

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

Il preparato del cemento dopo una settimana di presa presenta al solito dei granuli giallastri o verdastri formati dall'accumulo di granuli più piccoli: inoltre della pasta molto simile nel comportamento e nell'aspetto a quella dei cementi precedenti.

Lo studio di questi soli tre cementi non ci permette di ricavare delle leggi d'indole generale riguardo alla struttura dei cementi e alla natura dei singoli elementi. Esso ci mostra infatti che i così detti cristalli pseudo-cubici, ai quali Le Chatelier attacca somma importanza, considerandoli come gli elementi essenziali per la presa dei cementi, non sono invece sempre i dominanti. Ancora meno sostenibile è, per questi cementi studiati, l'ipotesi di Le Chatelier, secondo la quale le parti di cemento attive sulla luce polarizzata abbiano funzionato come solvente per la formazione dei cristalli pseudo-cubici di silicato tricalcico e siano inattivi per la presa. Infatti secondo tale ipotesi il terzo cemento (C. Cerrano e C<sup>o</sup>), costituito principalmente da parti attive alla luce polarizzata, non dovrebbe far presa: mentre al contrario è uno dei migliori cementi italiani.

Pur ammettendo che i cementi sintetici, quali sono quelli studiati da Le Chatelier, presentino una struttura più costante, abbiamo visto che nei cementi naturali la struttura è variabilissima; e per essi sarebbe impossibile spiegare la presa con le reazioni immaginate da Le Chatelier, e da lui date in modo troppo assoluto come dimostrate.

Quali sono però le spiegazioni che darebbero queste nostre ricerche? Quali le interpretazioni con questo studio dei cementi italiani? Di ciò ci occuperemo in un prossimo lavoro intrapreso in più larga scala, e con materiale più abbondante.

Per ora abbiamo voluto constatare il fatto che lo studio di Le Chatelier riguarda un tipo di cementi troppo isolato, e che non si può prendere affatto come tipo generale.

**Chimica.** — *Sopra alcuni prodotti d'addizione del platinitrito potassico* (1). Nota preliminare di A. MIOLATI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

I composti del platino bivalente del tipo  $PtX_2$  hanno, come tutti sanno, una tendenza marcata ad aggiungere elementi o molecole intere, e dare, a seconda della natura del corpo addizionato composti neutri, o acidi o basici. Così per esempio  $PtCl_2$  addiziona in diverse proporzioni, ossido di carbonio,

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

tricloruro di fosforo e molte sostanze organiche come il solfuro d'etile <sup>(1)</sup>, dando composti neutri. Altri composti invece sono acidi o derivati di questi, come  $H_2PtCl_4$ ,  $H_2Pt(CN)_4$  e la serie numerosa dei platiniti  $Me_2PtX_4$ . Finalmente se il corpo sommato è ammoniaca o un'ammina, i composti risultanti hanno proprietà basiche.

Tutti questi derivati del platino bivalente sono appunto caratterizzati come tali, dal fatto che aggiungono facilmente una molecola d'alogeno trasformandosi in derivati del platino tetravalente. Così da  $PtCl_4K_2$  si ottiene  $PtCl_6K_2$ , da  $K_2Pt(NO_2)_4$  e  $K_2Pt(CN)_4$  i composti  $K_2PtCl_4(NO_2)_4$  e  $K_2Pt(CN)_4Cl_2$ .

Non era finora noto però che i platiniti potessero sommarsi ad altre molecole (tranne che coll'acqua negli idrati) senza che il platino passasse alla forma superiore. Questa proprietà invece è molto marcata, e pare strano che non sia stata ancora constatata.

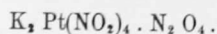
Il platonitrito potassico somma, come mostrerò in questa Nota d'indole preliminare, l'ipoazotide e l'acido cloridrico con molta facilità, per dare composti definiti ed abbastanza stabili.

