

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

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).

Questa conclusione del Pitkin venne ultimamente di nuovo posta in dubbio da Ch. H. Herty (1). Avendo questi trovato che i sali doppi di piombo e potassio, come pure quelli di antimonio e potassio contenenti due diversi alogeni, non erano da considerarsi altro che come mescolanze isomorfe dei sali doppi a un sol alogeno (2), fu indotto a studiare nuovamente sotto questo punto di vista i sali di Pitkin.

Herty partì da questo concetto: se le sostanze ottenute da Pitkin sono veramente composti chimici definiti, esse dovrebbero ottenersi egualmente modificando lievemente o i rapporti dei corpi da cui s'ottengono, o le condizioni dell'esperienza. Ora, se ad una soluzione di acido cloroplatinico invece di aggiungere soltanto bromuro potassico, si aggiunge oltre a questo anche piccola quantità di cloruro potassico, in modo però che in totale vi siano sempre due molecole di sale potassico per una di acido cloroplatinico, si ottengono cristalli di composizione diversa, avvicinandosi sempre più alla formula $K_2 Pt Cl_6$, quanto maggiore era la quantità di cloruro potassico adoperata. Per di più, sottoponendo queste sostanze ad una cristallizzazione frazionata si hanno frazioni di composizione diversa dalla sostanza primitiva, di modo che l'Herty non crede che il sale $K_2 Pt Cl_4 Br_2$ da lui specialmente studiato e in generale gli altri composti analogamente ottenuti da Pitkin, siano composti definiti, ma soltanto miscele isomorfe dei due platinati a un sol alogeno.

Il lavoro molto accurato dell'Herty, i cui risultati sperimentali non si possono mettere in dubbio, non ha risolto però a parer mio la questione dell'esistenza o meno degli alogeni platinati contenenti due alogeni diversi; esso ha dimostrato soltanto che per azione del bromuro potassico sull'acido cloroplatinico, o mescolando cloroplatinato o bromoplatinato potassico, non si formano radicali acidi complessi stabili contenenti il platino unito a cloro e bromo, ma che vi è tendenza invece a formarsi i complessi atomici ($Pt Cl_6$) e ($Pt Br_6$) i quali rappresenterebbero l'assetto atomico più stabile (3).

Un'altra via però potevasi seguire per arrivare almeno ad alcuni di questi composti, via prettamente chimica, semplice e che si presentava anche con molta probabilità di riuscita. Ognuno sa che i sali del platino bivalente

(1) Loc. cit.

(2) American Chem. Journ. XV, 81, 357, XVI, 490.

(3) Potrebbe quindi supporre, che i complessi atomici acidi, formati da un metallo e da una sola specie d'alogeno o gruppo alogenico, fossero più stabili di quelli contenenti più sorta d'alogeno e che questi avessero la tendenza a trasformarsi in quelli. È da notarsi che M. Vèzes (Annales de Chimie et de Physique (6) XXIX, 180 (1893), ottenne il composto $[Pt Cl_2 (NO_2)]K_2$ sciogliendo quantità equimolecolari di cloroplatinato e di platonitrato potassico. Secondo esperienze mie non si può però, con questo metodo, ottenere il composto $[Pt Cl_3 (NO_2)]K_2$. Sciogliendo 3 molecole di cloroplatinato ed una di platonitrato si forma il sale di Vèzes sopracitato, ed una parte di cloroplatinato rimane inalterata. Così pure non fu possibile d'ottenere l'analogo composto di Palladio $[Pt Cl_2 (NO_2)_2]K_2$.

addizionano gli alogeni trasformandosi in sali di platino tetravalente. Così il cloroplatinato potassico $\text{Pt Cl}_4 \text{K}_2$ con cloro dà il cloroplatinato $\text{Pt Cl}_6 \text{K}_2$, il platonitrito o il platocianuro $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \text{K}_2$ e $\text{Pt}(\text{CN})_4 \text{K}_2$ con cloro o con bromo danno i platinati $\left[\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{matrix} \right] \text{K}_2$, $\left[\text{Pt} \begin{matrix} \text{Br}_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{matrix} \right] \text{K}_2$ e $\left(\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{CN})_4 \end{matrix} \right) \text{K}_2$, $\left(\text{Pt} \begin{matrix} \text{Br}_2 \\ (\text{CN})_4 \end{matrix} \right) \text{K}_2$. Analogamente addizionando bromo al cloroplatinato potassico o cloro al bromoplatinato, si avrebbe dovuto ottenere $\left(\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_4 \\ \text{Br}_2 \end{matrix} \right) \text{K}_2$ e $\left(\text{Pt} \begin{matrix} \text{Br}_4 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right) \text{K}_2$.

