

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

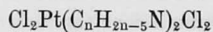
1893

fabbricazione in Roma rendesse quasi impossibile la esecuzione di opere di tal natura.

« L'opera fatta pei nuovi Lungo-Tevere è grandiosa, senza dubbio, ma non so quanto dobbiamo felicitarcene. Se anche la perturbazione del regime delle acque sotterranee di Roma verrà ad essere diminuita da nuove vie di affluenza al Tevere, che una parte di queste acque potrà trovare a monte, o a valle, della città, essa rimarrà sempre un fatto grave, e, dal punto di vista igienico, deplorabile. Dall'altro lato, il cospicuo allargamento dell'alveo urbano del fiume, non compensato nei suoi effetti da una più attiva chiamata alla foce per mezzo dei rettifili proposti dal Possenti e dal Vescovali, ha prodotto un rallentamento nella corrente del Tevere urbano, del quale si possono già apprezzare gli inconvenienti. Il Tevere è, fra tutti i fiumi dell'Italia centrale, il colmatore per eccellenza; tale è l'abbondanza delle terre, e terre feraci, che esso trasporta in ogni sua piena, anche mediocre, e deposita poi dovunque la velocità della sua corrente viene rallentata. Questa potenza colmatrice del Tevere, che gli studi del compianto generale Araldi avevano dimostrata veramente eccezionale, molti di noi sperarono invano di vedere impiegata utilmente nella bonifica degli stagni del Delta tiberino. Essa invece si esercita adesso nell'alveo stesso del Tevere, dentro Roma. Quanto è già avvenuto nei pressi dell'Isola Tiberina, con tanta jattura della estetica e dell'igiene, non è cosa che possa farci augurare lietamente dell'avvenire ».

Chimica generale. — *Sulla reazione di Anderson.* Nota del Socio ALFONSO COSSA.

« È noto che i chimici, adottando una proposta di Oechsner de Coninck <sup>(1)</sup>, designano col nome di reazione di Anderson la proprietà dei cloroplatinati delle basi piridiche corrispondenti alla formola generale:  $(C_nH_{2n-5}NHCl)_2 PtCl_4$ , di eliminare per l'azione dell'acqua alla temperatura dell'ebollizione due molecole di acido cloridrico trasformandosi in un cloruro di una base platino-piridica della forma:



« Continuando negli studi già da qualche anno intrapresi sulle combinazioni basiche del platino, mi è venuta l'idea di indagare se la reazione di Anderson si verifica anche nel cloroplatinato di piridina, e si potesse per conseguenza attribuire a questa importante reazione un carattere di maggiore generalità. Con tale intento ho eseguito una serie di ricerche delle quali indico in questa Nota i più importanti risultati finora ottenuti <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Bull. de la Soc. chim. de Paris. T. XL (1883) pag. 271.

<sup>(2)</sup> La descrizione particolareggiata di queste ricerche formerà argomento di una Memoria che pubblicherò negli Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino.

« 1) Si può ottenere il cloroplatinato di piridina, finora non conosciuto, raffreddando in una miscela di ghiaccio e sale un miscuglio di una soluzione concentrata di cloroplatinato potassico (una molecola) con un eccesso (due molecole) di una soluzione parimenti concentrata di cloruro di piridina leggermente acida. Si comprime fortemente la massa cristallina che si depone, e si lava ripetutamente con alcool. Si ottiene così il cloroplatinato di piridina puro. Questo sale è anidro; solubilissimo nell'acqua, ma non igroscopico; è affatto insolubile nell'alcool. Cristallizza in prismi monoclini, che si estinguono nella luce polarizzata quando lo spigolo più pronunciato del prisma forma colle sezioni dei nicol un angolo di circa 23° gradi. Questi cristalli sono distintamente pleocroici e le vibrazioni parallele all'asse principale del nicol polarizzatore sono di un color rosa molto sbiadito, mentre appaiono di color rosa intenso in una direzione normale alla precedente.

« 2) La soluzione acquosa di cloroplatinato di piridina per l'ebollizione sufficientemente protratta, si decompone, eliminando due molecole di acido cloridrico, e deponendo una materia di colore giallo, pesante microcristallina insolubile, che presenta una composizione corrispondente alla formola:  $Pt(C_5H_5N)_2Cl_2$ , e che potrebbe denominarsi: *composto platinoso di Anderson*, ma che è identica per le sue proprietà al cloruro di platosemidipiridina; come il composto platinico dell'Anderson può ritenersi analogamente identico al cloruro di platosemidipiridina. — Quando l'ebollizione non ha una durata sufficiente per la decomposizione completa, oltre alla formazione del composto platinoso dell'Anderson, si depone dalla soluzione filtrata una altra sostanza ben cristallizzata in prismi di colore giallo, che, analizzata, presenta una composizione corrispondente a quella del sale doppio:

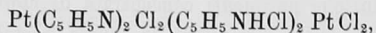


« Pertanto il cloroplatinato di piridina si comporta in un modo affatto analogo a quello che fu osservato per la prima volta da Anderson nel cloroplatinato della stessa base.

