

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. — *Sui nitrosolfuri di ferro* (1). Nota di I. BELLUCCI e D. VENDITORI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

PARTE SPERIMENTALE I.

Le accurate ricerche di Pawel e soprattutto di Marchlewski e Sachs (loc. cit.) hanno posto fuori di dubbio che con i metodi seguiti da Roussin, Demel e Rosenberg si giunge ad un miscuglio più o meno impuro di sali tutti appartenenti al tipo:



Questi ultimi tre A., a simiglianza di quello che poi fecero Pawel e Marchlewski e Sachs, hanno preparato, come si è visto, i nitrosolfuri facendo agire, sebbene in quantità diverse, sul solfato ferroso un nitrito alcalino (di sodio o di potassio) ed un solfuro o solfidrato alcalino (di sodio, ammonio o potassio). Era logico ammettere anche *a priori* che, data l'eguaglianza in linea generale della reazione, dovessero questi chimici giungere, a parte la purezza del prodotto ed il maggiore o minor rendimento, allo stesso tipo di nitrosolfuri.

Spetta a Pawel il merito di avere stabilito per il primo, a forza di ripetuti tentativi e sempre mantenendosi fedele alla reazione primitiva di Roussin, le proporzioni più opportune delle tre sostanze reagenti, seguendo le quali si ha veramente un buon ricavato di nitrosolfuro.

Noi abbiamo creduto anzitutto opportuno di preparare il sale di Roussin secondo le norme indicate da Pawel per il sale potassico, nella sua ultima Memoria (2). Il bellissimo prodotto nero cristallino, che così si ottiene, ricristallizzato per tre volte dall'acqua, sempre con l'aggiunta di poche gocce di potassa diluita, venne conservato sopra cloruro di calcio, al riparo dalla luce. In queste condizioni si mantenne inalterato e poté così sottoporsi all'analisi,

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

(2) Si aggiungono ad una soluzione bollente di gr. 35 di NO^2Na in 400 cm^3 . di acqua cmc. 400 di solfidrato di potassio (preparato da gr. 44 di KHO): si riscalda di nuovo fino ad incipiente ebollizione e si aggiunge a poco a poco ed agitando frequentemente una soluzione di gr. 159 di SO^4Fe , $7\text{H}^2\text{O}$ in 1200 cm^3 . di acqua addizionata di una goccia di SO^4H^2 diluito. Si pone poi tale miscuglio su bagnomaria bollente per circa mezz'ora, agitando frequentemente. Si filtra rapidamente per separare il precipitato verde-scuro formatosi e si lascia il filtrato in riposo per 48 ore, dopo avervi aggiunto un po' di soluzione di potassa. Il sale cristallino depositosi viene cristallizzato due volte dall'acqua a 70° : viene raccolto dopo 48 ore e protetto dalla luce. Si ottengono così circa 30 gr. di sale puro. (Pawel, Berichte 15. 2600).

Circa i metodi da noi impiegati per analizzare il nitrosolfuro, dobbiamo notare che:

1. Il *ferro* ed il *potassio* si determinarono arroventando debolmente il composto, aggiungendo poi qualche goccia di acido nitrico e riportando a secco.

Si calcinava quindi in presenza di acido solforico: si aveva così un residuo costituito da $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{SO}^4\text{K}^2$ che si lisciviava con acqua, pesando l' Fe^2O^3 rimasto indisciolto, ed il solfato alcalino asportato. Ovvero si dosava il ferro, trattando ripetutamente la sostanza su bagnomaria con acqua regia, e precipitando poi con ammoniacca.

2. L'*azoto* col metodo Dumas, mescolando bene la sostanza insieme a cromato di piombo, con lungo strato di CuO e con grandi guardie di rame ridotto (in forma di truccioli e spirali). L'azoto svoltosi non dava reazione col solfato ferroso.

3. Lo *zolfo* come solfato di bario, ossidando la sostanza in tubo chiuso con acido nitrico concentrato e riprendendo il residuo con acido cloridrico

4. L'*acqua* arroventando la sostanza in lenta corrente di anidride carbonica (in presenza di cromato di piombo e di spirali di rame ridotto) e raccogliendola in tubi a cloruro di calcio. L'acqua svoltasi aveva reazione neutra.

