

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVII.
1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

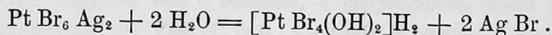
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

Chimica. — *Sul tetrabromuro di platino* (1). Nota di A. MIOLATI e I. BELLUCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Volendo trovare altri composti del platino, che mostrassero un comportamento analogo a quello del tetracloruro, che non avessero cioè funzione salina, ma funzione anidridica, era ovvio di pensare, prima di ogni altra cosa, ai due composti alogenati del platino tetravalente, al tetrabromuro ed al tetrajoduro, e più specialmente al primo che al secondo.

Il tetrabromuro di platino Pt Br_4 si ottiene facilmente allo stato puro, seguendo il metodo di V. Meyer & Zublin (2); ha solamente di fronte al tetracloruro lo svantaggio di essere limitatamente solubile nell'acqua (secondo i trattati in 100 gr. della soluzione satura a 20° sono contenuti gr. 0,41 di Pt Br_4). Siccome questo tetrabromuro si ottiene riscaldando lungamente ed a temperatura elevata (180-200°) l'acido bromoplatinico $\text{Pt Br}_6 \text{H}_2$, così si poteva credere che la sua piccola solubilità potesse dipendere dal fatto, di venir preparato per via secca. Cercammo perciò di vedere se era possibile ottenerlo per via umida, in modo simile al tetracloruro, cioè secondo l'equazione:



Dal bromoplatinato sodico $\text{Pt Br}_6 \text{Na}_2$ preparammo perciò, per doppia decomposizione, il sale d'argento, che è insolubile e della di cui composizione ci assicurammo con una determinazione di platino ed argento. Il bromoplatinato d'argento fatto bollire con un grande eccesso di acqua è però completamente stabile, e nemmeno dopo lunghissimo tempo vi è accenno a decomposizione. Anche quando è scaldato con acqua in tubi chiusi a 150° cc. non accenna a scomporsi.

Si sarebbe potuto tentare anche un'altra via, preparare cioè il sale di argento corrispondente al diclorotetrabromoplatinato potassico $\text{Pt Br}_4 \text{Cl}_2 \text{K}_2$, che dovrebbe esistere secondo il Pitkin (3) ed il Pigéon (4), e vedere poi se per riscaldamento con acqua bollente si avesse una decomposizione in tetrabromuro di platino idratato e cloruro d'argento. Dopo l'esperienza fatta da uno di noi (5) sugli alogeno-platinati misti, non abbiamo creduto opportuno di tentare la prova e ci risolvemmo a studiare le soluzioni acquose del tetrabromuro di platino, preparato con il metodo di V. Meyer e Zublin, seb-

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

(2) Berichte d. d. chem. Gesell. XIII, 404 (1880).

(3) Journ. of the Americ. chem. Society, I, 1472 (1878); II, 296, 408 (1879).

(4) Annales de chimie et physique [VII], II, 590 (1894).

(5) Miolati, Rend. Acc. Lincei, 1896, 2° sem., pag. 143.

bene fossero molto diluite. Prima di essere impiegato, si sottopose all'analisi il tetrabromuro preparato, e si ebbe il risultato seguente, in accordo colla formola $Pt Br_4$.

Gr. 0,3168 di sostanza, calcinati in crogiuolo di platino dettero gr. 0,1190 di platino, ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $Pt Br_4$
Pt	37,62 p. C.	37,86

Il tetrabromuro di platino si scioglie, come si è detto sopra, molto limitatamente nell'acqua e dà una soluzione rosso bruna non molto intensamente colorata. Questa soluzione, trattata con soluzioni di sali d'argento, tallio, piombo e mercurio, dà dei precipitati che sottoposti all'analisi quantitativa, si dimostrarono essere i sali di un acido tetrabromoplatinico $\{Pt. Br_4(OH)_2\} H_2$

Sale d'argento $[Pt Br_4(OH)_2] Ag_2$.

La soluzione fredda di tetrabromuro di platino fu precipitata con una soluzione di nitrato d'argento in leggero eccesso. Il precipitato color tabacco, fu lavato completamente con acqua fredda, nella quale è completamente insolubile, poi seccato nella stufa a 100° ed analizzato.

- I. Gr. 0,2451 di sostanza posti in un crogiuolo di Rose e ridotti in corrente di idrogeno, lasciarono come residuo gr. 0,1307 di platino ed argento.
- II. Gr. 0,2592 di sostanza trattati nel modo identico dettero gr. 0,1387 di platino ed argento. Questo residuo, accuratamente staccato dal crogiuolo e trattato a caldo ripetutamente con acido solforico concentrato, lasciò indisciolti gr. 0,0650 di platino.
- III. Gr. 0,4458 di sostanza riscaldati con carbonato sodico-potassico, diedero gr. 0,4368 di bromuro d'argento corrispondenti a gr. 0,1859 di bromo.