Io mi sono limitato a studiare la prima di queste reazioni, perchè nella seconda poteva avvenire oltre che l'addizione anche lo spostamento del bromo col cloro.

I risultati dell'esperienza si possono brevemente riassumere così. Se si tratta il cloroplatinato potassico, sia allo stato solido finamente polverizzato, secco o umettato con poca acqua, sia allo stato di soluzione satura, con un eccesso di bromo, si forma a poco a poco un composto cristallino giallo aranciato, il quale filtrato, lavato con alcool per esportare tutto il bromo, e seccato, ha una composizione corrispondente alla formola $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_4 \text{Br}_2$ o molto vicina. Le analisi qui riportate, fatte su campioni di preparazione diversa dimostrano quanto s'è detto.

- I. 0,3756 gr. di sostanza diedero 0,1274 gr. di platino e 0,1124 gr. di solfato potassico corrispondenti a 0,05047 gr. di potassio.
- II. 0,3162 gr. di sostanza diedero 0,1067 gr. di platino e 0,0973 gr. di solfato potassico corrispondenti a 0,04369 gr. di potassio.
- III. 0,4023 gr. di sostanza diedero 0,1375 gr. di platino.
- IV. 0,2369 " " " " 0,0808 " " "

In 100 parti:

	I	II	III	IV	calcolato per $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_4 \text{Br}_2$
Pt =	33,92	33,75	34,18	34,11	33,89
K =	13,44	13,82	—	—	13,62

Le soluzioni della sostanza primitiva fatte a caldo sciogliendo completamente la sostanza, o fatte estraendo con una quantità insufficiente di acqua bollente il composto primitivo, lasciano depositare per raffreddamento bellissimi cristalli cubici, rosso-aranciati, dicroici, a riflessi bleuastri. Dalle acque madri s'ottengono poi altre cristallizzazioni.

La ricerca analitica di queste diverse frazioni ha dimostrato che le prime cristallizzazioni (che sono in quantità maggiore) hanno sempre una composizione costante che corrisponde bene a quella del composto primitivo ed alla formola $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_4 \text{Br}_2$. Non così le susseguenti frazioni la di cui percentuale di platino è superiore alla calcolata, tende cioè verso quella del cloroplatinato potassico. Si ha indizio di questo cambiamento della composizione

anche nel colore del sale, il quale si fa sempre più chiaro e tendente al giallo.

Ecco i risultati analitici:

- Ia. 0,2998 gr. di sostanza diedero 0,1013 gr. di platino e 0,0985 gr. di solfato potassico corrispondenti a 0,04108 gr. di potassio.
 IIa. ⁽¹⁾ 0,3039 gr. di sostanza diedero 0,1027 gr. di platino e 0,5020 gr. di cloruro e bromuro d'argento contenenti 0,3424 gr. di argento.
 IIb. 0,4495 gr. di sostanza diedero 0,1512 gr. di platino e 0,7418 gr. di cloruro e bromuro d'argento contenenti 0,5064 gr. di argento.
 IIc. 0,3517 gr. di sostanza diedero 0,1212 gr. di platino.
 IIIa. 0,4520 " " " " 0,1546 gr. "
 IVa. 0,8062 gr. di sostanza diedero 0,2737 gr. di platino e 0,2463 gr. di solfato potassico corrispondenti a 0,1106 gr. di potassio.
 IVb. 0,6718 gr. di sostanza, diedero 0,2327 gr. di platino.

Finalmente sciolti tutti i residui delle diverse preparazioni e cristallizzazioni e fatti cristallizzare, si ottenne una prima frazione in cui fu determinato il platino.