Riferiamo qui i risultati analitici da noi ottenuti:

I	Sost. gr.	0,4184	→	gr.	0,2284	Fe^2O^3	→	gr.	0,0583	SO^4K^2
II	"	0,4650	→	"	0,2566	"	→	"	0,0680	"
III	"	0,5046	→	"	0,5943	SO^4Ba ,				
IV	"	0,3653	→	"	0,4388	"				
V	"	0,2151	→	cm ³ .	30,3	N (a 15°,5 ed a 758,2 mm.)				
VI	"	1,3560	→	gr.	0,0504	H^2O .				

	Trovato						Trovato da	Calcolato per
	I	II	III	IV	V	VI	Pawel (III)	$\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}, \text{H}^2\text{O}$
Fe	38,21	38,63	—	—	—	—	37,92	38,12
S	—	—	16,20	16,52	—	—	16,42	16,37
N	—	—	—	—	16,39	—	16,53	16,73
K	6,26	6,57	—	—	—	—	6,60	6,66
H^2O	—	—	—	—	—	3,72	3,06	3,06

Il sale di Roussin preparato adunque con le norme indicate da Pawel nella sua ultima Memoria porta realmente ad ammettere per esso, come una delle probabili, la formola $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}, \text{H}^2\text{O}$, stabilita per il primo da Pawel e poi confermata dai lavori di Marchlewski e Sachs (per quanto questi ultimi abbiano dato per il loro sale potassico la formola anidra $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$).

Pawel però nelle due prime Memorie, in cui asserisce di avere preparato questo sale adoperando altre proporzioni di nitrito e di solfuro alcalino,

aveva stabilito, come si è visto, per i sali di potassio e di sodio le formole:



Nell'ultima Memoria egli trasforma queste formole, senza dirne le ragioni, nelle altre:



le quali apparentemente si presentano ben differenti, ma è facile vedere come sieno basate su percentuali quasi concordanti. Si hanno infatti i seguenti calcolati:

	$\text{Fe}^7(\text{NO})^{12}\text{S}^5\text{K}^2, 2\text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}, \text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^7(\text{NO})^{12}\text{S}^5\text{Na}^2, 4\text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Na}, 2\text{H}^2\text{O}$
Fe	38,17	38,12	38,06	38,00
S	15,61	16,37	15,53	14,54
N	16,41	16,73	16,31	16,67
K	7,62	6,66	—	—
Na	—	—	4,46	3,91
H ² O	3,51	3,06	7,00	6,11

dal che può sicuramente dedursi che i sali di potassio e di sodio descritti da Pawel nelle prime due Memorie sono identici a quelli descritti nell'ultima Memoria. Trattasi solo di interpretazione differente, secondo l'una o l'altra delle due formole, basate su percentuali analitiche quasi identiche, nel mentre i sali analizzati da Pawel nel corso delle sue ricerche erano sempre gli stessi.

Tutti i chimici (Roussin, Demel, Rosenberg, Pawel, Marchlewski e Sachs) che hanno impiegato la reazione tripla di Roussin, sono perciò giunti ad ottenere unicamente nitrosolfuri del tipo $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}', x\text{H}^2\text{O}$. Nitrosolfuri di tipo perfettamente eguale abbiamo visto che hanno pure ottenuto Hofmann e Wiede (loc. cit.) impiegando metodi differenti di preparazione. Rimanevano perciò a controllare soltanto, come discordanti da questo tipo, i dati di Porzczinsky e quelli recenti di Marie e Marquis.

Fermiamoci per primo al metodo di preparazione seguito dal Porzczinsky (aggiunta di solfidrato sodico ad una soluzione di NO nel solfato ferroso).

Pawel, senza basarsi su alcuna esperienza, ammette che Porzczinsky abbia in tal modo ottenuto il sale sodico (del tipo $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}, x\text{H}^2\text{O}$) impuro di solfo e già parzialmente decomposto.

