

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

Chimica-fisica. — I. *Rifrazione atomica di alcuni elementi.*
 II. *Antimonio, Piombo e Stagno* (1). Nota di A. GHIRA, presentata
 dal Corrispondente R. NASINI.

« In una mia prima Nota (1) esaminai il potere rifrangente di alcune com-
 binazioni del mercurio: qui studio quello dell'antimonio, del piombo e dello
 stagno.

Antimonio.

« Il Gladstone (3) esaminò il tricoloruro e il pentacloruro d'antimonio e
 dedusse i seguenti valori per la rifrazione atomica dell'elemento (riga A, for-
 mula n); come valore definitivo dette poi il numero 24.5 e più tardi 24 (4).

Dal tricoloruro 31.8

Dal pentacloruro 24.5

Il pentacloruro fu esaminato anche dal Haagen (5) il quale trovò:

$$P \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 74.61. \text{ Rifrazione atomica di Sb} = 25.61.$$

« Io ho esaminato i seguenti composti.

Tricoloruro d'antimonio $SbCl_3 = 226.5$.

« Il Gladstone dedusse la rifrazione atomica dell'antimonio anche da
 questa combinazione; ma non mi è stato possibile di trovare in qual modo
 la esaminò. Io l'ho studiata in soluzione benzolica; le costanti del benzolo

adoperato erano $\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0.56591$; $\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d} = 0.33259$.

« Esaminai due soluzioni:

I % 13.5651; $t = 16^\circ 4$; $d_{16.4} = 0.97613$; $\mu_{H_\alpha} = 1.50851$.

$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$ (soluzione) = 0.52094; $\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$ (sostanza) = 0.23442; $P \frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 53.09$

$\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d}$ (soluzione) = 0.30474; $\frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d}$ (sostanza) = 0.14235;

$$P \frac{\mu_{H_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H_\alpha}^2 + 2)d} = 32.24.$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) V. pag. 297.

(3) Loco citato.

(4) Sil. Ann. Journ. (3), XXIX, pag. 55. Anno 1885.

(5) Pogg. Ann. CXXVI, pag. 117. Anno 1867.

II % 22.0531; $t = 20^\circ$; $d_4^{20} = 1.04083$; $\mu_{H\alpha} = 1.51454$.

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0.49435; \quad \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} (\text{sostanza}) = 0.24140; \quad P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 54.67$$

$$\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0.28950; \quad \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} (\text{sostanza}) = 0.13721;$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 31.07.$$

« Di qui si ricaverebbe per la rifrazione atomica dell'elemento:

	Formula n	Formula n^2
I	23.69	14.18
II	25.27	13.01

« Questi numeri non sono troppo concordanti: sembrerebbe quasi che il potere rifrangente aumentasse coll'aumentare della concentrazione: bisogna però tener conto delle difficoltà sperimentali e dell'elevato peso molecolare. Mi sembra però che non vi sia dubbio che il numero trovato dal Gladstone è troppo elevato e che presso a poco l'antimonio ha la stessa rifrazione atomica nel tri- e nel pentacloruro: ciò era stato già visto dal dott. F. Zecchini per il tri- e il pentacloruro di fosforo.

Trifenilstibina $Sb(C_6H_5)_3 = 351$.

« Proveniva dalla fabbrica Schuchardt di Goerlitz. Fu esaminata in soluzione benzolica al 19.738 % alla temperatura di 14° : il benzolo era quello di cui ho dato già le costanti:

$$d_4^{14} = 0.96087; \quad \mu_{H\alpha} = 1.52430; \quad \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0.54565;$$

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} (\text{sostanza}) = 0.46220; \quad P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 162.61.$$

$$\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0.31858; \quad \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} (\text{sostanza}) = 0.26770;$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 93.96.$$

« Da cui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di Sb	31.51	17.70

« La rifrazione atomica è assai più elevata che nel tri- e nel pentacloruro, come era da prevedersi: si ha qui lo stesso comportamento già osservato dal dott. F. Zecchini (1) per le combinazioni analoghe del fosforo.

(1) F. Zecchini, *Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti*. Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche ecc., vol. I, 2° sem., pag. 433.

Cloruro di trifenilstibina $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$.