Questi risultati riferiti a 100° parti, danno:

	Trovato			Calcolato per $[Pt Br_4(OH)_2] Ag_2$
	I	II	III	
Pt + Ag =	53,32	53,51	—	53,71
Pt =	—	23,08	—	25,48
Ag =	—	28,43	—	28,23
Br =	—	—	41,70	41,83

Sale di tallio $[Pt Br_4(OH)_2] Tl_2$

È un precipitato color bruno, come il precedente, che si ottenne trattando a freddo la soluzione di tetrabromuro di platino con una di acetato

taloso. Lavato completamente con acqua ed essicato a temperatura ordinaria nel vuoto secco, ha fornito all'analisi i seguenti risultati:

- I. Gr. 0,2828 di sostanza, sui quali venne operata la separazione del platino dal tallio col metodo usato nell'analisi dei sali di tallio dell'acido tetracloro e pentacloro platinico, dettero gr. 0,0557 di platino e gr. 0,1925 di ioduro taloso, corrispondenti a gr. 0,1187 di tallio.
- II. Gr. 0,4608 di sostanza, trattati identicamente, dettero gr. 0,0926 di platino, e gr. 0,3168 di ioduro taloso, corrispondenti a gr. 0,1954 di tallio.
- III. Gr. 0,6777 di sostanza, calcinati con carbonato sodico-potassico, diedero gr. 0,5281 di bromuro di argento, corrispondenti a 0,2247 di bromo.

Riferendo questi risultati a 100 parti di sostanza, si ottiene:

	Trovato			Calcolato per $[\text{Pt Br}_4(\text{OH})_2] \text{ Tl}_2$
	I	II	III	
Pt	19,7	20,1	—	20,36
Tl	42,0	42,4	—	42,66
Br	—	—	33,2	33,42

Sale di piombo $[\text{Pt Br}_4(\text{OH})_2] \text{ Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

Si ottenne precipitando a freddo la soluzione del tetrabromuro di platino con acetato neutro di piombo. È una polvere marrone scuro, che seccata, fornì i seguenti risultati analitici:

- I. Gr. 0,2549 di sostanza trattati in crogiolo di platino con acido solforico concentrato, dettero gr. 0,2036 di platino e solfato di piombo; questo residuo esaurito con acetato di ammonio diede gr. 0,0486 di platino.
- II. Gr. 0,3443 di sostanza trattati identicamente come sopra, fornirono gr. 0,2758 di platino e solfato di piombo e gr. 0,0667 di platino.
- III. Gr. 0,4067 di sostanza calcinati con carbonato sodico-potassico, dettero gr. 0,3040 di bromuro di argento.

Riferendo questi risultati a 100 p. di sostanza, si ha:

	Trovato			Calcolato per $[\text{Pt Br}_4(\text{OH})_2] \text{ Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2$
	I	II	III	
Pt + PbSO_4	79,9	80,1	—	80,35
Pt	19,1	19,4	—	19,55
Pb	41,5	41,5	—	41,53
Br	—	—	31,8	32,09

Sale di mercurio $[\text{Pt Br}_4(\text{OH})_2] \text{Hg}$.

Facendo agire sulla soluzione di tetrabromuro di platino una soluzione di acetato mercurico si genera un precipitato color marrone. Questo precipitato ben lavato ed essiccato nel vuoto secco, ha fornito all'analisi i seguenti risultati:

- I. Gr. 0,1792 di sostanza calcinati lasciarono come residuo gr. 0,0461 di platino.
- II. Gr. 0,2579 di sostanza calcinati lasciarono come residuo gr. 0,0665 di platino.
- III. Gr. 0,2932 di sostanza furono trattati con zinco ed acido nitrico diluito. Il precipitato fu calcinato, il filtrato precipitato con nitrato d'argento. Si ottenne così gr. 0,0759 di platino e gr. 0,2914 di bromuro d'argento.
- IV. Gr. 0,3716 di sostanza, fusi con idrato sodico diedero gr. 0,3709 di bromuro d'argento corrispondenti a gr. 0,1578 di bromo.