#### 1.° Platonitrito potassico e ipoazotide $K_2Pt(NO_2)_4 \cdot N_2O_4$ .

Se il platonitrito potassico puro, secco e finamente polverizzato si tratta con tetrossido d'azoto liquido, si colora a poco a poco in verde fino ad assumere in capo a qualche tempo un colore verde intenso e perfettamente omogeneo per tutta la massa. L'aggiunzione può avvenire in capo a pochi minuti se l'ipoazotide contiene tracce di acido nitroso. L'azione catalitica dell'acido nitroso si può dimostrare facilmente con una semplice ed elegante esperienza. Il platonitrito bianco, coperto di ipoazotide liquida gialla, si trasforma rapidamente nel composto verde, quando si agiti la massa con una bacchetta bagnata di acqua. Il composto verde così ottenuto è perfettamente omogeneo, e si separa dall'eccesso di tetrossido facendo evaporare quest'ultimo nel vuoto o mettendolo su mattonella porosa.

La sostanza solida così separata, si pone nel vuoto su cloruro di calcio dove rimane per lungo tempo inalterata, mentre che se si mette sull'acido solforico, sfiorisce dopo qualche tempo e diventa superficialmente bianca.

L'analisi del prodotto diede risultati corrispondenti alla formola



- 1) 0,4614 gr. di sostanza diedero 0,1629 gr. di platino.
- 2) 0,5809 gr. di " " 0,2058 " " e 0,1813 gr. di solfato potassico.

<sup>(1)</sup> Vedi specialmente i lavori di Schützenberger e Blomstrand, Journ. f. prakt. Chemie [2] 27, 189.

- 3) 0,2301 gr. di sostanza diedero evaporati con acido cloridrico 0,2028 gr. di cloroplatinato potassico.  
 4) 0,2652 gr. di sostanza diedero evaporati con acido cloridrico 0,2331 gr. di cloroplatinato potassico.

calcolato per  $K_2Pt(NO_2)_4 \cdot N_2O_4$

	trovato			
Pt = 35,47	35,31	35,43	35,35	35,25
K = 14,25	—	14,01	14,20	14,16

Se si scalda questo composto verde verso  $150^\circ$  si trasforma in un composto rosso che si scioglie quasi incolore nell'acqua, ma che si riottiene rosso scacciando questa per evaporazione. Esso potrebbe essere il sale ottenuto da Vèzes per azione dell'acido solforico sul platonitrito potassico o un composto analogo (1). Non fu ancora particolarmente studiato, ma mi riservo di farlo.

Il composto verde è instabilissimo in contatto dell'acqua e dei liquidi acquosi, che gli levano l'ipoazotide e rigenerano il platonitrito. Non m'è stato possibile d'ottenere così prodotti diretti della sua decomposizione; ma soltanto prodotti che possono ottenersi anche dal platonitrito stesso.

La scomposizione coll'acqua è violentissima, ma se il sale viene decomposto soltanto coi vapori si trasforma in un composto bianco, il quale seccato tra carta e analizzato, ha dato numeri corrispondenti all'idrato del platonitrito potassico preparato da L. F. Nilson.

0,2792 gr. di sostanza diedero 0,1110 gr. di platino.

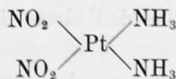
calcolato per  $K_2Pt(NO_2)_4 + 2H_2O$

Pt = 39,50

trovato

39,75

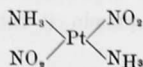
La scomposizione coll'ammoniaca concentrata è pure molto violenta, e da essa s'ottiene un composto bianco cristallino quasi insolubile nell'acqua fredda, abbastanza nella bollente, da cui cristallizza in aghetti bianco-giallastri, i quali scaldati detonano, lasciando come residuo spugna di platino molto voluminosa. Il suo comportamento coll'acido cloridrico e col solforico come i suoi caratteri fisici indicano che il composto così ottenuto non è altro che il nitrito di platosemidiammina



ottenuto per la prima volta da Cleve (2).

(1) Annales de chimie et de physique [6]. XXIX, 160 (1893); vedi anche i lavori di L. F. Nilson in cui sono descritti dei platonitriti complessi rossi.

