

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

Chimica. — *Sopra un nuovo sale cobaltico* ⁽¹⁾. Nota preliminare di GIUSEPPE BARBIERI e FILIPPO CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Del cobalto si conoscono pochi sali normali al massimo. Nella letteratura si trovano descritti il solfato ⁽²⁾, gli allumi di ammonio ⁽²⁾, potassio ⁽²⁾, rubidio ⁽³⁾, cesio ⁽³⁾ e il seleniato ⁽⁴⁾. Nessun composto cobaltico alogenato fu sinora ottenuto allo stato libero. R. J. Meyer e H. Best ⁽⁵⁾ trattando il sesquiossido di cobalto con acido cloridrico sciolto in alcool assoluto ottennero una soluzione di color verde cupo, che per filtrazione su carta si riduceva diventando azzurra e nella quale ammisero l'esistenza del cloruro cobaltico.

Noi ci siamo proposti di preparare il fluoruro cobaltico nella previsione ch'esso sarebbe stato più stabile e meno solubile del cloruro. È noto infatti che nelle combinazioni col fluoro i metalli e metalloidi dimostrano più facilmente la loro valenza massima che non in quelle con gli altri alogeni. Basta ricordare il fluoruro cerico unico composto alogenato del cerio tetra-valente e l'esafuoruro di zolfo ch'è tra i composti più stabili che si conoscano.

Inoltre, per la stretta analogia ch'esiste tra il cobalto e il ferro era prevedibile che il fluoruro cobaltico, analogamente al fluoruro ferrico ch'è assai meno solubile in acqua del cloruro, sarebbe stato meno solubile del cloruro cobaltico e quindi forse isolabile allo stato solido.

I tentativi di preparare il fluoruro cobaltico per trattamento a freddo dell'idrato cobaltico con acido fluoridrico non ci diedero buoni risultati. L'idrato cobaltico viene attaccato assai lentamente dall'acido fluoridrico fumante: si forma una soluzione bruna che a poco diventa rosea. Del resto anche i sali cobaltici su ricordati non vennero ottenuti per azione degli acidi sull'idrato, ma per ossidazione elettrolitica dei corrispondenti sali cobaltosi.

Quando si sottopone all'elettrolisi una soluzione cobaltosa acida per acido fluoridrico si ha, secondo F. W. Skirrow ⁽⁶⁾, separazione all'anodo di idrato cobaltico, mentre in presenza di acido solforico non si osserva alcun precipitato. Noi abbiamo eseguito l'elettrolisi del fluoruro cobaltoso senza setto poroso, impiegando come anodo la capsula di platino contenente la soluzione e come ca-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

⁽²⁾ H. Marshall, J. chem. Soc. 59 421.

⁽³⁾ Hove, O'Neal, J. Am. Chem. Soc. 20 759.

⁽⁴⁾ Copeaux, Traité de Ch. min. H. Moissan, 1905, tom. IV, 186.

⁽⁵⁾ Z. f. anorg. Ch. 22 169.

⁽⁶⁾ Z. f. anorg. Ch. 33 25.

todo un filo di platino immerso appena nella soluzione stessa. La densità di corrente alla superficie anodica venne mantenuta di circa un ampère per decimetro quadrato. In soluzioni debolmente fluoridriche osservammo all'anodo la formazione d'idrato cobaltico notata da Skirrow, ma essa non aveva più luogo in presenza di un eccesso d'acido. Impiegando soluzioni sature di fluoro cobaltoso in acido fluoridrico fumante (al 40 %) e raffreddando fortemente la capsula, si osservò depositarsi sulla parete interna di questa una polvere verde cromo, che non si ridiscioglieva togliendo la corrente. Questa polvere venne separata dall'acqua madre e lavata con acido fluoridrico fumante per decantazione, quindi seccata all'oscuro nel vuoto su acido solforico e ossido di calcio. Nell'essiccatore essa può conservarsi alcuni giorni inalterata. All'aria diventa a poco a poco grigia poi rossastra. Per aggiunta di poche gocce di acqua annerisce perchè si separa idrato cobaltico. È solubile in acido solforico concentrato e la soluzione bruna diventa verde per diluizione. Tanto la soluzione solforica che l'acqua madre diventano rosse per lieve riscaldamento o a freddo per aggiunta di riducenti come alcool, nitriti, sali d'idrossilamina e d'idrazina. Anche l'acqua ossigenata riduce le soluzioni verdi istantaneamente e a freddo. All'analisi qualitativa la polvere verde mostra contenere cobalto e fluoro. Si tratta dunque evidentemente di un sale di cobalto al massimo.

L'analisi quantitativa completa di un composto così instabile presentò difficoltà assai grandi. Noi ci limitammo a determinare il rapporto $\frac{\text{Co}}{\text{F}}$ e il fluoro attivo. Per la determinazione del fluoro venne seguito il metodo Rose. gr. 0,2624 della sostanza diedero gr. 0,0827 di cobalto e gr. 0,1572 di fluoruro di calcio corrispondenti a gr. 0,0767 di fluoro.

Il rapporto $\frac{\text{Co}}{\text{F}}$ calcolato per $\text{CoF}_3 = 1,023$ per $\text{CoF}_2 = 1,549$, trovato 1,078. gr. 0,2533 della sostanza trattati con joduro potassico e acido cloridrico diluito liberarono gr. 0,1702 di iodio e diedero gr. 0,0818 di cobalto.

Iodio calcolato (un atomo di iodio per un atomo di cobalto) gr. 0,1759.

L'elettrolisi del fluoruro del Nickel eseguita nelle stesse condizioni diede risultato completamente negativo.

