

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

fusione ancor più elevato del carbazolo promuove, specialmente a deboli concentrazioni, in gran preponderanza il congelamento di quest'ultimo, mentre invece di fenantrene ne cristallizza assai poco. Se esso si separasse in proporzione più notevole, la depressione raggiungerebbe il valore teorico e potrebbe sorpassarlo.

« Le esperienze ora comunicate e le considerazioni, che se ne deducono sembrano provare che la teoria di van't Hoff sulle soluzioni solide non dà sempre ragione del perchè si debba ottenere una depressione molecolare minore della teorica in tutti quei casi in cui nel congelamento di una soluzione non vi ha separazione di puro solvente. La contraddizione coi risultati sperimentali si manifesta all'evidenza quando si vuole con essa spiegare il comportamento crioscopico delle mescolanze isomorfe, che pure sono, nel più stretto senso della parola, i migliori esempi di soluzioni solide. E la dimostrazione ideata dal van't Hoff non dà altresì una spiegazione soddisfacente di altre anomalie osservate in questi casi, quali per esempio quella del decrescere o dell'andamento irregolare dei pesi molecolari col variare delle concentrazioni, che si verifica sempre, quando la sostanza sciolta fonde più basso del solvente ed anche meglio quando è liquida (p. es. indene in naftalina).

« Io ritengo invece, che ogni qualvolta nel congelamento di una soluzione cristallizza col solvente parte della sostanza sciolta, la soluzione medesima tende ad uniformarsi alle leggi che regolano le mescolanze isomorfe. Questa tendenza è la causa che produce l'eccezione alla legge generale del congelamento, la quale si manifesterà più o meno spiccatamente nei diversi casi, e sulla quale influirà principalmente il punto di fusione delle sostanze sciolte ».

Chimica. — *Sul carbonato acido di tallio* ⁽¹⁾. Nota di G. GIORGIS, presentata dal Socio PATERNÒ.

« Lamy e Des Cloizeaux in una loro Memoria ⁽²⁾ riflettente lo studio chimico, ottico e cristallografico dei sali di tallio, che essi preparano abbandonando all'azione dell'acido carbonico dell'aria una soluzione di ossido talloso, soggiungono:

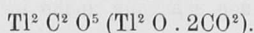
« Nous ajouterons au point de vue chimique, qu'en faisant passer longtemps à froid comme à chaud, un courant d'anhydride carbonique dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, et laissant ensuite évaporer spontanément les dissolutions il ne nous a pas été possible de produire de sesquioxide ou de bicarbonate ».

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio dell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

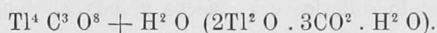
⁽²⁾ Lamy et Des Cloizeaux, *Études chimiques, optiques et cristallographiques sur les sels de thallium*. Ann. de Chim. et de Phys. XVII [4], pag. 310.

« Questa asserzione è confermata dal Werther ⁽¹⁾ il quale, non negando che il carbonato acido possa formarsi in soluzione, dice di mai averlo potuto separare; inquantochè una soluzione di ossido talloso, soprassatura di anidride carbonica col lento evaporamento o colla precipitazione con alcole dà sempre cristalli aciculari o tabulari di carbonato neutro.

« Carstanjen ⁽²⁾ invece asserisce che l'ossido talloso è precipitato da una soluzione soprassatura di acido carbonico mediante l'alcole in aghi cristallini facilmente solubili nell'acqua, la cui composizione sarebbe



« S. M. Iørgensen ⁽³⁾ finalmente ammette l'esistenza del carbonato acido di tallio e gli attribuisce la composizione della formola seguente:



« Parve a me che Lamy e Des Cloizeaux nel loro tentativo di preparazione del carbonato acido di tallio non si erano messi in condizioni favorevoli alla sua formazione, anzitutto perchè avendo presa una soluzione satura di ossido talloso, troppo facilmente poteva separarsi per azione dell'anidride carbonica, del carbonato neutro che ha una solubilità relativamente piccola alla temperatura ordinaria [4,15 % a 15° (Crookes) — 5,25 % a 18° (Lamy)].

