

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

Sali dell'acido pentacloroplatinico. — In una Nota precedentemente inserita in questi Rendiconti (1) abbiamo riferito alcune esperienze istituite per dimostrare l'esistenza di un acido pentacloroplatinico. La proprietà più caratteristica degli acidi è naturalmente quella di dare i sali. Le nostre ricerche furono perciò specialmente dirette ad ottenere composti ben definiti derivanti dall'acido $[\text{Pt Cl}_5(\text{HO})]\text{H}_2$ per sostituzione degli idrogeni acidi con i metalli.

I tentativi fatti per ottenere il sale di sodio e quello di litio, allo stato solido, non hanno condotto a risultati soddisfacenti. Neutralizzando accuratamente, p. es., l'acido pentacloroplatinico con idrato di litio ed evaporando la soluzione a freddo in essiccatore, si ottennero, quando la soluzione si era fatta sciropposa, dei piccoli aghetti gialli; ma quando si tentò di spremarli fra carta per liberarli dalle acque madri, i cristalli sparirono, tanto erano deliquescenti.

Sale sodico $[\text{Pt Cl}_5(\text{HO})]\text{Na}_2$

Potemmo almeno dimostrare l'esistenza del sale sodico neutro in soluzione, a mezzo della conducibilità elettrica. Mescolando convenientemente una soluzione di acido pentacloroplatinico e di idrato di sodio, abbiamo preparata una soluzione che in 32 litri conteneva l'equivalente del sale sodico neutro $\frac{1}{2}[\text{Pt Cl}_5(\text{HO})]\text{Na}_2$.

Le determinazioni di conducibilità, fatte a 25°, diedero i numeri seguenti che sono la media di diverse serie di determinazioni fatte tutte con soluzioni indipendenti:

ν	32	64	128	256	512	1024
μ	93,2	97,5	101,3	104,5	109,4	117,0

La differenza $\mu_{1024} - \mu_{32} = 23,8$ dimostra, come è noto, che in soluzione vi è il sale neutro di un acido bibasico.

Sale di bario $[\text{Pt Cl}_5(\text{HO})]\text{Ba}, 4\text{H}_2\text{O}$

Si preparò neutralizzando una soluzione concentrata di acido pentacloroplatinico con soluzione satura di idrato di bario, usando la fenolftaleina per non eccedere nella base. A capo di parecchi giorni, durante i quali si tenne la soluzione su anidride fosforica, si separarono lunghi prismi giallo-aranciati, che, spremuti e seccati fra carta furono analizzati nel modo se-

(1) V. pag. 51 di questo volume.

guente: Un dato peso di sostanza si sciolse in acqua e si precipitò dalla soluzione acidulata con acido acetico il platino a bagno-maria per mezzo di magnesio in nastri. Separato il platino per filtrazione, si dosava nel filtrato o il cloro per precipitazione con nitrato di argento o il bario allo stato di solfato.

- I. Gr. 0,3100 di sostanza per riduzione con magnesio ed acido acetico dettero gr. 0,0994 di platino.
- II. Gr. 0,3680 di sostanza egualmente ridotti fornirono gr. 0,1189 di platino e gr. 0,4427 di cloruro d'argento.
- III. Gr. 0,3538 di sostanza egualmente ridotti dettero gr. 0,1138 di platino e gr. 0,1359 di solfato di bario.
- IV. Gr. 0,2554 di sostanza, seccati in istufa a 100° fino a peso costante diminuirono di gr. 0,0318 ed i cristalli effiorirono, causa la perdita dell'acqua.

Si hanno perciò i seguenti risultati riferiti a 100 parti di sostanza:

	Trovato				Calcol. per $[\text{Pt Cl}_5(\text{HO})]\text{Ba}, 4\text{H}_2\text{O}$
	I	II	III	IV	
Pt	32,07	32,31	32,16	—	32,55
Cl	—	29,74	—	—	29,61
Ba	—	—	22,58	—	22,96
H ₂ O	—	—	—	12,45	12,04

Sale di argento $[\text{Pt Cl}_5(\text{HO})\text{Ag}_2]$.

Una soluzione acquosa di acido pentacloroplatinico trattata a freddo con una soluzione di nitrato di argento fornì un abbondante precipitato giallastro che venne separato per filtrazione. Il filtrato era limpido e perfettamente incolore, come pure le acque di lavaggio. Il precipitato bollito con l'acqua non subisce alcuna alterazione. Essiccato dapprima su acido solforico e nel vuoto, poi in stufa ad acqua, venne sottoposto all'analisi.