Anche Marchlewski e Sachs ammettono ciò, senza però darne neppure essi alcuna ratifica sperimentale.

Abbiamo creduto perciò necessario di ripetere il metodo di Porzczinsky. Vale a dire si è saturata a temperatura ordinaria una soluzione di solfato ferroso ($\text{SO}^4\text{Fe}, 7\text{H}^2\text{O}$; al 20 %) con NO fino a rifiuto e quindi vi si è

aggiunta una soluzione di solfidrato sodico (ottenuta saturando con gas solfidrico una soluzione al 10 % di idrato) fino ad ottenere reazione neutra. Tale miscuglio lentamente evaporato su bagnomaria, mentre si decompone in gran parte, dà con rendimento molto scarso un insieme di cristalli setacei, neri, lucenti, aventi perfettamente l'aspetto e le proprietà del sale sodico $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Na}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Il prodotto ricristallizzato per due volte dall'acqua, seccato bene tra carta, venne prontamente analizzato, avendo esso notevole tendenza a decomporsi.

I	Sost. gr.	0,4538	→	gr.	0,2452	Fe^3O^3	→	gr.	0,0600	SO^4Na^2
II	" "	0,3814	→	"	0,2052	"	→	"	0,0487	"
III	" "	0,4711	→	"	0,2576	"	→	"	0,0640	"
IV	" "	0,6100	→	"	0,6621	SO^4Ba .				

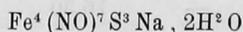
	I	II	III	IV	Trovato da Porzczinsky	Calcolato per $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Na}, 2\text{H}^2\text{O}$
Fe	37,82	37,66	38,28	—	39,90	38,00
S	—	—	—	14,93	21,04	14,54
Na	4,28	4,14	4,40	—	—	3,91

Rimane così da noi dimostrato, come avevano supposto Pawel e Marchlewski e Sachs, che anche Porzczinsky era giunto ad un nitrosolfuro dello stesso tipo $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}', x\text{H}^2\text{O}$, adoperando un metodo che non si presta certamente, dato il rendimento molto scarso, alla preparazione di tali nitrosolfuri.

Rimaneva a controllare la formola di Marie e Marquis, che *a priori* trovavasi in troppo forte contrasto con tutte le conoscenze finora note in riguardo ai nitrosolfuri.

Marie e Marquis hanno sospeso, come si è detto, del solfuro di ferro di fresco preparato in una soluzione di NO^2Na (una parte di FeS e tre parti di NO^2Na) e mantenendo tale miscuglio su bagnomaria vi hanno fatto agire per più ore una corrente di CO^2 fino a che tutto il solfuro di ferro era scomparso. Al composto nero cristallino che così ottennero gli A. assegnarono la formola $\text{Fe}^3\text{N}^5\text{O}^6\text{S}^2 + 1,5\text{H}^2\text{O}$, vale a dire Marie e Marquis sarebbero giunti in tali condizioni ad ottenere un composto esente di alcali in contraddizione con tutto quello che da Pawel in poi si conosce sui nitrosolfuri di ferro.

Noi abbiamo ripetuto, seguendolo in tutti i dettagli, il metodo di Marie e Marquis e siamo giunti così ad ottenere con buon rendimento, in bellissimi aghi setacei, il nitrosolfuro di ferro e di sodio:



di tipo perfettamente identico a quello generale $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}', x\text{H}^2\text{O}$ che

abbiamo visto costantemente formarsi. Non si comprende come a Marie e Marquis sia sfuggita la presenza del sodio nel composto da essi ottenuto ed abbiano assegnato al prodotto la formola $\text{Fe}^3 \text{N}^5 \text{O}^6 \text{S}^3 + 1,5 \text{H}^2 \text{O}$ asserendo *a sostegno di essa* che questa formola è molto vicina a quella data da Rosenberg nella sua prima Memoria ($\text{Fe}^6 (\text{NO})^{10} \text{S}^5, 4 \text{H}^2 \text{O}$). Marie e Marquis, che si sono spinti anche a dare al loro composto una formola di costituzione in base a prove del tutto insufficienti, hanno così mostrato di ignorare tutti gli estesi lavori eseguiti in proposito dal 1879 in poi, sia dallo stesso Rosenberg (2^a Memoria), sia dal Pawel, da Marchlewski e Sachs, da Hofmann e Wiede.