« 3) Il cloroplatinato di piridina esposto alla temperatura di 130° gradi in una stufa ad aria, perde il peso di una quantità esattamente corrispondente a due molecole di acido cloridrico per ogni molecola del sale impiegato; e si trasmuta in una polvere di color giallo che analizzata presenta la stessa composizione del composto platinoso di Anderson. Anche qui si manifesta perfetta l'analogia col cloroplatinato di piridina, il quale, come fu recentemente osservato dal prof. L. Balbiano, per l'azione di una temperatura compresa tra 150°-180° gradi si trasforma integralmente nel composto platinico di Anderson (1).

(1) *Sopra i composti plato-pirrazolici*. Nota seconda. Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. I, fasc. 11. Adunanza del 4 dicembre 1892.

« 4) La soluzione acquosa di cloroplatinato di piridina lasciata a sè alla temperatura ordinaria, si decompone gradatamente deponendo una miscela del composto platinoso di Anderson e del sale doppio



e mettendo in libertà dell'acido cloridrico.

« Ho trovato che anche la soluzione del cloroplatinato di piridina puro, cioè non contenente acido cloridrico libero, si disassocia col tempo alla temperatura ordinaria. In una esperienza quantitativa fatta con due grammi di cloroplatinato di piridina sciolti in 150 centimetri cubici di acqua, la decomposizione era completa dopo quarantacinque giorni. Dosando la quantità di acido cloridrico che si rende libero, si vede che questa va progredendo, però con una velocità sempre minore, fino a raggiungere un limite che corrisponde assai approssimativamente alla quantità d'acido cloridrico indicato dalla teoria. Tale risultato è controllato dalla determinazione della quantità del composto platinico di Anderson che va gradatamente deponendosi. Dopo il tempo indicato il liquido era affatto scolorito, ed evaporato a secchezza lasciava appena tracce di residuo.

« 5) Le acque madri della preparazione del cloroplatinato di piridina abbandonate a sè alla ordinaria temperatura, depongono dopo molto tempo una piccola quantità del composto platinoso di Anderson, ed in dose molto maggiore il sale doppio già più volte accennato.

« Il composto platinoso di Anderson è in cristalli minutissimi che esaminati al microscopio risultano costituiti da lamine rombiche di colore giallo pallido il di cui angolo acuto misura circa 65° gradi. Il sale doppio invece si depono in cristalli macroscopici che raggiungono alle volte la lunghezza di due centimetri. Sono prismi ortotomi di colore giallo aranciato e che non presentano un sensibile pleocroismo.

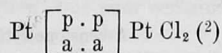
« La soluzione acquosa di questi cristalli per l'ebollizione anche di breve durata, si scompone producendo per ogni molecola di sale doppio disciolto due molecole del composto platinoso di Anderson e due molecole di acido cloridrico.

« 6) Il composto platinoso di Anderson trattato per un tempo sufficiente a bagno maria con acqua regia diluita assorbe una quantità di cloro eguale a quella che contiene, e si trasforma integralmente nel corrispondente composto platinico, come venne dimostrato dalle analisi fattane. Egual risultato, ma meno agevolmente si può raggiungere trattando il composto platinoso con permanganato potassico ed acido cloridrico diluito, oppure per l'azione diretta e moderata del cloro sul composto platinoso sospeso nell'acqua.

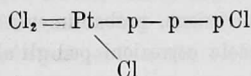
« 7) Qualunque sia il modo col quale è preparato (ebollizione della soluzione acquosa o riscaldamento a 130° del cloroplatinato di piridina) il composto platinoso di Anderson presenta sempre gli stessi caratteri. Esso è una

materia di color giallo citrino a struttura cristallina; quasi insolubile nell'acqua fredda, poco solubile a caldo ed affatto insolubile nell'alcool.

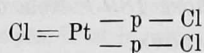
« Il composto platinoso di Anderson è identico per tutte le sue proprietà col cloruro di platososemidipirina, che venne già ottenuto da Jørgensen (1) facendo agire due molecole di piridina sopra una molecola di cloroplatinio potassico in soluzione acquosa. Si può avere una prova convincente di questa identità nell'eguaglianza perfetta della forma cristallina da me riscontrata nei cloroplatinici complessi corrispondenti alla formola:



ottenuti trattando nello stesso modo, cioè prima con ammoniaca, e poi con cloroplatinio potassico, tanto il composto platinoso di Anderson, quanto il cloruro di platososemidipirina preparato direttamente per l'azione della piridina sia a freddo, sia a caldo sopra una soluzione di cloroplatinio potassico. — Per analogia è permesso di ritenere che anche il composto platinico dell'Anderson debba essere riferito al cloruro di cloroplatinosemidipirina:



e non al suo isomero cloruro di platosopiridina



« 8) L'asserzione di Anderson (3), ripetuta ancora nei trattati di chimica, che trattando il cloruro di platinosemidipiridina con un eccesso di piridina, si ottiene un cloruro di platosopiridina, corrispondente al cloruro di platosammina (cloruro della seconda base del Reiset) è inesatta. In questo caso il corpo che si ottiene è molto probabilmente un composto diplatinoso, cioè appartenente alla serie non ancor bene studiata delle basi del platino contenenti in ogni molecola due atomi di questo metallo ».

(1) *Zur Constitution der Platinbasen*. Journ. für prakt. Chemie, vol. XXXIII (1886), pag. 504.

(2) In questa formola *p* ed *a* indicano rispettivamente una molecola di piridina e di ammoniaca.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3<sup>e</sup> série, t. 45 (1855), pag. 366.