

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

V. I vari gas cimentati in uno stesso tubo con gli stessi elettrodi, presentano quasi la stessa conducibilità; se alcuni di essi reagiscono con gli elettrodi, allora abbiamo forti cambiamenti rispetto ad altri gas (come p. e. adoperando acido cloridrico con elettrodi rame) e questo si spiega facilmente con la modificazione che subisce l'elettrodo negativo.

VI. Col diminuire della pressione aumenta la conducibilità dei gas scaldati ad alta temperatura.

Non abbiamo potuto fare determinazione per pressioni inferiori ai cinque millimetri, che potrebbero riuscire interessanti.

Da tali risultati si potrebbe concludere che la conducibilità delle fiamme analoga a quella dei gas scaldati ad alte temperature in tubo chiuso, è dovuta a trasporto d'elettricità per *convezione*. Le particelle gassose per caricarsi d'elettricità negativa richiederebbero di essere almeno parzialmente dissociate, e quindi tale conducibilità è possibile soltanto a partire da temperature elevate; aumentando con la temperatura la frequenza di tali particelle dissociate e l'elettrodo negativo poroso offrendo più facile contatto con queste, aumenterebbe la conducibilità del gas caldo con la temperatura di questo e la porosità dell'elettrodo negativo.

Chimica. — Nuove osservazioni sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente (1).
Nota di FELICE GARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel mio primo lavoro (2) su questo argomento io ho comunicato che l'indene sciolto in naftalina fornisce abbassamenti del punto di congelamento anormali: e, per molte ragioni già espresse a suo tempo, la causa dell'anomalia va cercata, con ogni probabilità, nella separazione di parte dell'indene con il solvente solido.

Già allora era mio intendimento di completare, non appena mi fosse possibile, lo studio crioscopico di tutti i corpi della serie indenica: l'occasione di porlo in effetto mi venne fornita in quest'anno dai signori Kraemer e Spilker (3), dacchè essi hanno isolato in discreta quantità dal catrame di carbon fossile, il rappresentante più semplice di questa classe di corpi e cioè il *ciclopentadiene*. Di questo interessante idrocarburo, già intraveduto da altri chimici nei prodotti di distillazione del catrame di carbon fossile, i detti autori hanno fatto uno studio accurato e sono riusciti a metterne in chiaro la costituzione. Questa è confermata, come si vedrà, dalle esperienze crioscopiche descritte nella presente Nota.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della Università di Bologna.

(2) Gazz. Chimica, t. XXII, parte 2^a, pag. 245, 1892.

(3) Berichte, 1896, vol. XXIX, pag. 552.

Ciclopentadiene (1).

Amnesso che il composto della formola $C_5 H_6$ corrisponda effettivamente al furano ed al pirrolo, esso dovrebbe presentare un comportamento crioscopico anormale in soluzione di benzolo, dacchè è questo l'idrocarburo aromatico col quale esso sta nella medesima relazione che passa fra l'indene e la naftalina. Ed era inoltre molto probabile che, verificandosi tale anomalia essa sarebbe poco spiccata o per lo meno alquanto minore di quella propria del pirrolo in benzolo: ciò perchè ho già trovato che in naftalina l'indene è meno anormale dell'indolo, ed in generale ho constatato che passando dai nuclei complessi a quelli più semplici, diminuisce, nella sua entità, la caratteristica anomalia. Ambedue queste previsioni si sono verificate.

Dalla Memoria di Kraemer e Spilker si rileva che il ciclopentadiene si trasforma spontaneamente in un polimero avente doppio peso molecolare. Era della massima importanza per me l'assicurarmi ch'io eseguivo le determinazioni crioscopiche sopra ciclopentadiene puro, esente da ogni traccia di polimero. Per questa ragione io ho purificato il composto distillandolo ripetutamente a bagno maria con deflemmatore, e soprattutto poi ho avuto cura di introdurlo nell'apparecchio crioscopico non appena distillato, lasciandolo a sè solo pochi minuti. Per pesarlo ed introdurlo nell'apparecchio di Beckmann mi servii della pipetta picnometrica di Sprengel.

Ciclopentadiene in benzolo, $C_5 H_6 = 66$

concentrazione	abbassamento	Peso molecolare trovato	
		colla costante = 49,	colla costante = 53
I 0,5401	0°,34	78	84,1
II 1,4820	0,96	76	81,8
III 2,3051	1,49	75,7	81,4
IV 3,4830	2,24	76,2	82,5
V 5,8098	3,64	78,2	84,5

La deviazione dei pesi molecolari trovati dal valore teorico non è, come si vede, molto rilevante: però il loro andamento alle varie concentrazioni stabilisce con sicurezza, che si tratta di soluzione anormale perchè nel congelamento si separa una soluzione solida. Di fatti si osserva anche questa volta un lieve decrescere del peso molecolare con l'aumentare delle concentrazioni: e solo quando queste sono elevate, il peso molecolare trovato risale nuovamente.