V. 0,3050 gr. di sostanza diedero 0,1027 gr. di platino.

Riassumendo nel seguente specchietto le percentuali, che si calcolano dai risultati analitici riferiti, si ha:

	Ia.	IIa.	IIb.	IIc.	IIIa.	IVa.	IVb.	V.	calc. per K ₂ PtBr ₂ Cl ₄
Pt =	33,79	33,80	33,72	34,41	34,20	33,95	34,56	33,67	33,89
Cl =	—	24,66	24,77	—	—	—	—	—	24,67
Br =	—	27,84	27,59	—	—	—	—	—	27,82
K =	13,70	—	—	—	—	13,75	—	—	13,62

Il sale da me ottenuto per addizione del bromo al cloroplatinito potassico, ha da principio una composizione corrispondente alla formola K₂PtCl₄Br₂, ma per ripetute cristallizzazioni va modificando lentamente la sua composizione comportandosi così in modo simile al sale di Pitkin studiato recentemente da Herty.

La modificazione nella composizione è lenta, mentre sembrerebbe dalle analisi riferite nel lavoro di Herty, che il sale da lui studiato modificasse la

⁽¹⁾ La determinazione del platino e dei due alogeni venne fatta nel medesimo campione. Il platino veniva separato allo stato metallico, facendo digerire a caldo la soluzione del sale con formiato di calcio. Il liquido filtrato veniva portato ad un determinato volume; in una parte aliquota di esso si determinava col metodo di Volhard la quantità d'argento necessaria per precipitare il cloro e il bromo, mentre in una seconda parte si determinava il peso del cloruro e bromuro d'argento che si otteneva precipitando con nitrato d'argento. Si avevano così i dati sufficienti per calcolare la percentuale del cloro e del bromo.

sua composizione più rapidamente. È naturalmente difficile di poter dare un giudizio assoluto senza aver fatto esperienze comparative; intanto però i risultati analitici non permettono di dire con sicurezza se il composto da me ottenuto sia definito o no. Volli ricorrere perciò ai metodi fisici sperando che questi mi dessero un risultato più netto.

La conducibilità elettrica del sale $K_2 Pt Cl_4 Br_2$, sia del prodotto ottenuto direttamente sia del cristallizzato, ha dimostrato che in soluzione acquosa diluita e fredda il sale si scioglie decomponendosi. Questa scomposizione viene indicata da un aumento della conducibilità elettrica col tempo fino a raggiungere un massimo.

Una soluzione di $1/2 K_2 Pt Br_2 Cl_4$ in 128 litri, preparata a freddo ha dato il risultato seguente:

$\nu = 128$	Prima determinazione	$\mu = 116.4$
	Dopo 1 min.	117.8
	" 5 "	118.9
	" 10 "	120.3
	" 75 "	128.8
	" 125 "	137.4
	" 215 "	147.1
	" 255 "	149.5

La stessa soluzione misurata dopo 22 ore, aveva raggiunto il suo massimo, il quale combinava con quello raggiunto da altre soluzioni fatte con sostanze di preparazione diversa e a freddo o a caldo.

Ecco i risultati:

ν	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ (media)
64	—	146.5	—	143.7	145.1
128	157.6	157.8	158.6	155.8	157.4
256	164.9	167.6	168.2	167.4	167.0
512	174.4	175.6	178.9	173.7	175.6
1024	186.0	189.7	192.1	185.3	188.8

Le soluzioni 2^a e 4^a furono fatte a caldo e misurate dopo circa 12 ore; la soluzione 3^a fu fatta a freddo e misurata dopo 28 ore.

La prima determinazione di conducibilità elettrica, fatta appena disciolta la sostanza, pare indichi che essa da principio si disciolga normalmente. Il valore ottenuto ($\mu = 116.4$) è di poco inferiore a quello che P. Walden (1) ottenne per il cloroplatinato potassico (119.1 per $\nu = 128$).

A che deve attribuirsi la scomposizione? È il sale che si dissocia idroliticamente o l'aumento della conducibilità è prodotto dalla formazione dei nuovi joni ($Pt Cl_6$) e $Pt(Br_6)$?

(1) Zeitsch. f. phys. Chemie, II, 76 (1888).

L'aumento della conducibilità osservato essendo molto forte, non può provenire solamente dal secondo fatto, ma deve essere prodotto principalmente da una decomposizione idrolitica. Era interessante perciò di vedere se i due sali $\text{Pt Cl}_6 \text{K}_2$ e $\text{Pt Br}_6 \text{K}_2$ si comportassero nelle loro soluzioni acquose normalmente, come sali complessi, o se mostrassero il comportamento dei sali doppi. Riguardo al primo sale, le misure citate di Walden dimostrano che esso si comporta perfettamente come il sale potassico di un acido $\text{H}_2 \text{Pt Cl}_6$; vale a dire che il jone (Pt Cl_6) è stabile anche in diluizioni molto forti. Non è così per il bromoplatinato. Misure da me fatte hanno dimostrato anche per questo sale un aumento di conducibilità e il raggiungimento di un massimo.