« È vero che gli autori hanno operato anche a caldo, ed allora la solubilità del carbonato neutro aumenta considerevolmente [12,85 % a 62° (Lamy) — 22,4 % a 100° (Lamy)]; ma bisogna in tal caso tener conto dell'azione del calore, che è tutt'altro che favorevole alla formazione del carbonato acido.

« D'altra parte poi anche il Carstanjen ed il Iørgensen, pur ammettendone l'esistenza, sono però discordi sulla composizione non solo, ma mentre il primo lo dice anidro, il secondo no. Volli pertanto tentarne anch'io la preparazione; fin da principio però lasciai da parte il metodo proposto dal Carstanjen nella tema che l'azione disidratante dell'alcole potesse manifestarsi in qualche modo sul composto formatosi.

« Mi servii invece del metodo accennato dal Lamy e Des Cloizeaux, modificandolo però a seconda delle osservazioni surriferite, ossia impiegando delle soluzioni relativamente poco sature.

« Io partii da 20 grammi di un miscuglio di ossido talloso ed ossido tallico che misi in digestione nell'acqua scaldando all'ebullizione. Filtravo, e la parte indisciolta raccolta sul filtro ed essiccata la portavo al rosso in un

(1) G. Werther, *Thallium sulat, thallium carbonat*, ecc. ecc. Journ. f. Prakt. Chem. XCII, 132.

(2) Carstanjen, *Thallium carbonat und thallium bicarbonat* ecc. Journ. f. Prakt. Chem. CII, 65.

(3) Gmelin-Krant, *Handbuch der Anorganischen Chemie*. Band. III. 173.

crogiuolo di ferro, ciò allo scopo di favorire la formazione di ossido talloso; inquantochè si sa che il perossido di tallio al rosso dà ossido talloso.

« Polverizzavo il tutto finamente e trattavo di nuovo con acqua all'ebullizione, rifiltravo unendo il filtrato al primo ottenuto.

« Ripetevo questo trattamento diverse volte e la soluzione così avuta evaporavo alcun poco a bagno maria, e poi la sottoponevo all'azione dell'anidride carbonica in una capsula d'argento.

« Mi parve poi essenziale il mantenere la soluzione continuamente satura di anidride carbonica non solo, ma anche in un'atmosfera dello stesso gaz, parendomi tali condizioni molto favorevoli alla formazione del carbonato acido.

« A tale scopo ponevo la capsula contenente la soluzione sotto una campana di vetro ad acido solforico e vi facevo gorgogliare una corrente d'anidride carbonica, che, sia all'entrata che all'uscita della campana, era obbligata ad attraversare dell'acido solforico bollito; per cui la campana non poteva avere comunicazione coll'aria esterna.

« Continuai così a far passare lentamente la corrente di anidride carbonica, finchè mi avvidi che la concentrazione della soluzione era tale che accennava a cristallizzare.

« Ritrassi allora il tubo da cui arrivava l'anidride carbonica finchè non pescava più nel liquido, per non disturbare la cristallizzazione, non interrompendo però la corrente.

« Ottenni in questo modo dei cristalli aghiformi che raccolsi su un filtro e potei analizzare.

« La preparazione era cominciata verso il principio di gennaio e non era finita che verso la metà di marzo.

« Nel prodotto raccolto determinai anzitutto il tallio a solfato, trattandone una certa quantità con acido solforico diluito, tirando a secco ed eliminando l'acido solforico, prima direttamente e poi coll'aiuto del carbonato ammonico.

« Determinai poi l'acido carbonico per perdita di peso coll'apparecchio descritto da Fresenius⁽¹⁾ avendo cura per eccesso di precauzione di unire al tubo da cui si sviluppava la CO² un tubo a cloruro di calcio preventivamente pesato e che ripesavo dopo, onde eliminare il dubbio delle possibili perdite di peso, per non essere l'anidride carbonica ben secca.