La riduzione del composto per via umida, usando magnesio ed acido acetico, non diede buoni risultati probabilmente a causa dell'insolubilità del precipitato e della sua stabilità di fronte all'acido acetico. Ha invece corrisposto bene allo scopo la riduzione ad elevata temperatura in corrente di idrogeno.

- I. Gr. 0,1704 di sostanza ridotti in corrente di idrogeno e in crogiuolo di Rose dettero gr. 0,1151 di platino ed argento.
- II. Gr. 0,2397 di sostanza, ridotti come sopra, dettero gr. 0,1623 di platino ed argento.
- III. Gr. 0,2472 di sostanza furono posti in una navicella di porcellana situata dentro una canna da combustione; riscaldati in corrente di idrogeno lasciarono come residuo gr. 0,1680 di platino e argento. I prodotti

- della combustione fatti gorgogliare attraverso una soluzione di nitrato di argento dettero gr. 0,2850 di cloruro di argento.
- IV. Gr. 0,2945 di sostanza trattati come la precedente determinazione dettero gr. 0,2002 di platino ed argento e gr. 0,3456 di cloruro di argento.
- V. Gr. 0,4500 di sostanza ridotti con corrente di idrogeno in crogiuolo di Rose lasciarono come residuo gr. 0,3048 di platino ed argento. Questo residuo, accuratamente staccato dal crogiuolo, fu trattato ripetute volte con H_2SO_4 concentrato riscaldando quasi fino all'ebollizione. Rimasero indisciolti gr. 0,1433 di platino.

	Trovato					Calcol. per $[PtCl_5(OH)]Ag_2$
	I	II	III	IV	V	
Pt + Ag	67,55	67,71	67,93	67,98	67,73	67,88
Cl	—	—	28,50	29,01	—	29,29
Pt	—	—	—	—	31,84	32,20
Ag	—	—	—	—	35,89	35,68

Come si vede il sale di argento corrisponde perfettamente a quello dell'acido tetracloroplatinico $[PtCl_4(OH)_2]Ag_2$. Anche le proprietà fisiche sono simili: ambedue questi sali sono stabili se scaldati con acqua bollente, mentre, come è noto, il sale $PtCl_5Ag_2$ si scompone facilmente.

Sale di tallio $[PtCl_5(OH)]Tl_2$.

Unendo a freddo due soluzioni acquose di acido pentacloroplatinico e di acetato di tallio, si genera un precipitato rosa-pallido. Questo precipitato ben lavato a freddo ed asciugato su anidride fosforica, fu sottoposto alle determinazioni analitiche qui sotto indicate. Per la determinazione del cloro si tentò di ridurre un dato peso di sostanza in ambiente alcalino con formiato sodico. La riduzione avveniva molto celermente a bagno-maria, però dai risultati ottenuti si dedusse non essere essa esatta, forse in causa della presenza di cloruro talloso nel precipitato. Buoni risultati si ebbero invece calcinando un dato peso di sostanza, in crogiuolo di porcellana, con carbonato sodico-potassico, e determinando poi come d'ordinario il cloro nella soluzione filtrata. Per separare e determinare il platino ed il tallio abbiamo adoperato il metodo già sperimentato da uno di noi ⁽¹⁾ per l'analisi del sale di tallio dell'acido tetracloroplatinico, metodo che dà risultati veramente ottimi.

Ecco i risultati delle varie determinazioni analitiche:

- I. Gr. 0,3848 di sostanza riscaldati, come sopra fu indicato, con carbonato sodico-potassico, dettero gr. 0,3435 di cloruro di argento.

⁽¹⁾ Loc. cit., pag. 460.

- II. Gr. 0,3425 di sostanza, trattati col metodo ora indicato di separazione del platino dal tallio, fornirono gr. 0,0798 di platino.
 III. Gr. 0,3098 di sostanza, trattati identicamente, dettero gr. 0,0769 di platino e gr. 0,2593 di ioduro talloso.
 IV. Gr. 0,3674 di sostanza, trattati identicamente, fornirono gr. 0,0904 di platino e gr. 0,3060 di ioduro talloso.