I risultati riferiti corrispondono alle percentuali seguenti:

	Trovato				Calcolato per $[\text{Pt Br}_4(\text{OH})_2] \text{Hg}$
	I	II	III	IV	
Pt	25,7	25,8	25,9	—	26,0
Br	—	—	42,3	42,5	42,7

La formazione e la composizione dei sali descritti dimostrano all'evidenza, che anche nelle soluzioni acquose di tetrabromuro di platino, esiste un acido bibasico risultante dall'addizione di due molecole di acqua ad una molecola di tetrabromuro. Questo gode quindi della stessa proprietà del tetrachloruro, deve considerarsi, cioè, come questo, non un sale alogenico, ma bensì come l'anidride d'un acido. Per confermare quanto si è detto e per estendere le nostre cognizioni sulla natura del nuovo acido, appartenente ad una serie tanto interessante, abbiamo creduto opportuno di eseguire qualche determinazione di conduttività elettrica.

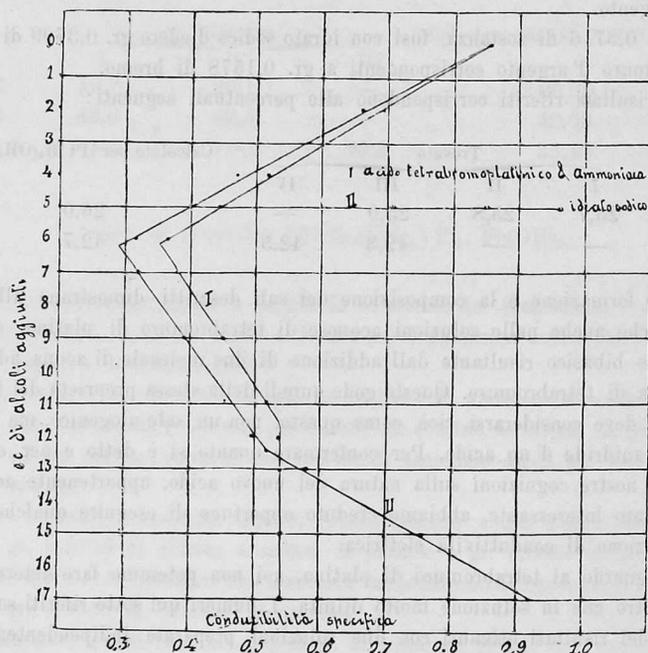
Riguardo al tetrabromuro di platino, noi non potemmo fare determinazioni altro che in soluzione molto diluita. I numeri qui sotto riferiti sono la media dei risultati ottenuti con due soluzioni preparate indipendentemente l'una dall'altra.

Le determinazioni furono fatte a 25°; le conducibilità sono espresse in Ohm.

ν	μ	Acido iodico
128	344,4	364
256	348,9	371
512	353,6	376
1024	359,4	377

I numeri ottenuti dimostrano che l'acido, che si forma sciogliendo il tetrabromuro di platino nell'acqua, è uno di quegli acidi bibasici che hanno uno solo, degli idrogeni sostituibili, fortemente dissociato. Difatti i numeri da noi ottenuti crescono p. es. similmente a quelli dell'acido iodico. La bibasicità dell'acido tetrabromoplatinico risulta, però, oltrechè dalla composizione dei sali descritti più sopra, anche dallo studio della neutralizzazione graduale per mezzo dell'idrato sodico e dell'ammoniaca.

Come fu fatto per l'acido tetracloro e pentacloroplatinico da noi precedentemente studiati, si preparò una serie di soluzioni ognuna delle quali conteneva nello stesso volume la medesima quantità di acido tetrabromoplatinico, assieme però ad una quantità di alcali dall'una all'altra differente.



Si aggiunse cioè ad 8 cmc. di soluzione $\frac{1}{128}$ normale di tetrabromuro di platino, un dato numero di cmc. di alcali $\frac{1}{100}$ norm., e si portò poi con acqua distillata il volume a 25 cmc.; di queste soluzioni si determinò la conducibilità specifica a 25°. I risultati delle determinazioni sono riassunti nella tabella seguente e rappresentati graficamente nell'annessa figura:

ccm. di alcali aggiunti	$\lambda(\text{NH}_3)$	$\lambda(\text{NaOH})$	Mol. di alcali per 1 di acido
0	0,853	0,853	0,00
1	0,777	0,762	0,16
2	0,687	0,658	0,32
4	0,526	0,469	0,64
5	0,443	0,394	0,80
6	0,367	0,316	0,96
7	0,386	0,316	1,12
9	0,451	0,389	1,44
11	0,522	0,457	1,76
12	0,531	0,500	1,92
13	0,540	0,583	2,08
15	0,540	0,756	2,40
17	0,542	0,928	3,20

Da queste determinazioni risulta evidente la bibasicità dell'acido esistente nelle soluzioni acquose di tetrabromuro di platino. Noi abbiamo, infatti, due punti nei quali la curva di neutralizzazione cambia nettamente di direzione; di questi due punti uno corrisponde a 6,25 cc. di alcali $\frac{1}{100}$ norm., cioè alla formazione del sale neutro, l'altro a 12,5 cc. vale a dire alla neutralizzazione completa dell'acido. L'andamento delle curve è quello caratteristico per quegli acidi bibasici di cui uno solo degli idrogeni è fortemente dissociato; e non poteva essere altrimenti dati i valori ottenuti per la conducibilità elettrica dell'acido libero.