« Fu preparato da me secondo il processo di Michaelis (2) sciogliendo la trifenilstibina nell'etere di petrolio e facendo poi passare una corrente di cloro alla superficie del liquido sino a che non si formava più precipitato. Raccolsi su filtro, lavai con etere di petrolio e feci cristallizzare dall'alcool. Esaminai tre soluzioni benzoliche: il benzolo aveva le stesse costanti che precedentemente:

I % 18.4535; $t = 20^\circ.2$; $d_4^{20.2} = 0.95579$; $\mu_{\text{H}_\alpha} = 1.51790$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0.54191; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} (\text{sostanza}) = 0.4359; P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 183.94$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0.31702; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} (\text{sostanza}) = 0.2476;$$

$$P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 104.48.$$

II % 20.5830; $t = 20^\circ$; $d_4^{20} = 0.96715$; $\mu_{\text{H}_\alpha} = 1.52072$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0.53840; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} (\text{sostanza}) = 0.4322; P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 182.38$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0.31469; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} (\text{sostanza}) = 0.2456;$$

$$P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 103.64.$$

III. % 22.4884; $t = 20^\circ.1$; $d_4^{20.1} = 0.97935$; $\mu_{\text{H}_\alpha} = 1.52351$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0.53454; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} (\text{sostanza}) = 0.4264; P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 179.95$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0.31217; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} (\text{sostanza}) = 0.2418;$$

$$P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 102.04.$$

« Di qui si ricaverebbe:

		n	n^2
Rifrazioni atomiche di Sb	I	33.24	16.18
	II	31.61	15.34
	III	29.25	13.74

« Sembra, pur tenendo conto degli inevitabili errori sperimentali e del grande peso molecolare, che il potere rifrangente di questa combinazione vada regolarmente diminuendo coll'aumentare della concentrazione. Per piccole

concentrazioni il valore per Sb si avvicina a quello dedotto dalla trifenil-stibina; per concentrazioni elevate a quello dedotto dai cloruri.

« In generale per i composti dell'antimonio può dirsi che non si trovano corrispondenze fra la forma di combinazioni e la rifrazione atomica; piuttosto le variazioni in essa sembrano dipendere dalla natura degli atomi o gruppi costituenti la molecola: variazioni forti non si riscontrano però nei composti sin qui esaminati.

Piombo.

« Il Gladstone (1) assegnò a questo elemento la rifrazione atomica di 24.8 (riga A, formula n) da lui dedotta, sembra, dallo studio del nitrato e dell'acetato di piombo in soluzione acquosa: per la rifrazione molecolare del primo trovò 53.56, per quella del secondo 64.52: egli riporta poi una antica determinazione del Brewster sul nitrato di piombo solido, dalla quale per la parte più luminosa dello spettro risulta il numero 57.0. Posteriormente il Gladstone assegnò al piombo la rifrazione atomica 24.3.

« Io ho esaminato l'acetato di piombo in soluzione e il piombo tetraetile.

Acetato di piombo Pb (C₂H₃O₂)₂

« Esaminai una soluzione acquosa, che conteneva il 38.4719 %, alla temperatura di 25.2:

$$d_4^{25.2} = 1.37669; \mu_{H\alpha} = 1.38557; \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0.28007;$$

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} (\text{sostanza}) = 0.19461.$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 63.24; \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0.17044;$$

$$\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} (\text{sostanza}) = 0.11353; P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 36.89.$$

	n	n^2
Da cui rifrazione atomica di Pb.	23.04	12.89

Piombo tetraetile Pb. (C₂H₅)₄ = 323.

« Fu preparato secondo il processo di Buckton, facendo reagire il cloruro di piombo sopra lo zinco etile. Bolle a 91°-92° alla pressione di mm. 19. Due determinazioni crioscopiche del peso molecolare in soluzione nel bromuro di etilene dettero i seguenti risultati:

(1) Loco citato.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per Pb (C ₂ H ₅) ₄	Peso molecolare	
				trovato	calcolato
3.4189	1.23	0.3597	117.18	328	323.
1.5568	0.60	0.3856	124.48	306	

$$t = 22.4; d_4^{22.4} = 1.64926; \mu_{H\alpha} = 1.50939; \mu_D = 1.51417; \mu_{H\beta} = 1.52689; \mu_{H\gamma} = 1.53430.$$

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 0.30885; P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 99.75; \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 0.18115;$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 58.51.$$

« Di qui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di Pb	33.75	17.87

« È notevole la forte differenza che vi è nella rifrazione atomica del metallo, quando la si deduce dai sali, con quella dedotta dal piombo tetraetile.

Stagno.

« Il Gladstone (1) assegna allo stagno la rifrazione atomica 19.2, ma aggiunge un punto interrogativo: questo numero è dedotto dalle esperienze fatte dal Haagen: più tardi il Gladstone (2) esaminò lo stagno etile Sn (C₂H₅)₄ pel quale ottenne la rifrazione molecolare di 83.12 (riga A, formula n), da cui si ricaverebbe la rifrazione atomica di 18.1, abbastanza concordante con quella dedotta dal tetracloruro: esaminò poi anche il protocloruro in soluzione acquosa al 35 % contenente un po' di acido cloridrico e trovò la rifrazione molecolare di 48.70, da cui si ricava la rifrazione atomica di 28.9, numero che differisce moltissimo dagli altri (3). Nei trattati, in base alle esperienze di Gladstone, alla rifrazione atomica dello stagno si assegnano i valori 27.0 e 18.6.

