

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCXCVII.  
1900

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.

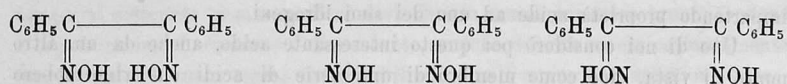


ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

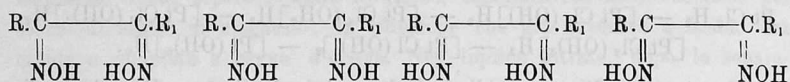
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

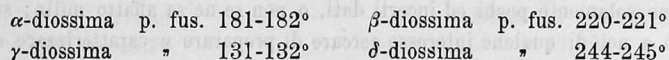
vedere la possibilità di tre stereoisomeri, che sono noti, come p. e. nel caso del benzile:



Per i dichetoni asimmetrici invece le possibilità diventano quattro, ed indicando con R e R<sub>1</sub> due radicali, avremo le seguenti configurazioni possibili:



Se ancora la struttura della canfora non è definitivamente stabilita, senza dubbio il canfochinone è un dichetone asimmetrico e ad esso corrispondono le quattro diossime:



di cui però ancora non è stata fissata la configurazione.

Questo fatto porta una notevole conferma alla teoria di Hantzsch e Werner, giacchè rappresenta il primo caso in cui si siano potute preparare tutte le diossime isomere corrispondenti ad un dichetone asimmetrico (1).

Nell'esecuzione di queste esperienze ho avuto per collaboratore il sig. Giuseppe Montalbano, assieme al quale più tardi pubblicherò per esteso i risultati delle mie ricerche.

**Chimica.** — *Sull'acido pentacloroplatinico.* Nota di A. MIOLATI, e I. BELLUCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

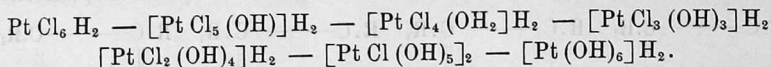
Nei suoi studi sul tetracloruro di platino (2) uno di noi ha cercato di provare con mezzi fisici e chimici la presenza di un acido nelle soluzioni acquose di tetracloruro di platino. I risultati delle sue ricerche dimostrarono concordemente che questo acido è bibasico e che uno soltanto dei suoi idrogeni sostituibili ha potere acido forte, mentrechè l'altro ha carattere acido debole. Questo acido, a cui corrisponde la formola [Pt Cl<sub>4</sub> (OH)<sub>2</sub>] H<sub>2</sub>, risulterebbe dall'unione di due molecole di acqua con una di tetracloruro di platino, il quale si comporterebbe da anidride precisamente come l'anidride solforosa o solforica. Il tetracloruro di platino è il primo esempio definito

(1) È poco probabile che questi isomeri sieno dovuti in parte agli atomi di carbonio asimmetrici. (A. Angeli).

(2) A. Miolati, Zeitschr. f. anorg. Chemie, XXII, 445.

di un cloruro metallico che, sciolto nell'acqua, invece di subire come tutti i cloruri metallici in genere una dissociazione elettrolitica, si associa all'acqua impartendo proprietà acide ad uno dei suoi idrogeni.

Uno di noi considerò poi questo interessante acido, anche da un altro punto di vista, cioè come membro di una serie di acidi che riunirebbero l'acido cloroplatinico  $\text{Pt Cl}_6 \text{H}_2$  all'acido platinico  $\text{Pt O}_3 \text{H}_2$  o  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$  per sostituzione graduale del cloro con gruppi ossidrilici o con ossigeno:



Questa serie di sette acidi presenta però molte lacune. Dopo lo studio fatto da uno di noi, due soli degli acidi che la compongono possono dirsi ben caratterizzati e precisamente l'esacloroplatinico, noto e studiato da moltissimo tempo, ed il tetracloroplatinico. Dei rimanenti termini della serie, o si hanno solamente pochi ed incerti dati, o non se ne sa affatto nulla; sicchè sembrò a noi di qualche interesse cercare di preparare e caratterizzare qualcuno di essi. Nella Nota seguente esporremo appunto le ricerche istituite per dimostrare l'esistenza di un acido pentacloroplatinico  $[\text{Pt Cl}_5 (\text{OH})]\text{H}_2$ .