Il tetrabromuro di platino per sè stesso, così difficilmente solubile nell'acqua, si scioglie facilmente nella quantità d'idrato sodico $\frac{1}{10}$ norm. corrispondente a due molecole. Riscaldando leggerissimamente si ottiene una soluzione rosso cupa perfettamente limpida. Che in questa soluzione esista il sale $\{\text{Pt Br}_4(\text{OH})_2\} \text{Na}_2$ è dimostrato dalle misure di conducibilità elettrica da noi eseguite.

Gr. 0,4020 di bromuro platinico si sciolsero in 15,6 cc. di idrato sodico $\frac{1}{10}$ norm. e si diluì poi la soluzione a 25 cc. Si ebbe così una soluzione $\frac{1}{32}$ norm. di $\frac{1}{2} [\text{Pt Br}_4(\text{OH})_2] \text{Na}_2$ di cui ci servimmo per eseguire le determinazioni sotto riferite.

(Temp. 25°)	$\nu = 32$	64	128	256	512	1024
$\mu = 105,3$	109,2	114,9	118,5	122,9	125,6	

La differenza $\mu_{1024} - \mu_{32} = 20,3$ prova che nella soluzione esiste il sale neutro di un acido bibasico.

Mescolando le quantità corrispondenti ad una molecola di bromuro platinico e ad una di carbonato di litio, e riscaldando con poca acqua a bagno

maria, si ha sviluppo d'anidride carbonica e soluzione completa dei due corpi. La soluzione rosso cupa concentrata nel vuoto secco diventa sciropposa, ma non dà cristalli. Per aggiunta di alcoole si separa una massa bruna, che si scioglie con estrema facilità nell'acqua dando una soluzione rosso-scura e che probabilmente è il sale di litio $[\text{Pt Br}_4(\text{OH})_2] \text{Li}_2$; esso è però così diluibile, che non si può nè spremere tra carta bibula, nè seccare su mattonella porosa, tanto che rinunciammo a farne l'analisi.

Non ci fu possibile nemmeno di ottenere il sale di bario sia trattando il tetrabromuro di platino colla quantità necessaria di idrato di bario, sia usando il carbonato. In ogni caso prima ancora che la soluzione del bromuro platinico sia completa, si separa dalla soluzione un composto giallo bruno, di cui non ci siamo occupati ulteriormente.

Malgrado ciò, le esperienze descritte in questa Nota sono più che sufficienti a dimostrare che nelle soluzioni acquose di tetrabromuro di platino, esiste l'acido tetrabromoplatinico a quale deve attribuirsi la formola $\text{Pt Br}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2$.

Mineralogia. — *Sulle Cabasiti di Sardegna e della granulite di Striegau nella Slesia* (1). Nota del dott. CARLO RIMATORI, presentata dal Socio STRUEVER.

Tempo addietro ebbi occasione di esaminare una ventina di campioni di granulite provenienti dall'isola della Maddalena, raccolti dal prof. Lovisato, al quale devo attestare pubblicamente la mia riconoscenza per avermi dato l'occasione di fare uno studio sulla Cabasite di Sardegna e per i consigli prestatimi.

L'isola della Maddalena e tutte le isole dell'Arcipelago, che porta lo stesso nome, sono granitoidi, essendo frammenti della massa della Gallura parte N-E della Sardegna da un lato, e della massa della Corsica dall'altro.

Dall'esame macroscopico de' suddetti campioni son potuto venire alle conclusioni seguenti:

La roccia presentasi in generale minutamente cristallizzata ne' suoi elementi principali e grossolanamente assume la parvenza del vero granito; ne differisce però in questo che il quarzo presentasi nettamente in grani, spesso con facce cristalline e frequentemente in veri cristalli anche di considerevoli dimensioni e generalmente allora affumicati.

Assieme al quarzo in tutte le parti della roccia si riscontrano il feldspato ortose, un feldspato triclinico e la mica nera, mentre i minerali accessori sono concentrati in alcuni punti formando nidi alle volte considerevoli.

(1) Lavoro eseguito nel Museo di Mineralogia e Geologia della R. Università di Cagliari.