Questi dati, riferiti a 100 parti di sostanza, danno:

	Trovato				Calcol. per $[\text{Pt Cl}_2(\text{OH})]\text{Tl}_2$
	I	II	III	IV	
Pt	—	24,59	24,82	24,61	24,44
Cl	22,07	—	—	—	22,23
Tl	—	—	51,62	51,37	51,20

Il sale di tallio è normale come il sale di argento, a differenza del sale di tallio dell'acido tetracloroplatinico, analizzato da uno di noi, a cui corrisponde la formola $[\text{Pt Cl}_4(\text{OH})_2]\text{Tl}_2 + [\text{Pt Cl}_4(\text{OH})_2]\text{TlH}$.

Sale di piombo $[\text{Pt Cl}_5(\text{HO})]\text{Pb}$, $\text{Pb}(\text{HO})_2$.

Trattando a freddo con soluzione acquosa di acetato neutro di piombo una soluzione di acido pentacloroplatinico si precipita una polvere giallastra; questa precipitazione è favorita dall'aggiunta di alcool. Questo precipitato ben lavato ed asciugato, fu sottoposto alle seguenti determinazioni analitiche.

La determinazione del cloro fu fatta come per il sale di tallio, disaggregando la sostanza con carbonato sodico-potassico. Per la separazione del platino dal piombo si evaporava una data quantità di sostanza in crogiuolo di platino, con acido solforico concentrato. Dopo aver ripetuto questo trattamento parecchie volte si pesava il residuo di platino e di solfato di piombo. Tale residuo si esauriva poi con acetato di ammonio e si ripesava di nuovo il platino separato dal solfato di piombo.

- I. Gr. 0,2214 di sostanza dettero gr. 0,2124 di platino e solfato di piombo.
 II. Gr. 0,1422 di sostanza dettero gr. 0,1356 di platino e solfato di piombo, e gr. 0,0326 di platino.
 III. Gr. 0,2171 di sostanza dettero gr. 0,2080 di platino e solfato di piombo e gr. 0,0501 di platino.
 IV. Gr. 0,1530 di sostanza dettero gr. 0,1293 di cloruro di argento.
 V. Gr. 0,2328 di sostanza dettero gr. 0,1978 di cloruro di argento.

Questi risultati, riferiti a 100 parti di sostanza, danno:

	Trovato					Calcolato per $[\text{Pt Cl}_5(\text{OH})]\text{Pb}$, $\text{Pb}(\text{HO})_2$
	I	II	III	IV	V	
$\text{Pt} + \text{PbSO}_4$	95,93	95,36	95,81	—	—	95,69
Pt	—	22,93	23,08	—	—	23,28
Pb	—	49,48	49,68	—	—	49,44
Cl	—	—	—	20,90	21,01	21,18

Questo sale di piombo è basico, come quello dell'acido tetracloroplatinico, a cui corrisponde perfettamente nella composizione.

Non fu possibile di ottenere per doppia decomposizione altri sali insolubili. L'acido pentacloroplatinico con i sali di manganese, cobalto, rame, nichelio, zinco e cadmio non dà precipitato. Abbiamo tentato per neutralizzazione con idrato di cadmio, di preparare il sale di cadmio, ma anche esso era così deliquescente, che la sua purificazione non era punto facile.

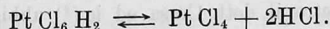
Considerazioni generali. — Dalle ricerche sovra esposte sembra a noi di aver posto fuori di dubbio l'esistenza di un acido pentacloroplatinico $[\text{Pt Cl}_5(\text{HO})]\text{H}_2$, acido che si può immaginare derivato dall'esacloroplatinico $\text{Pt Cl}_6\text{H}_2$ per sostituzione di un cloro del radicale acido con un ossidril. La composizione dei sali studiati ha confermata la presenza di questo ossidril nell'acido, che altrimenti non potrebbe essere interpretato, poichè, contro

una formola raddoppiata, p. es. $\begin{array}{c} \text{Pt Cl}_5\text{H}_2 \\ >\text{O} \\ \text{Pt Cl}_5\text{H}_2 \end{array}$, che si potrebbe ammettere per

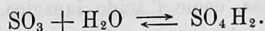
l'acido, parlano le determinazioni di conducibilità del sale sodico, le quali escludono per i sali la formola raddoppiata. Questo acido pentacloroplatinico rappresenta il termine di passaggio tra l'acido cloroplatinico ordinario e l'acido tetracloroplatinico, di cui conferma anzi la costituzione.