(1) Il ciclopentadiene nonchè il polimero nel quale esso si trasforma, che servirono a queste esperienze, vennero messi gentilmente a mia disposizione dal sig. dott. G. Kraemer di Berlino. Sono lieto di porgergli qui i miei sentiti ringraziamenti per la sua cortesia già altra volta sperimentata.

G. Ciamician.

A fine di far risaltare meglio tale anomalia ed anche per essere più sicuro che il ciclopentadiene trattato come dissi sopra non contiene tracce di polimero, ho eseguito alcune determinazioni in soluzione di paraxilene. In questo solvente l'anomalia doveva cessare, perchè i due idrocarburi che fanno da solvente e da corpo sciolto più non si corrispondono.

Ciclopentadiene in paraxilene, $C_5H_6 = 66$

	concentrazione	abbassamento	peso molecolare (costante = 43)
I	0,8729	0°,57	65,8
II	1,5010	0, 96	67,2
III	2,3784	1, 44	71,0

La soluzione congela dunque secondo la teoria, ed i pesi molecolari che si ottengono crescono regolarmente con l'aumentare delle concentrazioni.

Il fenomeno opposto, ch'io ho veduto verificarsi molte volte, mi pare quindi diventi sempre più una caratteristica di quelle soluzioni che congelano anormalmente in seguito a separazione di soluzione solida. Nel mio ultimo lavoro ⁽¹⁾ ho cercato di dare, di questo fatto, una spiegazione che mi sembra in buona armonia con la teoria di van't Hoff.

Diciclopentadiene.

Per studiare il comportamento crioscopico di questo corpo in vari solventi, l'ho purificato accuratamente distillandolo più d'una volta a pressione ridotta, secondo le norme consigliate da Kraemer e Spilker.

Stavolta ho cercato di assicurarmi che il composto non conteneva tracce della combinazione monomolecolare: esso di fatti fondeva a 32°,5 e bolliva a 84° alla pressione di 30 mm.

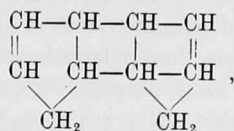
Diciclopentadiene in benzolo, $C_{10}H_{12} = 132$

	concentrazione	abbassamento	peso molecolare (costante = 49)
I	0,7302	0°,275	130
II	1,7410	0, 68	129,2
III	2,9010	1, 09	131

Passando dal monociclopentadiene al composto bimolecolare, sparisce adunque del tutto l'anomalia in soluzione benzolica. Si tratta però di un corpo che ha evidentemente la stessa funzione chimica del primo e molta analogia con esso in tutte le sue proprietà. Anche ciò prova, dunque, che la funzione chimica non esercita alcuna influenza sulla formazione di soluzioni solide; perchè il fenomeno si verifichi è d'uopo anzitutto che i corpi ciclici funzionanti da solvente e da corpo sciolto, siano dello stesso ordine.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. V, 1° semestre, pag. 204.

Secondo Kraemer e Spilker il dicitopentadiene avrebbe la formola:



epperò sarebbe un composto a tre nuclei. È presumibile perciò ch'esso ri-prenderà il comportamento anormale solo quando verrà sciolto in un idro-carburo a tre nuclei analogamente costituito.

Nella speranza di portare qualche contributo allo studio della costituzione di questo interessante polimero, io l'ho successivamente sperimentato in soluzione di naftalina, di difenile e di fenantrene: ed in tutti e tre i solventi ho constatato un comportamento normale.

Dicitopentadiene in naftalina, $\text{C}_{10}\text{H}_{12} = 132$

	concentrazione	abbassamento	peso molecolare (costante = 70)
I	0,5032	0°,27	130,4
II	1,0269	0, 54	133,1
III	2,2811	1, 16	137,6
IV	5,1770	2, 55	142,1

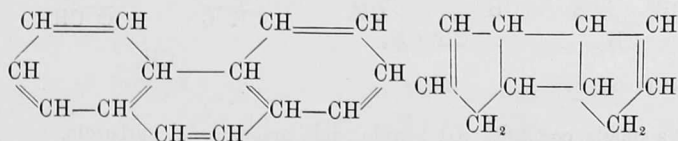
Dicitopentadiene in difenile (costante = 80)

I	0,6660	0, 40	133,2
II	1,8350	1, 11	133,4
III	3,0663	1, 77	138
IV	5,9410	3, 39	140

Dicitopentadiene in fenantrene (costante = 120)

I	1,0721	0°,99	130
II	2,6457	2, 44	130,1
III	3,5020	3, 18	132.