Che il prodotto ottenuto da Marie e Marquis appartenga al tipo di nitrosolfuri $\text{Fe}^4 (\text{NO})^7 \text{S}^3 \text{X}' \cdot x \text{H}^2 \text{O}$ lo dimostra anche *a priori* la molto notevole concordanza delle percentuali che, ad eccezione ben si intende del sodio, si calcolano per l'una e l'altra formola:

	Calcolato per:	
	$\text{Fe}^3 \text{N}^5 \text{O}^6 \text{S}^3 + 1,5 \text{H}^2 \text{O}$ (Marie e Marquis)	$\text{Fe}^4 (\text{NO})^7 \text{S}^3 \text{Na}, 2 \text{H}^2 \text{O}$
Fe	38,64	38,00
S	15,50	14,54
N	16,36	16,67
Na	—	3,91
H ² O	6,62	6,11

Quello che manca per completare la somma delle percentuali è da Marie e Marquis calcolato *per differenza* come ossigeno (22,88 % di ossigeno).

Riportiamo le analisi da noi eseguite sul sale sodico preparato col metodo di Marie e Marquis, analisi che vennero condotte con le stesse norme accennate per il sale potassico.

I	Sost. gr.	0,4819	→	gr.	0,2609 $\text{Fe}^2 \text{O}^3$	→	gr.	0,0625 $\text{SO}^4 \text{Na}^2$
II	"	0,4524	→	"	0,2442 "	→	"	0,0584 "
III	"	0,4112	→	"	0,4487 $\text{SO}^4 \text{Ba}$			
IV	"	0,1849	→	cm ³ .	25,7 di N (a 15° ed a 759,7 mm.)			
V	"	1,3121	→	gr.	0,0864 $\text{H}^2 \text{O}$.			

	Trovato					Calcolato per
	I	II	III	IV	V	$\text{Fe}^4 (\text{NO})^7 \text{S}^3 \text{Na}, 2 \text{H}^2 \text{O}$
Fe	37,90	37,79	—	—	—	38,00
S	—	—	15,01	—	—	14,54
N	—	—	—	16,30	—	16,67
Na	4,21	4,19	—	—	—	3,91
H ² O	—	—	—	—	6,58	6,11

Per quanto le analisi qui riportate lo dimostrino all'evidenza, tuttavia per provare ancora maggiormente che il nitrosolfuro di Marie e Marquis appartiene al tipo generale $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}^1, x\text{H}^2\text{O}$, noi abbiamo precipitato a temperatura ordinaria dalla soluzione di quel nitrosolfuro, il sale di tallio, pochissimo solubile, a mezzo di una soluzione di solfato talloso. Il sale di tallio, come si è visto, è stato per il primo preparato da Pawel (III) e poi ripreparato da Marchlewski e Sachs ed infine da Hofman e Wiede, sempre partendo dal sale sodico o potassico per doppio scambio con una soluzione tallosa.

Il sale di tallio si ricristallizzò sciogliendolo in poco alcool e mantenendo la soluzione nel vuoto. Fu analizzato con i metodi usati da Pawel e poi nuovamente seguiti dagli altri A. accennati. La soluzione cioè della sostanza, debolmente acida per acido cloridrico, fu trattata con zinco: il tallio separatosi sciolto in acido solforico diluito e precipitato, previa neutralizzazione della soluzione, con ioduro potassico. Nel filtrato, separato dal tallio, si fece agire l'idrogeno nascente e si dosò il ferro con soluzione N/10 di MnO^4K .