Non era ancora irrefragabilmente dimostrato se l'acido tetracloroplatinico fosse da considerarsi come $(\text{Pt Cl}_4\text{O})\text{H}_2$ o come $[\text{Pt Cl}_4(\text{HO})_2]\text{H}_2$; la composizione dei sali e specialmente quella del sale di argento $\text{Pt Cl}_4\text{O}_2\text{H}_2\text{Ag}_2$ era un argomento importante in favore della seconda formola, perchè sembrava strano l'ammettere nella formola di un sale di argento insolubile una molecola di acqua di cristallizzazione. La composizione ora dei sali dell'acido pentacloroplatinico rende perfettamente plausibile, anzi dimostrata, la presenza di due ossidril nel radicale dell'acido tetracloroplatinico.

Si presenterebbe ora la questione del come l'acido pentacloroplatinico si possa considerare generato. L'acido esacloroplatinico $\text{Pt Cl}_6\text{H}_2$ non si può considerare altrimenti, che come derivato dal tetracloruro di platino Pt Cl_4 per addizione di due molecole di acido cloridrico. Infatti praticamente con mezzi opportuni si può passare dall'uno all'altro composto:



Questo processo è perfettamente analogo a quello di idratazione di una anidride e di disidratazione di un acido:



L'acido cloridrico nell'acido esacloroplatinico avrebbe la funzione dell'acqua negli acidi ossigenati ordinari, ed il tetracloruro di platino sarebbe quindi da considerarsi come l'anidride. La funzione anidridica del tetracloro-

ruro di platino risulta poi evidente dalla formazione dell'acido tetracloroplatinico. Il tetracloruro di platino si unisce a due molecole di acqua, rendendone mobili, ovverosia sostituibili, due atomi di idrogeno. In mancanza di elementi sufficienti non vogliamo discutere per ora se le due molecole di acqua abbiano o no una eguale funzione; il fatto sperimentale è che l'acido cloridrico e l'acqua di fronte al tetracloruro di platino anidro si comportano in modo analogo.

Nell'acido pentacloroplatinico noi abbiamo il caso misto, poichè il tetracloruro di platino si è unito con una molecola di acqua e con una di acido cloridrico.

L'acido pentacloroplatinico si può anche considerare come derivante da un composto intermedio tra il tetracloruro di platino $PtCl_4$ e l'acido esacloroplatinico $PtCl_6H_2$, cioè da un acido monovalente $PtCl_5H$. Ammettere l'esistenza di questo acido è perfettamente plausibile, non solo perchè sembra che ne esista un sale, quello di p-nitroanilina $PtCl_5H \cdot C_6H_4(NO_2)(NH_2)$, ma anche per analogia. Infatti il cloruro rameico $CuCl_2$ dà due serie di cloruri doppi; una serie azzurra $CuCl_4X_2$ ed una serie rosso-granata $CuCl_3X$. Scaldando per es., $CuCl_4K_2$, questo si scinde ad una data temperatura fissa, a 100° , in $CuCl_3K$ ed in ClK . A questi doppi sali corrispondono i cloroacidi analoghi $CuCl_2$, $HCl \cdot 3H_2O$ e $CuCl_2$, $2HCl$, $5H_2O$.

Il composto $PtCl_5H$, unendosi ad una molecola di acqua, darebbe l'acido pentacloroplatinico $[PtCl_5(HO)]H_2$ da noi studiato, comportandosi cioè in modo perfettamente analogo all'acido periodico HIO_4 , che dà con l'acqua diversi idrati, tra i quali ricordiamo specialmente il primo H_3IO_5 , i di cui sali hanno la formola $[IO_4(HO)]Me_2$ corrispondente a quella dei sali da noi studiati.

In qualunque modo si interpreti la costituzione di questo acido, a noi preme di averne dimostrata l'esistenza.

Chimica. — *Sul lapaconone* ⁽¹⁾. Nota II del dott. C. MANUELLI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Alcuni anni addietro il dott. Crosa ed io ⁽²⁾ abbiamo descritto, sotto il nome di lapaconone, una nuova sostanza volatile con il vapore d'acqua, che si trova nel legno di lapacio. Tale sostanza che corrisponde alla formola $C_{16}H_{16}O_2$, per ossidazione con acido nitrico ci fornì acido o-ftalico, e però sin da allora abbiamo supposto che fosse, come l'acido lapacico, un derivato della naftalina. In una prossima comunicazione renderò conto delle esperienze che con-

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

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, vol 4^o, semestre 2^o 1885, pag. 250.