Il Pigeon <sup>(1)</sup> nel corso delle sue ricerche sulle combinazioni alogenate del platino, ha trovato che riscaldando a 100° nel vuoto l'acido cloroplatinico  $\text{Pt Cl}_6 \text{H}_2$ , in presenza di potassa fusa, dopo due o tre giorni otteneva un residuo avente la composizione  $\text{Pt Cl}_4, \text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Di questo composto il Pigeon non se ne occupò ulteriormente; il suo scopo era di studiare le condizioni nelle quali l'acido esacloroplatinico perdeva completamente l'acido cloridrico per dare il tetracloruro di platino. Noi abbiamo fatto invece oggetto di studio questo composto trascurato dal Pigeon, ed abbiamo potuto dimostrare che è veramente il termine intermedio fra l'acido cloroplatinico  $\text{Pt Cl}_6 \text{H}_2$  ed il tetracloroplatinico  $[\text{Pt Cl}_4 (\text{OH})_2]\text{H}_2$ .

*Preparazione dell'acido pentacloroplatinico.* — La preparazione dell'acido pentacloroplatinico fu fatta secondo il metodo dato da Pigeon; solamente invece di mettere l'acido esacloroplatinico in un tubo da saggio e questo in un tubo più ampio contenente potassa fusa, che prima di essere chiuso alla lampada avrebbe dovuto venire completamente evacuato, adoperammo una stufa ad acqua nella quale si poteva per mezzo della pompa estrarre continuamente l'aria. L'acido esacloroplatinico fu posto in una capsula di porcellana ed aveva ai lati due capsule contenenti idrato potassico fuso; la pressione dentro alla stufa era ridotta a meno di 100 mm. per mezzo di una pompa ad acqua che agiva continuamente; la temperatura oscillava fra 98-99°. In capo ad un giorno l'acido cloroplatinico erasi già trasformato in una massa bruna rossastra compatta, e si vedeva distintamente che l'idrato

(1) Ann. Chem. Phys. (1894) [7]. II. 433.

potassico aveva assorbito moltissimo acido cloridrico, cosichè venne rinnovato. Si continuò il riscaldamento per un altro giorno e mezzo, e, passato questo tempo, si sottopose la massa all'analisi. Questa massa era rosso-bruna, fondeva a bagno-maria, ed era molto deliquescente, cosichè dovette essere costantemente mantenuta nel vuoto secco. Era solubilissima nell'acqua e la soluzione bruno-gialliccia leggerissimamente torbida. Abbiamo determinato in questa sostanza il platino ed il cloro per vedere se il loro rapporto fosse eguale a cinque. Il platino venne separato dalla soluzione, acidulata con acido acetico, per mezzo di nastro di magnesio; la riduzione che già avveniva a freddo era rapida e completa a bagno d'acqua. Nel liquido filtrato, dopo la separazione del platino, fu determinato poi il cloro per precipitazione.

Gr. 0,4259 di sostanza diedero gr. 0,1950 di platino e gr. 0,6982 di cloruro di argento, ossia in cento parti:

	Trovato	Calcolato per $Pt Cl_5 H_2O$
Pt	45,78	47,62
Cl	40,53	43,33

Le quantità trovate non corrispondono alla formula data da Pigéon; pure il rapporto tra il platino ed il cloro è 1 : 4,87, quasi cioè il teorico. La differenza tra i risultati dell'analisi ed i calcolati dipende certamente da una maggiore quantità di acqua contenuta nella massa.

Un'altra prova per stabilire il rapporto fra platino e cloro fu fatta su una quantità indeterminata di sostanza, avendo però cura di filtrare la soluzione acquosa che, come si è detto, era leggermente torbida. Questo intorbidamento potrebbe dipendere da una piccola quantità di ossido di platino o di un prodotto meno clorurato non solubile. La soluzione filtrata, trattata come si è detto sopra, diede gr. 0,4184 di platino e gr. 1,5293 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,3781 di cloro. Da ciò risulta che il platino sta al cloro nel rapporto di 1 : 4,97, ossia sensibilmente di 1 : 5. Fu con un tale prodotto che iniziammo le nostre ricerche. Ogni qual volta si dovette riprepararlo, prima di essere adoperato, si determinò sempre in una quantità qualunque della sua soluzione limpida il rapporto tra il platino ed il cloro.

*Proprietà e comportamento delle soluzioni acquose.* — La soluzione acquosa dell'acido pentacloroplatinico è giallo-chiara, meno bruna della soluzione acquosa dell'acido esacloroplatinico. Ha reazione nettamente acida alle carte reattive e scompone facilmente a freddo i carbonati.

Trattata a freddo con ammoniaca in leggero eccesso, non dà precipitato (il che mostra l'assenza dell'acido esacloroplatinico), a caldo si ha decolorazione quasi completa del liquido, probabilmente in seguito alla formazione di basi ammoniacali complesse.