$v = 128$	Prima determinazione	$\mu = 105.7$
	Dopo 1 min.	110.4
	" 2 "	112.6
	" 5 "	113.6
	" 12 "	115.6
	" 30 "	118.4
	" 45 "	118.8
	" 60 "	119.7
	" 90 "	120.3

Misurata dopo il raggiungimento del massimo, si ebbe:

v	μ_1	μ_2	μ (media)
64	—	113.1	113.1
128	120.5	120.4	120.4
256	126.6	126.5	126.5
512	134.2	134.6	134.4
1024	143.9	142.8	143.3

Sotto μ_2 sono date le medie di cinque serie di determinazioni fatte con soluzioni diverse e misurate dopo qualche tempo.

La scomposizione idrolitica che mostra il bromoplatinato potassico, complica e rende più difficile la spiegazione della decomposizione del sale $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_4 \text{Br}_2$ per mezzo dell'acqua. Anche la determinazione della conducibilità di mescolanze di cloroplatinato e bromoplatinato potassico, fatte in modo che la loro composizione corrispondesse a quella del sale in parola, non ha punto contribuito a chiarire la questione.

Ecco i numeri ottenuti misurando queste mescolanze, fatte sciogliendo $\frac{2}{3}$ d'equivalente di $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_6$ e $\frac{1}{3}$ $\text{K}_2 \text{Pt Br}_6$.

v	μ_1	μ_2	μ (media)
64	139.1	139.0	139.0
128	145.0	144.8	144.9
256	153.1	153.0	153.0
512	162.2	162.1	162.1
1024	171.3	171.3	173.3

Le differenze col massimo delle conducibilità osservate per le soluzioni del sale $K_2 Pt Cl_4 Br_2$ sono certamente notevoli, sebbene forse non sufficienti a decidere, se nei due casi si tratti o no della stessa cosa. Bisogna tener presente che le soluzioni del sale $K_2 Pt Cl_4 Br_2$ misurate, furono fatte bensì con campioni i quali avevano dato all'analisi risultati concordanti colla formola, ma d'altra parte i nostri metodi analitici sono molto meno sensibili dei metodi elettrici i quali permettono di sentire quelle piccole differenze di composizione che quelli non saprebbero nemmeno rilevare. E perciò credo che anche dalla serie di esperienze da me istituite, non si possa concludere con certezza assoluta se esistano o no platinati misti. È certamente importante per la questione il fatto che per azione puramente chimica, come l'aggiunta del bromo al cloroplatinato, s'ottienga un corpo di composizione costante e corrispondente alla formola $K_2 Pt Cl_4 Br_2$; precisamente come avviene in altre reazioni simili, per il platinito e per il platocianuro. Solamente, però, quando si tratta di dimostrare che il composto così ottenuto non è identico alla miscela isomorfa $2K_2 Pt Cl_6$, $K_2 Pt Br_6$, i metodi finora seguiti non danno risultati netti, non li dà la via della cristallizzazione frazionata né quella della conducibilità elettrica, e precisamente in causa della scomposizione che il sale subisce dall'acqua.

Forse una via si potrebbe ancora tentare d'applicare, cioè l'elegante e sensibile metodo elettrometrico, di cui negli ultimi anni, specialmente per opera di W. Ostwald, si è arricchita la raccolta dei nostri mezzi di ricerca chimica. Disgraziatamente però non ero in condizioni da poterlo fare, ma potendolo in seguito, ritornerò volentieri sull'argomento colla speranza di risolvere sicuramente e definitivamente la questione.

Chimica. — *Sopra un prodotto di addizione della santonina coll'acido nitrico.* — *Azione dell'acido nitrico nella desmotropo-santonina.* Nota di A. ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO (1^a Comunicazione).

Chimica. — *Sul solfuro d'azoto.* Nota preliminare di A. ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Chimica. — *Sull'idrogenazione dei pirrodiazoli (2.4).* Nota preliminare di A. ANDREOCCI e di N. CASTORO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.