Cloruro stannoso Sn Cl₂ = 188.

« Volli esaminare il cloruro stannoso per rendermi conto delle forti differenze trovate dal Gladstone. Preparai una soluzione acquosa al 63.3392 %:

(1) Loco citato.

(2) J. H. Gladstone, *Molecular refraction and dispersion of various substances*. Journ. Chem. Soc., anno 1891, pag. 290.

(3) J. H. Gladstone, *The molecular refraction and dispersion of various substances in solution*. Journ. Chem. Soc. anno 1891, pag. 591.

le osservazioni furono fatte alla temperatura di 26°.2: il titolo fu determinato coll'analisi:

$$d_4^{26.2} = 1.84358; \mu_{H\alpha} = 1.53367; \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0.28846:$$

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} \text{ (sostanza)} = 0.26238.$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 49.58; \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,16852;$$

$$\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} \text{ (sostanza)} = 0.14682; P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 27.74.$$

Di qui rifrazione atomica di Sn $\begin{matrix} n & n^2 \\ 29.98 & 15.70 \end{matrix}$

« Il numero da me trovato è anche superiore a quello del Gladstone. Non vi è quindi dubbio che lo stagno nel bi- e nel tetracloruro ha rifrazioni atomiche differentissime.

Stagno tetrametile Sn (CH₃)₄ = 178.

« Lo preparai facendo agire il joduro di metile sulla lega di stagno al 14 % di sodio. Bolliva a 76°-77° (corr.) alla pressione di mm. 760.5 ridotta a 0°. — Due determinazioni crioscopiche del peso molecolare dettero i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per Sn (CH ₃) ₄	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
3.9519	1.15	0.2907	51.74	171.99	
1.5947	0.43	0.2696	47.98	168.99	178.

$$d_4^{25.5} = 1.29136; \mu_{H\alpha} = 1.51749; \mu_D = 1.52990; \mu_{H\beta} = 1.52638; \mu_{H\gamma} = 1.53141$$

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 0.40073; \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 0.23446;$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 71.32; P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 41.73.$$

Di qui rifrazione atomica di Sn $\begin{matrix} n & n^2 \\ 35.72 & 19.33 \end{matrix}$

Stagno tetraetile Sn (C₂H₅)₄.

« Lo preparai trattando la lega di stagno al 14 % di sodio con joduro di etile: riscaldai prima a bagno maria poi a bagno a olio a 150° fino a reazione finita. È un liquido che bolle a 179° alla pressione di mm. 760.8. — Una determinazione di densità di vapore col metodo di V. Meyer dette i seguenti risultati:

$$p = 0.0777; V = 8 \text{ c.c.}; t = 24^\circ; H = 758.5.$$

« Da cui:

	trovato	calcolato per Sn (C ₂ H ₆) ₄
Densità di vapore rispetto all'aria	8.43	8.0

« Due determinazioni crioscopiche del peso molecolare in soluzione benzolica dettero i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per Sn (C ₂ H ₆) ₄	Peso molecolare	
				trovato	calcolato
3.5414	0.73	0.2061	48.22	237	234.
2.3781	0.50	0.2102	49.18	233	

$$d_4^{19.1} = 1.18484; \mu_{H\alpha} = 1.46665; \mu_D = 1.46835; \mu_{H\beta} = 1.47895; \mu_{H\gamma} = 1.48564$$

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 0.39385; \quad \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 0.23403;$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 92.36; \quad e P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 54.76$$

« Il numero da me ottenuto differisce del tutto da quello già avuto dal Gladstone (84.12): non so quali possano essere le ragioni di una sì forte divergenza.

	<i>n</i>	<i>n</i> ²
Di qui rifrazione atomica di Sn	26.36	14.12

« I valori che si ricavano dalle combinazioni organometalliche, specialmente da quella metilica, sono al solito i più elevati: importantissimo mi sembra il fatto ormai bene accertato che nel bicloruro lo stagno ha una rifrazione atomica assai maggiore che nel tetracloruro, mentre per gli altri metalloidi ciò non accade: anzi si nota piuttosto una maggiore rifrazione nel composto più clorurato, come nei due cloruri di fosforo. Questo comportamento riavvicinerebbe lo stagno al carbonio, il quale come è noto ha una rifrazione atomica assai maggiore nel percloroetilene C₂Cl₄ che nel tetracloruro di carbonio CCl₄ ».

Chimica. — *Sopra un composto dell'acido picrico con l'inetol* (1). Nota del dott. G. AMPOLA, presentata dal Socio PATERNÒ.

« Avendo letto negli *Archives des sciences biologiques* di Pietroburgo (t. II, n. 1) una Nota di R. Goediké sui composti che l'acido picrico forma coi fenoli, non mi è sembrato privo di un certo interesse di pubblicare lo studio da me fatto di un composto analogo che l'acido picrico forma con l'inetol.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.