

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

oscura uniforme, sia alla superficie, sia nell'interno della massa per il carbone depositatovi: finalmente gli oggetti tanto crudi, che cotti, che erano stati intonacati di bitume erano perfettamente neri sia alla loro superficie, sia in tutta la loro massa.

Da ciò appare, che per ottenere l'annerimento non è sufficiente riscaldare l'argilla in uno spazio chiuso pieno di carbone, ma bisogna aggiungervi una sostanza organica, la quale possa entrare per capillarità nell'interno della massa, e lasciarvi il suo carbone quando venga carbonizzata.

Per rispondere al secondo quesito presi gli oggetti anneriti, li collocai nel recipiente di rame riempito di arena silicea, e tenendolo aperto lo riscaldai alla temperatura di 380° per tutto un giorno colle stesse precauzioni usate nelle precedenti esperienze. Essi conservarono bene il loro colore nero, mentre dei pezzi di bucchero riscaldati assieme lo perdettero completamente.

In realtà dunque il carbone infiltrato nei pori dell'argilla col metodo di carburazione, brucia a temperatura più elevata di quello, che trovasi nei bucheri.

In conclusione nissuna delle ipotesi dibattute tra gli archeologi per ispiegare l'annerimento dei bucheri regge di fronte ai risultati dell'esperienza.

Non voglio aggiungere altre ipotesi, ma solo dirò, che se un vaso di argilla di già cotto viene intonacato con del bitume, e si colloca poi in un ambiente, che abbia la temperatura di circa 300°, esso diventa alla superficie lucido e nero senza bisogno di alcuna vernice, e nell'interno della massa la tinta va sbiadendosi come nei bucheri. Con questo processo assai semplice, facilmente eseguibile anche contemporaneamente su grande quantità di vasi, l'argilla conserva le proprietà fisiche, che si riscontrano nei vasi etruschi neri.

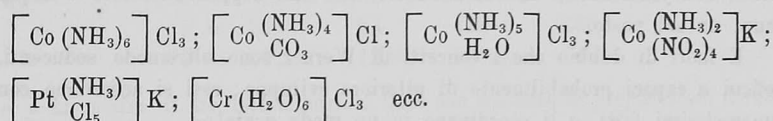
Chimica. — *Sopra il comportamento elettrolitico di alcuni fluosali e fluossisali complessi.* Nota di A. MIOLATI e U. ALVISI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Lo studio comparativo di numerosi composti inorganici complessi ha condotto A. Werner (1) ad ammettere, che anche quando il potere di un dato atomo di collegare altri atomi parrebbe, secondo la sua valenza, esaurito, esso può possedere ancora la proprietà di partecipare alla formazione di molecole complesse e formare nuovi collegamenti atomici ben determinati.

(1) Confronta *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, III, 267; VIII, 153 e 189; IX, 382; XIV, 21, 28; XV, 1, 123, 243; *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft zu Zürich* 1896. Jubelband 254.

Così p. es. il cloruro platinico  $\text{Pt Cl}_4$  (corrispondente a  $\text{Pt O}_2$  — Platino tetravalente) ha la proprietà di riunirsi a due molecole di acido cloridico o di cloruro alcalino per dare i composti ben definiti  $\text{Pt Cl}_6 \text{H}_2$  e  $\text{Pt Cl}_6 \text{K}_2$ ; nei quali il residuo ( $\text{Pt Cl}_6$ ) funge da radicale bivalente e si comporta, tanto fisicamente quanto chimicamente, come un'unità. Si deve ammettere perciò che in esso il platino tenga riuniti tutti i sei atomi di cloro, cioè un numero maggiore di atomi che non esprima la sua valenza.

L'atomo centrale di un dato complesso può essere non solo unito ad altri atomi semplici, ma anche a gruppi atomici o a molecole sature, come l'ammoniaca, l'acqua ecc., e dare così radicali complessi la cui natura chimica e valenza varia a seconda della natura degli atomi o residui uniti all'atomo centrale. Si hanno così p. es. i composti metallammoniacali, quelli con acqua di costituzione e di cristallizzazione, i sali doppi ecc.



In questi composti, gli atomi tra le parentesi quadre, formano un solo gruppo, che passa da molecola a molecola intatto senza subire alterazioni.

Il numero che esprime quanti atomi o gruppi atomici possa tenere uniti, un dato atomo, viene chiamato da Werner numero di coordinazione, il quale per un dato atomo può variare a seconda della sua valenza (atomicità, stato d'ossidazione) ed anche a seconda della natura degli elementi ad esso uniti.

Così p. es.