Con cloruro ammonico e cloruro potassico precipita subito a freddo il rispettivo esacloroplatinato  $\text{Pt Cl}_6 \text{X}_2$ ; vi è quindi addizione di una molecola di cloruro alcalino, come avviene, meno rapidamente, con le soluzioni acquose di tetracloruro di platino.

La conducibilità elettrica delle soluzioni dimostra la presenza di un acido bibasico. Le determinazioni si eseguirono partendo da soluzioni  $1/32$  normali, che ogni volta furono fatte con sostanza di diverse preparazioni. Il titolo delle soluzioni venne stabilito determinando il platino contenuto in un dato numero di centimetri cubici. La temperatura dell'esperienza era di  $25^\circ$ ; la conducibilità è espressa in Ohm.

$\nu$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\text{C}_2 \text{O}_4 \text{H}_2$	$\text{H}_2 \text{Si Fl}_6$
32	282,9	292,0	296,9	285	324
64	304,0	313,4	321,6	319	342
128	329,3	338,4	343,9	345	358
256	359,3	366,8	375,4	369	377
512	392,6	400,3	404,5	388	415
1024	430,5	442,2	437,8	408	495

Le prime due serie di determinazioni  $\mu_1$  e  $\mu_2$  furono fatte con due diversi prodotti nei quali, secondo i risultati dell'analisi, v'era contenuto un leggerissimo eccesso di cloro. Il prodotto che servì invece per la terza serie conteneva, secondo l'analisi, il platino ed il cloro nell'esatto rapporto voluto. I numeri, come si vede, non corrispondono molto esattamente fra loro. Ciò dipende dal fatto che l'acido pentacloroplatinico non è uno di quei prodotti che si può avere per ripetute cristallizzazioni allo stato di estrema purezza; le soluzioni devono subire poi con il tempo una alterazione che si manifesta con un leggero cambiamento di conducibilità, dovuta ad un'azione secondaria dell'acqua sulla molecola  $[\text{Pt Cl}_5 (\text{OH})] \text{H}_2$ . L'acido pentacloroplatinico è in ogni modo molto più stabile del tetracloroplatinico ed in confronto a questo anche più energico. Per la grandezza e l'andamento dei valori si potrebbe paragonare all'acido ossalico ed all'acido idrofluosilicico, dei quali, per confronto, sono riportati sopra i valori della conducibilità per le corrispondenti concentrazioni.

La presenza di un acido bibasico nelle soluzioni studiate risulta anche dal comportamento acidimetrico di queste. Titolate con coluzione  $\text{norm.}/10$  di idrato sodico, adoperando come indicatore la fenol-ftaleina, risultò che per ogni atomo di platino contenuto nella soluzione vengono neutralizzate due molecole di idrato sodico.

I risultati ottenuti sono i seguenti:  
 a) 5 cmc. di ognuna delle tre soluzioni  $\frac{1}{32}$  normali, adoperate per la determinazione della conducibilità elettrica, consumarono rispettivamente 3,25-3,2-2,95 ed in media 3,17 cmc. di idrato sodico  $\text{norm.}/_{10}$ , mentre la teoria richiedeva 3,12 cmc.;

b) una soluzione contenente 0,3084 gr. di acido pentacloroplatinico richiese per essere neutralizzata 4,05 cmc. di idrato sodico  $\text{norm.}/_{10}$ , mentre la teoria ne richiedeva 3,95.

Le prove di titolazione con il metil-orancio non riuscirono nemmeno approssimativamente in causa del colore della soluzione.

Abbiamo titolato anche la soluzione dell'acido pentacloroplatinico, adoperando come mezzo, per seguire passo passo l'andamento della titolazione, la resistenza elettrica.

Come uno di noi ha già fatto per l'acido tetracloroplatinico, abbiamo determinato la conducibilità elettrica specifica di una serie di soluzioni contenenti tutte nello stesso volume la medesima quantità di acido pentacloroplatinico, assieme ad una quantità di idrato sodico o di ammoniaca, da una soluzione all'altra sempre crescente.

Rappresentando graficamente la variazione della conducibilità elettrica in funzione della quantità di base aggiunta, si riscontra che i punti corrispondenti alla formazione del sale acido e del sale neutro, sono caratterizzati da un cambiamento di direzione della curva.

