

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

I° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

L'impressione prodotta dai raggi di Röntgen è molto più stretta e più debole di quella dovuta alla luce di fluorescenza. Non per ciò si può sostenere che l'emissione dei primi non duri quanto quella della seconda; giacchè anche a lastra ferma si manifesta una consimile diversità, prodotta senza dubbio dallo espandersi dell'azione fotografica oltre i confini illuminati a motivo della luce intensa e della posa lunga.

Sarebbe interessante ripetere quest'esperienza ponendosi possibilmente al riparo da tale perturbazione, e servendosi d'un interruttore rotante più esatto.

Chimica generale. — *Nuove ricerche sulla reazione di Anderson.* Nota del Socio ALFONSO COSSA.

Con una Nota già pubblicata nei Rendiconti di questa Accademia (1) ho fatto conoscere che la reazione di Anderson (eliminazione di due molecole d'acido cloridrico) caratteristica dei cloroplatinati delle basi piridiniche si verifica anche nei cloroplatinati delle stesse basi.

Con nuove esperienze, delle quali ora comunico brevemente i risultati, ho trovato che la reazione di Anderson è suscettibile di una ulteriore generalizzazione, inquantochè essa si applica al cloropalladato di piridina, ed ai cloropalladiti e cloroplatinati di ammine non appartenenti alla serie delle piridine.

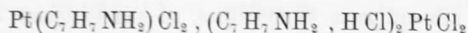
1). Quando, alle ordinarie temperature, ad una soluzione acquosa concentrata e neutra di cloridrato di piridina si aggiunge una soluzione neutra di cloropalladato potassico, dopo pochi minuti comincia a separarsi una materia cristallina di color giallo carico, e la soluzione va sempre più acquistando reazione acida a misura che aumenta la quantità della materia separata. Questa, esaminata al microscopio, risulta formata da minutissimi prismi ortodetrici, sforniti di sensibile dicroismo. Dai risultati di tre analisi si deduce che questi cristalli hanno una composizione corrispondente alla formola: $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ identica a quella del cloruro di palladosopiridina che si può ottenere direttamente facendo agire in quantità limitata la piridina sopra una soluzione di cloruro palladoso, oppure decomponendo, alla temperatura dell'ebollizione, o per l'azione di un acido, una soluzione di cloruro di palladosopiridina. — Pertanto nelle condizioni della mia esperienza il cloropalladato di piridina ha un'esistenza effimera, e la reazione di Anderson si inizia e si compie con una velocità molto più grande di quella da me precedentemente osservata sperimentando col cloroplatinato della stessa base.

2). Il cloropalladato di anilina perde due molecole di acido cloridrico con prontezza pressochè eguale a quella riscontrata per il cloropalladato di piridina. Il cloruro di palladosoanilina è costituito da minutissimi prismi

(1) Rend. della R. Acc. dei Lincei. Vol. II, sem. 2°, serie 5°. Seduta del 3 dicembre 1893.

ortoedrici di colore giallo sbiadito, quasi affatto insolubili nell'acqua e nell'alcool. — Minore è la velocità della reazione di Anderson osservata nel cloroplatinato di anilina. Per ottenere prontamente dalla soluzione di questo sale l'eliminazione di due molecole di acido cloridrico, occorre riscaldare fino verso i 60° gradi la miscela delle due soluzioni neutre di cloridrato di anilina e di cloroplatinato potassico. — Il cloruro di platosanilina è una polvere di colore giallo-grigiastro formata da esilissimi prismi monoclini che si estinguono nella luce polarizzata quando lo spigolo più pronunziato del prisma forma colla sezione principale del nicol un angolo di circa 34' gradi.

3). La reazione di Anderson avviene immediatamente alla temperatura ordinaria in una mescolanza di soluzioni neutre di cloridrato di paratoluidina e cloropalladato potassico. Il cloruro di palladoso-paratoluidina è costituito da una polvere microcristallina che depolarizza la luce. — Una miscela di cloridrato di paratoluidina e di cloroplatinato potassico depone lentamente a freddo, immediatamente ad una temperatura vicina a quella dell'ebollizione, il cloruro di platosoparatoluidina, il quale è formato da una polvere di colore bianco-grigiastro criptoeristallina. — Separando il precipitato deponesi immediatamente per l'azione del calore, e lasciando a sè le acque madri, queste depongono delle belle lamine monocline di colore giallo rossastro, le quali hanno una composizione corrispondente alla formola:



e che rappresenta una combinazione intermedia, omologa a quella da Anderson ottenuta nella decomposizione del cloroplatinato e da me in quella del cloroplatinato di piridina.

4). Il cloropalladato, il cloroplatinato ed il cloroplatinato di monobenzilammina non danno luogo alla reazione di Anderson, quantunque la monobenzilammina sia isomera della paratoluidina.

5). La reazione d'Anderson è una reazione limite e la sua velocità, per una data temperatura, diminuisce non solo in funzione della concentrazione, ma anche in funzione della quantità di acido cloridrico eliminato, perchè questo acido cloridrico, quando ha raggiunto un certo limite, deve impedire il proseguimento della reazione. Che ciò realmente sia, può essere dimostrato col seguente esperimento col quale ho ottenuto che la eliminazione dell'acido fosse completa. — In un recipiente contenente una soluzione di cloridrato di paratoluidina (due molecole) e di cloroplatinato di potassio (una molecola) ho immerso un cristallo di calcite, il quale saturava l'acido cloridrico mano mano che si separava, e così potei ottenere quantità di cloruro di platosoparatoluidina e della combinazione sopra accennata di questo corpo con il cloroplatinato di paratoluidina, che complessivamente corrispondevano a pressochè tutta la quantità del cloridrato di paratoluidina primitivamente impiegato.