(2) Lang (Journ. f. prakt. Chemie LXXXIII, 418) descrive un nitrito di platosammina



che dovrebbe formarsi per azione dell'ammoniaca sul platonitrito potassico.

0,3263 gr. di sostanza diedero 0,1971 gr. di platino.  
 0,1727 " " " 0,1050 " " "

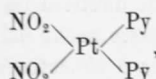
calcolato per $\text{Pt} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{matrix}$	trovato
Pt = 60,69	60,41 60,79

Per caratterizzare meglio questo composto ho preparato ed analizzato il suo prodotto di addizione col bromo. Esso si presenta in aghi giallo-aranciati difficilmente solubili nell'acqua fredda.

0,3065 gr. di sostanza diedero 0,1244 gr. di platino.

calcolato per $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Br}_2 \\ (\text{NO}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix}$	trovato
Pt = 40,51	40,58

Come l'ammoniaca si comporta pure la piridina, per mezzo della quale si ottiene il nitrito di platosemipiridina



che come mostrò S. G. Hedin (1) si forma pure dal platonitrito potassico. Cristallizza dall'acqua bollente in laminette bianche.

0,1831 gr. di sostanza diedero 0,0791 gr. di platino.  
 0,3383 " " " 0,1467 " " "  
 0,2163 " " " 0,0943 " " "

calcolato per $\text{Pt} \begin{matrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{Py}_2 \end{matrix}$	trovato
Pt = 43,77	43,20 43,37 43,60.

Come risulta da quanto si venne esponendo, i prodotti di decomposizione non danno nessuna luce sulla costituzione del sale verde, salvo a dimostrare essere egli un derivato del platino bivalente, poichè dà i medesimi prodotti che cogli stessi reagenti si ottengono dal platonitrito potassico. Non è forse che un composto del medesimo ordine dell'idrato di questo sale.

## 2.° Platonitrito potassico e acido cloridrico $\text{K}_2 \text{Pt}(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{HCl}$

Anche questo composto s'ottiene facilmente; per prepararlo non occorre che trattare il platonitrito potassico polverizzato finamente, con acido cloridrico concentratissimo avendo la precauzione di raffreddare. Il sale si colora a poco a poco in verde intenso e quando il tutto è diventato omogeneo (dopo

(1) *Om pyridinens Platinabaser*, pag. 11. Lund, 1886.

circa  $\frac{1}{4}$  d'ora) si separa il composto solido dall'eccesso dell'acido, assorbendo questo per mezzo di una mattonella porosa.

Il composto che si ottiene è stabile; rimane per lungo tempo inalterato nel vuoto sulla calce. Trattato con molta acqua si discioglie e la soluzione contiene acido cloridrico.

L'analisi fatta con campioni di diverse preparazioni ha dato risultati concordanti colla formula  $K_2 Pt(NO_2)_4 \cdot HCl$ .

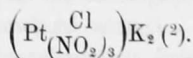
- 1) 0,2640 gr. di sostanza diedero 0,2585 gr. di cloroplatinato potassico.
- 2) 0,2022 " " " 0,0799 gr. di platino e 0,0706 di solfato potassico.
- 3) 0,2540 gr. di sostanza diedero 0,1000 gr. di platino e 0,0895 di solfato potassico.
- 4) 0,3112 gr. di sostanza trattati secondo Vèzes (1) diedero 0,0887 gr. di cloruro d'argento.
- 5) 0,1792 gr. di sostanza diedero 0,1762 di cloroplatinato potassico.
- 6) 0,2615 gr. di sostanza scomposti con eccesso di carbonato sodico titolato e determinata la parte indecomposta con acido cloridrico, consumarono 5,4 c. c. di soda  $\frac{1}{10}$  norm. corrispondenti a 0,01969 d'acido cloridrico.