$[\text{Pt} (\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_4$	$[\text{Pt} \text{Cl}_6] \text{K}_2$	Platino tetravalente.	Num. di coord.	6
$[\text{Pt} (\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$	$[\text{Pt} \text{Cl}_4] \text{K}_2$	" bivalente	" " "	4
$[\text{Pt} \text{O}_4] \text{K}_2$		" tetravalente	" " "	"
$[\text{Fe} (\text{CN})_6] \text{K}_3$		Ferro trivalente	" " "	6
$[\text{Fe} (\text{CN})_6] \text{K}_4$		" bivalente	" " "	"

In base a concetti stereochimici e per spiegare certi casi di isomeria osservati in alcune classi di questi composti inorganici complessi, Werner ammette che nei radicali in cui l'atomo centrale ha un numero di coordinazione sei, gli atomi o gruppi atomici siano disposti nello spazio simmetricamente attorno ad esso, essi occuperebbero cioè i vertici di un ottaedro regolare il cui centro sarebbe occupato dall'atomo fondamentale. (*Numero di coordinazione nello spazio*).

A questa classe di composti ne corrisponde una seconda, in cui il numero di coordinazione sarebbe quattro, e nei quali tanto l'atomo centrale quanto i quattro altri atomi o gruppi sarebbero disposti in uno stesso piano. (*Numero di coordinazione nel piano*).

Per gli atomi a volume atomico piccolo quali il boro, il carbonio, l'azoto, Werner ammette un numero di coordinazione nello spazio eguale a quattro ed un numero di coordinazione nel piano eguale a tre.

Per il Werner il numero massimo di gruppi o di atomi che un dato elemento può collegare, sarebbe più che altro una questione di spazio. Esso ammette però che sei sia il massimo numero di gruppi o atomi che un determinato elemento possa riunire uniformemente attorno a sè. È questo un concetto che il Werner cerca sempre di porre in rilievo, e quando qualche fatto parrebbe ad esso contrario, egli cerca con opportune ipotesi secondarie di porre il fatto in accordo al concetto principale.

Così egli fa per i solfati che cristallizzano con sette molecole d'acqua  $\text{Me SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ , per i cloruri di cromo e cesio preparati da Wells e Boltwood ed anche ultimamente per il composto  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_3$  di natura neutra, non jonizzabile, in cui ammette, che una doppia molecola d'acqua occupi un sol posto.

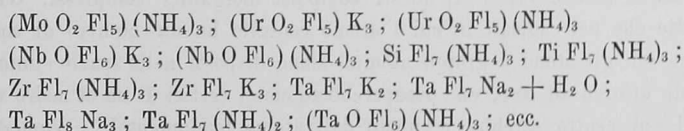
È fuori di dubbio che i concetti di Werner sono oltremodo seducenti, proficui e capaci probabilmente di ulteriore sviluppo: essi si accordano con numerosissimi fatti, e li coordinano in un modo geniale.

Ma essi, come tutte le nostre ipotesi, devonsi considerare come una rappresentazione comoda di un determinato numero di fatti, non come la verità assoluta e perciò devonsi discutere, rilevare e studiare le contraddizioni coi fatti sperimentali, le quali sono sempre della massima importanza quando si voglia giudicare della vitalità di un'ipotesi.

È per questo che, sebbene uno di noi abbia cercato, assieme al Werner, di portare un contributo sperimentale a favore delle ipotesi su esposte (<sup>1</sup>), ci è sembrato opportuno di rivolgere la nostra attenzione anche su quei fatti che non sembrano accordarsi con quelle.

Difatti se noi consideriamo un po' i sali complessi fluorurati di alcuni elementi, troviamo un numero abbastanza notevole di casi, nei quali l'atomo fondamentale, che fa parte del gruppo negativo, trovasi unito a più di sei altri atomi.

Senza voler dare un elenco completo di tali composti, citiamo i seguenti



In questi composti il gruppo negativo (aloico) è composto di un atomo centrale unito a più di sei atomi (fluoro, o fluoro e ossigeno), cosicchè si dovrebbe ammettere per quelli un numero di coordinazione superiore a sei (sette od otto).

(<sup>1</sup>) Gazz. Chim. Ital. 1893, II, 140; 1894, II, 408; 1897, I, 299.

Era nostra intenzione di studiare la conducibilità elettrica dei composti suddetti, ma ci siamo dovuti limitare a farlo solamente per alcuni di essi a causa della scarsità di mezzi di cui disponevamo. La conducibilità elettrica doveva dimostrarci se il sale in soluzione acquosa si scindeva nettamente nel gruppo negativo e nei gruppi positivi; in caso affermativo si doveva allora ammettere che l'atomo centrale del gruppo negativo trovavasi stabilmente unito ad un numero d'atomi maggiore di sei. Naturalmente questo potevasi concludere solamente, quando i composti da studiare non erano scomposti idroliticamente dall'acqua. Tra i pochi composti che ci fu possibile studiare, i fluossiruranati hanno dato risultati non eccezionali, gli altri sono scomposti dall'acqua, poichè l'aumento della conducibilità colla diluizione è molto più grande di quello che non si debba aspettare per composti che vengono dall'acqua normalmente dissociati.