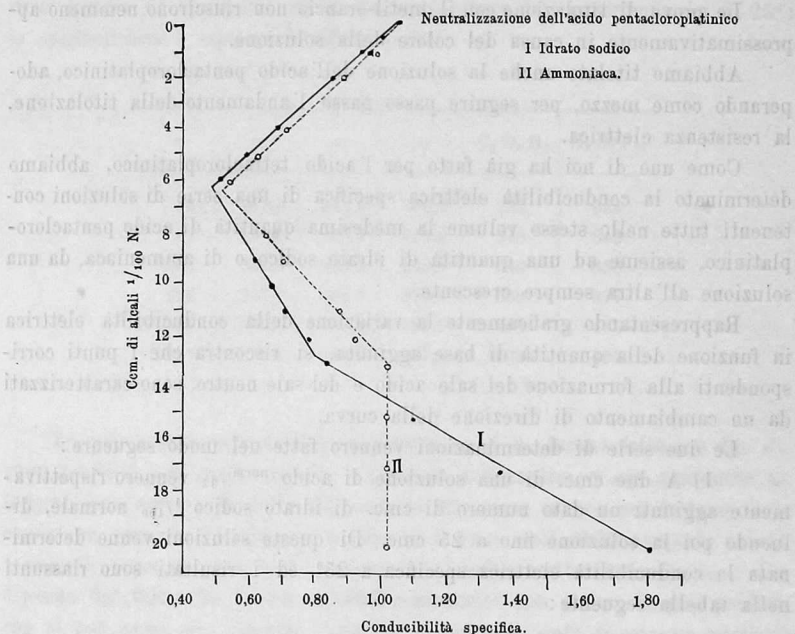
Le due serie di determinazioni vennero fatte nel modo seguente:

1) A due cmc. di una soluzione di acido  $\text{norm.}/_{32}$  vennero rispettivamente aggiunti un dato numero di cmc. di idrato sodico  $\frac{1}{100}$  normale, diluendo poi la soluzione fino a 25 cmc. Di queste soluzioni venne determinata la conducibilità elettrica specifica a  $25^\circ$  ed i risultati sono riassunti nella tabella seguente:

N.° di cmc. di $\text{NaHO } \frac{1}{100} \text{ N}$	Conducibilità $\lambda$	Molec. di $\text{NaHO}$ per una di $[\text{PtCl}_5(\text{HO})]_2\text{H}_2$
0	1,036	0,00
1	0,938	0,16
2	0,859	0,32
4	0,686	0,64
5	0,585	0,80
6	0,516	0,96
9	0,625	1,44
10	0,668	1,60
11	0,710	1,76
12	0,790	1,92
13	0,845	2,08
15	1,110	2,40
17	1,361	2,72
20	1,817	3,20

I due cmc. della soluzione platinica corrispondono a 6,25 cmc. (1 mol.) ed a 12,5 cmc. (2 mol.) della soluzione  $\frac{1}{100}$  normale di idrato sodico. Infatti nella curva I si osserva che in corrispondenza a questi punti vi è un cambiamento di direzione.

2) In modo analogo si studiò la neutralizzazione per mezzo di ammoniacca  $\frac{1}{100}$  normale. I risultati sono riassunti nella seguente tabella e rappresentati dalla curva II.



N.° di cmc. di $\text{NH}_3 \frac{1}{100} \text{N}$	Conducibilità $\lambda$	Molec. di $\text{NH}_3$ per una di $[\text{PtCl}_5(\text{HO})] \text{H}_2$
0	1,036	0,00
1	0,983	0,16
2	0,877	0,32
4	0,704	0,64
5	0,621	0,80
6	0,541	0,96
8	0,644	1,28
9	0,698	1,44
11	0,874	1,76
12	0,929	1,92
13	1,016	2,08
15	1,016	2,40
17	1,016	2,72
20	1,016	3,20

I risultati di queste ricerche di neutralizzazione dimostrano nettamente che l'acido pentacloroplatinico è un acido bibasico e che, similmente all'acido tetracloroplatinico, i suoi due idrogeni sostituibili dai metalli, sono differenzialmente dissociati; uno ha carattere acido forte, l'altro invece è debolmente acido.

In un'altra Nota esporremo le ricerche fatte sui sali dell'acido pentacloroplatinico.

### CONCORSI A PREMI

Al premio *Santoro*, scaduto il 30 giugno 1900, « per una scoperta o invenzione nel campo della Zoologia applicata all'agricoltura », ha concorso il prof. ANTONIO BERLESE con una Relazione manoscritta sui suoi studi di Zoologia agraria, accompagnata da 64 pubblicazioni e da due fascicoli contenenti una raccolta di cocciniglie fatta in Italia.

V. C.