I	Sost.	gr.	0,2938	→	gr.	0,1306	JTl	→	cm ³ .	15,4	$\text{MnO}^4\text{K N}/10$
II	"	"	0,3111	→	"	0,1348	"	→	"	16,35	"
III	"	"	1,2480	→	"	0,0338	H^2O				

	Trovato			Calcolato per $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}, \text{H}^2\text{O}$
	I	II	III	
Fe	29,31	29,40	—	29,78
Tl	27,41	26,74	—	27,10
H^2O	—	—	2,71	2,39

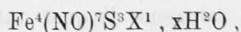
Al nitrosolfuro di ferro e tallio da noi ottenuto in tal caso appartiene adunque la formola $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}, \text{H}^2\text{O}$ (in concordanza con quello che hanno trovato Pawel (III) e Marchlewski e Sachs). Ciò che conferma in modo indubbio che il nitrosolfuro preparato col metodo di Marie e Marquis è del tipo $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}, x\text{H}^2\text{O}$ (1).

(1) A proposito del sale di tallio dobbiamo notare che Hofmann e Wiede hanno dato per esso la formola anidra $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}$. Il contenuto di una molecola di acqua per un composto di così alto peso molecolare non importa, come qui sotto vedesi, che differenze ben minime nelle percentuali del ferro e del tallio:

	Calcolato per:	
	$\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}$ (Hoffmann e Wiede)	$\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}, \text{H}^2\text{O}$ (Pawel III, Marchlewski e Sachs)
Fe	30,50	29,78
Tl	27,80	27,10
H^2O	—	2,39

Le determinazioni di acqua da noi eseguite, scaldando la sostanza con cromato di piombo, in lenta corrente di anidride carbonica, unite alla concordanza delle percentuali, ci hanno fatto attribuire al nostro sale di tallio la formola idrata $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}, \text{H}^2\text{O}$.

Possiamo perciò concludere che tutti i chimici che si sono occupati della preparazione dei sali di Roussin sono giunti sempre ed unicamente ad ottenere sali della formola generale:



tipo che abbiamo visto costantemente formarsi anche con metodi e con condizioni di preparazione molto differenti.

Tale formola rappresenta per ora unicamente la composizione centesimale dei sali di Roussin; non è da escludersi che possa essa subire delle modificazioni, specialmente per quel che riguarda l'esistenza in essa di sette gruppi NO. La presenza dei gruppi NO nelle molecole dei nitrosolfuri è stata, come si è visto, ammessa generalmente da tutti i chimici a partire da Roussin, ma, come vedremo in seguito, trovasi ancora basata su prove del tutto superficiali ed insufficienti.

Abbiamo poi visto che tutti i nitrosolfuri (di Na, K, NH⁴, Rb, Cs, Tl¹), anche se ottenuti per precipitazione e perciò pochissimo solubili (RbCs, T, I¹), hanno generalmente nella loro composizione almeno una molecola di acqua. Si considera per ora quest'acqua come di cristallizzazione, ma niente può escludere che essa, con la sua presenza costante, non intervenga a far parte della costituzione dei nitrosolfuri, nè può essere un criterio per ammetterla come acqua di cristallizzazione il fatto che essa si allontana generalmente a 100°, quando già a 70°-80° i nitrosolfuri cominciano a decomporsi svolgendo prodotti nitrosi. Come d'altro lato non è improbabile che entri in giuoco nella costituzione dei nitrosolfuri, ad es., qualche altro atomo di ossigeno, la cui presenza non porterebbe che sbalzi inapprezzabili nelle percentuali di composti a così alto peso molecolare.

Tutto ciò non potrà essere chiarito che dallo studio della costituzione (e dalla determinazione della grandezza molecolare) di questi singolari composti, studio che, come vedremo, può affrontarsi per numerose vie sia di indole genetica che analitica. Di esso torneremo prossimamente ad occuparci, paghi per ora di aver potuto nettamente delimitare il materiale di studio per le nostre successive ricerche.

Chimica. — *Equivalenti elettrochimico del Tellurio.* Nota di GINO GALLO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Il Tellurio da me impiegato nelle esperienze che ho descritto in una Nota precedente (1), era stato provveduto da Kahlbaum e fu sottoposto a purificazione per fusione con KCN puro, precipitazione dalla soluzione di questo con corrente d'aria, lavaggio, trasformazione in nitrato basico e TeO₂,

(1) V. pag. 23.