Riassumendo si ha:

Riassumendo si ha:

calcolato per $K_2 Pt(NO_2)_4 \cdot HCl$	I	II	III	IV	V	VI (media)
Pt = 39,46	39,27	39,49	39,37	—	39,43	— 39,39
K = 15,85	15,75	15,68	15,82	—	15,84	— 15,77
HCl = 7,37	—	—	—	7,25	—	7,53 7,38

Il composto cloridrico scaldato verso i  $150^\circ$  perde acido cloridrico e diventa pure rosso, dando il medesimo composto che il prodotto d'addizione dell'ipoazotide. Trattato a freddo con poca acqua si scioglie colorando la soluzione in verdognolo; concentrando però si sviluppano vapori nitrosi e si ottiene uno dei sali di Vèzes, il monocloroplatonitrato potassico



I composti brevemente descritti in questa Nota non sono i soli che il platonitrato potassico possa dare; esso somma altresì anidride nitrosa, cloruro di nitrosile, e forse anche acido nitroso, sui prodotti d'addizione dei quali riferirò poi ampiamente quando il loro studio sarà ultimato.

La capacità che i composti platinosi hanno di dare prodotti d'addizione, non è limitata agli esempi noti finora e a quelli citati in questa Nota; essa è molto più estesa di quanto si creda. In alcuni di questi composti d'addi-

(1) L. c., pag. 154.

(2) L. c., pag. 178.

zione, il composto rimane ancora bivalente o almeno si comporta come tale, poichè perde facilmente il corpo addizionato rigenerando il composto platinoso; in altri invece passa alla forma superiore d'ossidazione, come nel caso dell'addizione del cloro e del bromo.

Analogamente a questi due elementi pare si comportano, secondo esperienze in corso, l'acido ipocloroso il cloruro e il bromuro di cianogeno.

Ho potuto ottenere dal cloroplatinato  $\text{Cl}_4\text{PtK}_2$  e acido ipocloroso un sale giallo simile nell'aspetto al cloroplatinato potassico, ma che con acido cloridrico dà cloro. Dal platocianuro potassico  $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2$  invece col cloruro e bromuro di cianogeno sono arrivato a quegli splendidi composti di color rame chiamati un tempo platinicianuri e la cui costituzione, malgrado i molti lavori in proposito, non è ancora completamente chiarita.

Su questi composti spero tra breve di potere riferire estesamente, soltanto vorrei fin da ora accennare un fatto che m'ha vivamente colpito durante il corso di queste diverse ricerche sui composti platinosi, cioè la grandissima analogia nel comportamento dei composti del platino bivalente con quello dei composti organici non saturi, come i derivati etilenici, le aldeidi ecc., composti nei quali, secondo la teoria della valenza, si ammettono doppi legami.

**Fisiologia.** — *Innervazione dell'esofago.* Nota del prof. UGO KRONECKER e del dott. F. LÜSCHER, presentata dal Socio A. MOSSO.

Le ricerche fatte dal prof. A. Mosso nel 1873, sui *Movimenti dell'esofago* <sup>(1)</sup> diedero nuovo impulso alla dottrina della deglutizione. Uno di noi fece in seguito una serie di lavori sul medesimo argomento coi suoi colleghi Falk, Meltzer, Wassilieff Marekwald; e Meltzer scoprì molti fatti importanti.

Rimanevano tuttavia parecchie lacune nelle conoscenze intorno all'atto della deglutizione. Mosso scrisse nella sua Memoria « che si può legare l'esofago, tagliarlo, ed anche esportarne un quarto della sua intera lunghezza, senza che si riesca ad impedire la propagazione del movimento di deglutizione dalla parte superiore alla inferiore. « Questa trasformazione del movimento, dice Mosso, dipende dai centri nervosi che regolano i moti dell'esofago; poichè, se si tagliano i nervi che vanno all'esofago, restano impediti i movimenti di deglutizione, anche se rimangono intatti i plessi nervosi che stanno nelle pareti dell'esofago ».

« Il movimento di deglutizione è dunque un movimento riflesso, che trae la sua origine da una eccitazione meccanica del faringe, la quale eccitazione viene trasmessa per mezzo di nervi sensibili ad un centro il quale trovasi nel midollo allungato. Da questo centro parte una serie di stimoli, i quali pro-

(1) Moleschott's, *Untersuchungen zur Naturlehre*, vol. XI, fasc. 4.