« Ecco i risultati ottenuti:

gr. 0,6789 di sostanza diedero gr. 0,6420 di solfato di tallio ossia gr. 0,5401 di Tl² O ;

gr. 0,6690 di sostanza trattati con acido solforico perdettero di peso per CO² eliminata gr. 0,1116.

(1) R. Fresenius, *Traité d'analyse chimique quantitative*, pag. 361. Paris 1867.

« Per cui si ha :

	trovato	calcolato per TlHCO^3
$\text{Tl}^2 \text{O} \%$	79,50	79,96
CO^2 »	16,69	16,63
$\text{H}^2 \text{O}$ per differenza	3,81	3,41
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

« Non avendo potuto per mancanza di prodotto determinare l'acqua, che avevo però constatata qualitativamente, mi accinsi ad un'altra preparazione, tanto più che essendo il percentuale di essa molto piccolo, era necessario operare su una quantità di sostanza piuttosto rilevante.

« Ripetei la preparazione nel modo sovraindicato. Questa volta, quando incominciò la cristallizzazione, si formarono sul fondo della capsula in seno al liquido due grossi cristalli; ma sfortunatamente qualche giorno dopo la campana fu invasa dal sole per qualche ora; per cui essendo aumentata l'evaporazione venne affrettata la cristallizzazione; cosicchè dovetti raccogliere il prodotto dopo poche ore.

« Di questo i due cristalli grossi sopraccennati stavano sempre in seno al poco liquido rimasto, separati dall'altra parte del prodotto che erasi invece deposto alla periferia e di cui una parte anche era fuori del liquido; onde eretti bene di raccogliarli separatamente.

« Su di essi feci una determinazione di anidride carbonica col seguente risultato:

gr. 0,8395 di sostanza trattati con acido solforico perdettero di peso per CO^2 eliminata gr. 0,1393.

« Ossia :

	trovato	calcolato per TlHCO^3
$\text{CO}^2 \%$	16,59	16,63

« Mi trovavo dunque in presenza dello stesso prodotto analizzato precedentemente; ma quando volli determinare il tallio nell'altra porzione raccolta separatamente, e che come dissi sopra si era deposta verso i bordi del liquido, ecco i risultati che ebbi:

gr. 1,0898 di sostanza diedero gr. 1,0758 di solfato di tallio ossia gr. 0,90476 di $\text{Tl}^2 \text{O}$.

« Per cui:

	trovato	calcolato per TlHCO^3
$\text{Tl}^2 \text{O} \%$	83,02	79,96

« Si trattava adunque di un miscuglio, oppure il composto aveva perduto anidride carbonica e forse acqua (aumentando così il percentuale in tallio)

per azione forse del calor solare; ciò che non era avvenuto pei grossi cristalli separatisi prima e che erano rimasti in seno al liquido

« A queste conclusioni mi condusse l'osservazione della composizione centesimale del carbonato neutro, dell'acido rispondente alla formola



e di quello di Iørgensen ⁽¹⁾, nonchè degli altri che possibilmente si possono formare.

« Per confermare meglio la cosa, tentai di determinare l'anidride carbonica nella sostanza che mi rimaneva, ma per cause accidentali la determinazione non potè essere finita.

« Per la terza volta ripetei la preparazione sempre colle stesse precauzioni; la temperatura si era però notevolmente alzata; inquantochè si era arrivati al mese di maggio ed ottenni perciò il prodotto cristallizzato molto più presto, cioè in una quindicina di giorni, mentre la prima volta vi avevo impiegati due mesi.

« Le analisi fatte su due porzioni (raccolte separatamente coi soliti criteri) difatti mi resero manifesto che mi trovavo in presenza di miscugli, per cui credo inutile qui riportarle; giova però notare che il percentuale dell'anidride carbonica si mantenne sempre di molto superiore a quello del carbonato neutro.

