sempre il suo potere di assorbimento; e ciò sebbene lo stato della dissociazione elettrolitica sia considerevolmente diverso, come è dimostrato dai valori diversissimi delle conducibilità elettriche molecolari corrispondenti alle soluzioni $V = 2$ (1) e $V = 40$ (2).

(1) La quale contiene gr. 233 di cromoossalato idrato per ogni litro di soluzione.

(2) La quale contiene gr. 11,65 di cromoossalato idrato per ogni litro di soluzione.

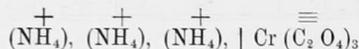
Cromoossalato di ammonio



« Preparato saturando con ossido di cromo di fresco precipitato l'ossalato acido di ammonio, e cristallizzando dall'acqua. La determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni di cromoossalato di ammonio ha dato i seguenti risultati:

V	λ	μ_v	V	λ	μ_v
2	85,0	170	320	1,05	336
4	49,0	196	640	0,551	353
40	6,58	263	1280	0,283	362
80	3,70	296	2560	0,144	369
160	1,99	318	5120	0,0724	371

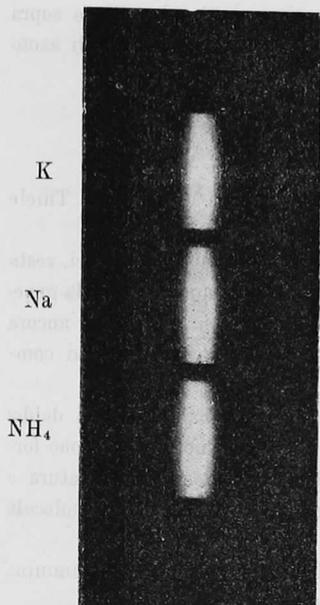
« L'esame dei valori contenuti in questa tabella, dimostra che il cromoossalato di ammonio, come quello di sodio, è nelle soluzioni diluitissime completamente dissociato secondo lo schema:



« La conducibilità elettrica $\mu_\infty = 372$ è naturalmente maggiore per il cromoossalato di ammonio, che per quello di sodio, corrispondentemente alla maggiore velocità dell'ione $\overset{+}{\text{NH}}_4$ paragonata con quella dell'ione $\overset{+}{\text{Na}}$. Inoltre nelle soluzioni più concentrate la dissociazione elettrolitica è considerevolmente diminuita, come si osserva per la soluzione $V = 2$ per la quale la conducibilità elettrica ha il valore $\mu_v = 170$, notevolmente più piccolo di μ_∞ .

« L'esame spettrofotometrico della soluzione $V = 2$ di cromoossalato di ammonio, adoperando il parallelepipedo di Schulze dello spessore di 1 mm., ha dato i seguenti risultati:

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	54°,6	4,742	662-652	63°,9	7,132
670-660	58°,8	5,713	654-644	67°,9	8,491



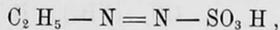
« Se si paragonano questi risultati spettrofotometrici coi precedenti, si osserva che per soluzioni dei cromoossalati di potassio, di sodio e di ammonio, contenenti la grammolecola in un volume di due litri, l'estinzione nelle differenti parti dello spettro è la stessa.

« Per ultimo noi abbiamo eseguito alcune fotografie (fig. 1), paragonando le soluzioni più concentrate, $V = 2$, dei tre cromoossalati in strati di $\frac{1}{2}$ mm. Sebbene tali strati sieno piccoli, tuttavia in causa della forte concentrazione quasi tutta la luce viene assorbita. Raccogliendo sopra una medesima lastra fotografica (1) gli spettri dei tre cromoossalati di potassio, sodio, ed ammonio, noi abbiamo ottenuto immagini identiche.

« Risulta pertanto da questa ricerca che: *i cromoossalati alcalini anche in soluzione concentratissima (20-25%) presentano l'identico spettro: l'assorbimento luminoso di questi sali è assolutamente indipendente dal grado della dissociazione elettrolitica* ».

Chimica. — *Azione dell'acido nitroso sopra le chetoammine.*
Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAN.

« I diazocomposti, che si ottengono per azione dell'acido nitroso sopra le ammine primarie, appartengono in gran parte alla serie aromatica; nella serie alifatica invece non sono noti ancora che pochissimi rappresentanti di questa interessante classe di composti, il più semplice rappresentante de' quali è l'acido diazoetansolfonico



ottenuto da Emilio Fischer (2) per ossidazione dell'idrazina corrispondente:



« In questi ultimi anni Curtius (3) ha scoperta una serie di diazocomposti

(1) Impiegando lastre « Lumière » ortocromatiche, e spostando la lastra in modo da ottenere le corrispondenti posizioni dello spettro, sopra una medesima retta verticale.

(2) Liebig's Annalen, 199, 302.

(3) Berl. Berichte, XVI, 2230 e seg.