Rispetto al comportamento della soluzione fenantrenica, nulla si poteva prevedere dacchè quantunque ambedue i composti siano dello stesso ordine, pure dall'esame delle formole rispettive



si vede che siamo ben lungi dall' avere una corrispondenza perfetta. Soprattutto si può osservare che il nucleo mediano del dicitopentadiene è fatto con soli 4 atomi di carbonio, quello del fenantrene con 6: e siccome soluzioni formate da corpi tra i quali intercedono simili relazioni non furono finora sperimentate, così a priori non si poteva con fondamento fare alcuna supposizione.

Il comportamento normale della soluzione fenantrenica adunque non infirma per nulla la formola di costituzione proposta da Kraemer e Spilker pel dicitopentadiene.

Fluorene.

Per completare la serie degli indeni era necessario ch' io sperimentassi pure il fluorene.

Questo composto che, come è noto, è l' indene corrispondente al fenantrene, è normale in soluzione di benzolo e di naftalina, laddove sciolto nel fenantrene ne innalza addirittura il punto di fusione e sembra costituire con esso una miscela isomorfa.

Fluorene in benzolo, $C_{13}H_{10} = 166$

	concentrazione	abbassamento	peso molecolare (costante = 50)
I	0,9362	0°,30	156
II	1,8010	0, 57	158
III	3,1004	0, 955	162

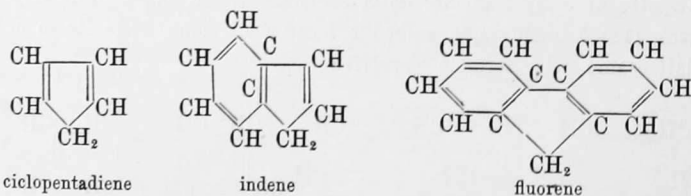
Fluorene in naftalina, (costante = 70)

I	0,8116	0°,34	166
II	1,7410	0, 725	168

Fluorene in fenantrene

	concentrazione	innalzamento del punto di congelazione
I	0,6610	0°,035
II	1,2620	0, 135

La nuova serie di anomalie ch' io ho realizzata è perfettamente compa-



rabile a quella costituita dal pirrolo, dall' indolo e dal carbazolo.

Anche in questa serie si vede, che l'anomalia va crescendo se si passa dal termine più semplice, cioè dal ciclopentadiene, ai più complessi, e si nota inoltre che tutti i termini della serie indenica sono un po' meno anormali dei corrispondenti composti azotati.

Di fatto il ciclopentadiene è un po' meno anormale di quanto lo sia il pirrolo in benzolo, l'indene in naftalina lo è meno dell'indolo; ed infine tanto il carbazolo come il fluorene innalzano il punto di fusione del fenantrene, ma il primo produce un innalzamento molto superiore a quello cagionato dal secondo.

Chimica. — *Sugli alogeno-platinati misti* (1). Nota di A. MIO-LATI presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Una recente pubblicazione di Ch. H. Herty (2) su questo argomento, mi induce a render noto qualche osservazione che ebbi occasione di fare nel corso di alcune ricerche su certi composti complessi del platino.

Come è noto L. Pitkin (3) fu il primo che tentò di ottenere degli alogeno-platinati contenenti due alogeni diversi. Mescolando soluzioni acquose di acido cloroplatinico e bromuro potassico nel rapporto di una molecola del primo a due del secondo, ottenne un precipitato cristallino, che per il contenuto in platino corrispondeva abbastanza bene alla formola $K_2 Pt Cl_4 Br_2$. Ad un sale della medesima composizione giungeva anche disciogliendo due molecole di cloroplatinato ed una di bromoplatinato potassico nell'acqua e facendo cristallizzare le soluzioni mescolate; mentre che, se variava opportunamente il rapporto dei due sali, egli arrivava agli altri clorobromoplatinati aventi una composizione molecolare intermedia tra il $K_2 Pt Cl_6$ e il $K_2 Pt Br_6$. Sembra quindi esistere, secondo lui, la serie completa dei platinati misti che uniscono il cloroplatinato al bromoplatinato.

La natura unitaria di questi sali fu per la prima volta messa in dubbio da Endemann, il quale accennò alla possibilità che essi non fossero composti definiti, ma solamente mescolanze isomorfe di cloroplatinato e bromoplatinato potassico. Per eliminare questo dubbio il Pitkin sottopose alla cristallizzazione frazionata il sale $K_2 Pt Cl_4 Br_2$, e avendo trovato che le diverse frazioni contenevano la medesima percentuale di platino, corrispondente alla formola suddetta, concluse che i sali da lui preparati si dovevano considerare composti definiti e non miscele isomorfe di cloroplatinato e bromoplatinato potassico.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio chimico dell'Università di Roma.

(2) Journ. of the americ. chem. Society, XVIII, 130 (1896).

(3) Ibidem, I, 472 (1878); II, 296, 408 (1879).