« Io sono pertanto convinto che influisca assai sulla formazione del carbonato o dei carbonati acidi, se sono in più, la lenta concentrazione della soluzione, ciò che si ottiene molto meglio nella stagione invernale.

« Concludendo mi pare provato:

« 1.° Che il tallio può dare almeno un carbonato acido; inquantochè il

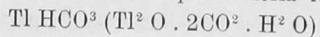
(1)	$\text{TI}^2 \text{CO}^3$	$(\text{TI}^2 \text{O} \cdot \text{CO}^2)$
	$\text{TI}^2 \text{O}$	90,58
	CO^2	9,42
		100,00

TI HCO^3	$(\text{TI}^2 \text{O} \cdot 2\text{CO}^2 \cdot \text{H}^2 \text{O})$
$\text{TI}^2 \text{O}$	79,96
CO^2	16,63
$\text{H}^2 \text{O}$	3,41
	100,00

$\text{TI}^4 \text{C}^3 \text{O}^8 + \text{H}^2 \text{O}$	$(2\text{TI}^2 \cdot \text{O} \cdot 3\text{CO}^2 \cdot \text{H}^2 \text{O})$	Iørgensen
$\text{TI}^2 \text{O}$		84,91
CO^2		13,25
$\text{H}^2 \text{O}$		1,84
		100,00

percentuale della CO_2 è stato sempre di gran lunga superiore a quello del carbonato neutro che è uguale a 9,42.

“ 2.° Il carbonato acido da me ottenuto nella prima preparazione, e che si riprodusse in parte nella seconda, è quello della formula



che corrisponde a quello di Carstanjen quando ad esso si aggiunga una molecola d'acqua ».

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 4 luglio al 5 agosto 1894.

- Ador E.* — Jean-Charles Galissard de Marignac. Notice biographique. Genève, 1894. 8°.
- Agües Léonce.* — Miscellanées mathématiques. Barcelona, 1894. 8°.
- Arrigoni degli Oddi E.* — Materiali per la Fauna padovana degli animali vertebrati. I. II. Milano, 1894. 8°.
- Id.* — Note ornitologiche. Siena, 1894. 4°.
- Id.* — Il *Turdus fuscatus* Pallas, nel Bergamasco. Siena, 1893. 8°.
- Id.* — Un ibrido naturale di *Anas boschas* (Linnaeus), e *Penelope Mareca* (Linnaeus) preso nel Veneto. Padova, 1893. 8°.
- Birkeland K.* — Ueber die Strahlung electromagnetischer Energie im Raume. Leipzig, 1894. 8°.
- Branzoli G.* — Dell'udito. — Schediasmi musicali. Roma, 1894. 8°.
- Bugge Sophus.* — Norges Indskrifter med de aeldre Runer. I, II. Christiania, 1894. 4°.
- Carazzi D.* — Sulle condizioni dell'Ostricoltura nel Mare piccolo di Taranto. Milano, 1894. 8°.
- Catalogo di carte e libri pubblicato dal R. Istituto geografico militare. Luglio, 1894. 4°.
- Cerboni G.* — Dizionario pratico ad uso dei commercianti industriali etc. Fascicoli 51-56. Lett. M. Milano, 8°.
- Clerici E.* — Sulle spugne fossili del suolo di Roma (*Potamospongie*). Roma, 1894. 8°.
- D'Ovidio E.* — Per Giuseppe Battaglini, parole commemorative. Torino, 1894. 8°.
- Id.* — Sulle funzioni Thetafuchsiane. Torino, 1894. 8°.
- Fermat.* — Oeuvres publiées par les soins de M. M. Paul Tannery et Charles Henry etc. Tome deuxième. Paris, 1894. 4°.
- Giazzi F.* — Intorno alla natura e all'uso dei tubi di comunicazione colla pompa-tromba a mercurio Alvergniat, tipo Sprengel, e proposta di modificazioni. Perugia, 1894. 8°.