I.  $\frac{1}{3} \text{Mo O}_2 \text{Fl}_{2,3} (\text{NH}_4) \text{Fl} = \frac{1}{3} (\text{Mo O}_2 \text{Fl}_5) (\text{NH}_4)_3$  (1)

$\nu =$	32	64	128	256
$\mu =$	107.5	117.9	133.4	143.2

$\mu$  è la media di tre determinazioni fatte con sostanze di preparazioni diverse.  
Il sale è dissociato idroliticamente.

II.  $\frac{1}{3} (\text{NH}_4)_3 \text{Si Fl}_7$

$\nu =$	32	64	128	256	512
$\mu =$	114.5	124.0	135.8	157.8	200.5

Il sale è pure dissociato idroliticamente.

III.  $\frac{1}{3} (\text{Ur O}_2 \text{Fl}_5) \text{K}_3$  (2)

$\nu$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$
32	97.53	97.81	97.67
64	104.8	104.8	104.8
128	109.5	109.7	109.6
256	115.0	115.2	115.1
512	119.0	119.4	119.2
1024	127.3	127.3	127.3
$A_{1024-32} = 29.6$		$\mu_\infty = 133.5$	

(1) *Analisi*: 0,4515 gr. di sale, calcinati, diedero 0,2325 gr. di  $\text{Mo O}_3$  ossia 34,33%; 0,8660 gr. di sale diedero come residuo della calcinazione 0,4520 gr. di  $\text{Mo O}_3$  ossia 34,80%. Calcolato 34,66%.

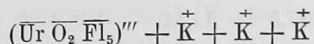
(2) *Analisi*: 1,7178 gr. di sale, diedero 1,5606 gr. di una mescolanza di uranato potassico e di fluoruro potassico.  $\text{Ur O}_4 \text{K}_2 + \text{KFl}$ , ossia 90,85% di residuo. Calcolato = 90,91%.



IV.

$\nu$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$
32	97.23	96.75	96.99
64	104.4	103.5	104.0
128	109.7	109.5	109.6
256	115.4	115.8	115.6
512	119.0	119.6	119.3
1024	126.1	126.0	126.1
$A_{1024-32} = 29.1$		$\mu_{\infty} = 133.1$	

Come si vede chiaramente dalle differenze delle rispettive conducibilità a  $\nu = 1024$  e  $\nu = 32$ , i due fluossauranati, si dissociano in soluzione acquosa normalmente; il potassico p. es. secondo lo schema



La conducibilità massima dei due composti, fu calcolata per mezzo di una tabella data da G. Bredig <sup>(1)</sup>; dai valori ottenuti si può calcolare la velocità d'emigrazione dell'anione trivalente  $(\overline{\text{Ur O}_2 \text{Fl}_5})'''$ , che risulta in media eguale a 62,8.

Il comportamento dei due fluossauranati conduce ad ammettere che l'uranio del gruppo acido tenga uniti stabilmente più di sei atomi, cioè un numero maggiore di quello che il Werner ammise come limite massimo.

Con questo solo risultato non crediamo di poter infirmare assolutamente le ipotesi svolte da Werner nei suoi lavori, però crediamo di poter attribuire anche a questo solo risultato un certo valore, perchè mostra nettamente quanto sia inopportuno di dare una forma troppo dogmatica a certe ipotesi.

Anche qui si potrebbe ammettere per stare in accordo coll'ipotesi del Werner che nell'anione  $(\overline{\text{Ur O}_2 \text{Fl}_5})'''$  due atomi fungessero come un solo gruppo, come il Werner ha fatto per le due molecole d'acqua nel composto sopra-citato. Però crediamo una simile ipotesi troppo arbitraria, e preferiamo ammettere che un atomo possa tenere uniti per formare un residuo stabile, anche più di sei atomi.

Questa piccola ricerca fu fatta già da parecchio tempo e non mai pubblicata nella speranza di poterla completare collo studio dei composti di niobio, zinconio, e tantalio sopra-citati. Siccome però non siamo ancora in grado di poterlo fare, così ci siamo dovuti limitare a pubblicare questa breve

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, XIII, 198.

Nota. Avevamo studiato anche il comportamento di altri fluosali, ottenuti o come prodotti intermedi o preparati per confronto; quali  $\text{Ti Fl}_6 (\text{NH}_4)_2$ ;

$\text{Mo O}_2 \text{ Fl}_3 (\text{NH}_4)$ ;  $\text{Mo O}_2 \text{ Fl}_4 (\text{NH}_4)_2$ ;  $\text{Mo O}_2 \text{ Fl}_4 \text{ K}_2$ ;  $\text{WO}_2 \text{ Fl}_4 \text{ K}_2$ ; ma i risul-

tati delle determinazioni di conducibilità elettrica dimostrano che l'acqua li decompone più o meno notevolmente, di modo che i numeri ottenuti hanno poco valore.

P. B.