Chimica. — *Sopra la ricerca di alcuni acidi* (1). Nota di V. CASTELLANA, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Le reazioni che si impiegano per la ricerca dell'acido borico (e dei borati) si basano quasi tutte sopra la proprietà che ha questa sostanza di impartire alla fiamma il color verde caratteristico. Alcune sono anche molto

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

sensibili, ma non sempre conducono a risultati sicuri, soprattutto quando ci si trova in presenza del rame e di composti alogenati.

Quella di Turner consiste nel riscaldare sul filo di platino la sostanza da esaminare polverizzata e mescolata a bisolfato potassico e fluoruro di calcio; per fusione della massa si forma fluoruro di boro che colora la fiamma in verde puro.

Però questa reazione non dura che pochi istanti ed è necessaria quindi molta attenzione e poi non è caratteristica per il solo acido borico, giacchè se vi è presente rame, si forma fluoruro di rame, volatile anch'esso, che colora la fiamma in verde intenso.

La reazione di Iles ⁽¹⁾ è molto buona, ma di esecuzione piuttosto lunga e complicata e non si evita del tutto l'inconveniente dovuto alla presenza del rame. Un po' di sostanza viene umettata su lamina di platino con acido solforico e si evapora l'eccesso di acido per riscaldamento; portando il residuo, impastato con glicerina, nella fiamma, col filo di platino, si ottiene un bel colore verde. Se c'è rame bisogna operare in altro modo, che per brevità tralascio di descrivere.

Umettati con nitrato di cobalto, i borati danno nell'occhietto del filo di platino un vetro azzurro; però la reazione viene pure data dai fosfati e silicati alcalini.

Bellissimi sono i saggi fatti coll'alcool etilico ed acido solforico concentrato. Anche in questo caso peraltro se vi è presente rame, i risultati riescono incerti, perchè anch'esso colora la fiamma in verde, e perciò lo si deve eliminare per mezzo dell'idrogeno solforato.

E poi le sostanze organiche clorurate ed i cloruri metallici, per il fatto che danno cloruro di etile, che impartisce alla fiamma un colore azzurrastrato, possono rendere molto dubbia od impacciare del tutto la reazione. In tal caso bisogna riscaldare la sostanza in esame con eccesso di acido solforico fino a secchezza, con che si eliminano i cloruri ed i prodotti organici.

Alcuni sostituiscono in questa reazione l'alcool metilico all'etilico, per il vantaggio che si ha di ottenere etere boro-metilico più volatile, che si dissocia a temperatura più bassa dell'etere boro-etilico.

Ma in questo caso il verde è meno puro ed è molto simile a quello dato dal cloruro di etile.

Non ho mai avuto fiducia nella reazione presentata dalla cartina di curcuma, ammessa come buona da diversi autori. Quando l'acido borico sia solo in tracce, le cartine non lo rivelano ed allora bisogna ricorrere alla tintura di curcuma, sebbene questa reazione sia meno caratteristica della precedente, perchè impedita parzialmente o del tutto dalla presenza di clorati, cromati, iodati, nitriti e sali ferrici, che perciò bisogna eliminare prima di eseguire il saggio.

⁽¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 18, 269; Gilm, Berichte, 11, 712; Rosenblatt, Zeitschrift, 26, 19.

Anche l'acido cloridrico concentrato impartisce alla curcuma a 100° il colore bruno.

Per togliere tali inconvenienti, ho immaginata una nuova reazione per l'acido borico, la quale non viene turbata, nè resa incerta dalla presenza del rame, dei composti clorurati, nè da alcuna delle altre sostanze sopra accennate.

Si pone in tubicino chiuso ad una estremità il miscuglio della sostanza da esaminare con eccesso di etilsolfato potassico e si scalda alla fiamma fino a che dal tubetto escano i primi vapori, che facilmente si accendono con fiamma i cui margini esterni sono nettamente colorati in verde.

In tal modo il saggio si effettua con la massima facilità e senza tema di inconvenienti; si evita l'uso dell'acido solforico, dell'alcool e degli altri reattivi finora usati, giacchè tutto si riduce ad un semplice saggio per via secca.

La reazione è caratteristica per il solo acido borico e talmente sensibile, che permette di svelare anche tracce di borati.

Colla stessa reazione ho potuto riconoscere il boro anche nei composti organici e nelle sostanze alimentari, p. es. nel latte.

In tal caso si calcina con nitrato potassico il residuo ottenuto dall'evaporazione di 5-10 cc. di latte previamente agitato (l'acido borico potrebbe essersi depositato allo stato di borato calcico) e sulla cenere si eseguisce il saggio; in tal modo si evita il lungo procedimento proposto da I. Brand (1).

Si può svelare mezzo milligrammo di acido borico.

L'etilsolfato potassico si presta inoltre molto bene a riconoscere, sempre per via secca, alcuni acidi organici quali: il formico, l'acetico, il butirrico, il valerianico, il pelargonico, l'ossalico, il benzoico, il salicilico, il cinnamico, ed anche il β -naftolo.

Basta scaldare con cautela gli acidi o meglio i loro sali con etilsolfato per avvertire l'odore caratteristico dei loro eteri.

Chimica. — *Sulla natura del ioduro d'amido* (2). Nota di M. PADOA e B. SAVARÈ, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La reazione cromatica del iodio con la salda d'amido della quale si fa uso nella iodometria, è stata oggetto di numerose esperienze e discussioni dirette ad interpretarne la natura. Vi ha infatti chi sostiene che la sostanza colorata che il iodio dà coll'amido sia un composto, e chi per contrario ritiene che la colorazione sia dovuta ad un modo speciale di soluzione del

(1) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, 15, 426.

(2) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.