

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Sui sali di Roussin* <sup>(1)</sup>. Nota di I. BELLUCCI e C. CECCHETTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In una Nota precedente <sup>(2)</sup> sullo stesso argomento, uno di noi ha reso noto che i sali di Roussin, con la quale indicazione si designano dal nome del loro scopritore una serie di ferronitrosolfuri, appartengono tutti alla formula generale  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{R}'$ , aq., dove con R' indicasi una base alcalina. Avendo in tal modo limitato il campo per lo studio successivo di questi sali ed eliminate alcune interpretazioni erronee, era nettamente indicato il materiale per le ricerche future sulla costituzione di tali composti.

Se la formola  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{R}'$ , aq., generalmente accettata, è quella che allo stato attuale delle conoscenze corrisponde meglio di ogni altra alla composizione centesimale dei sali di Roussin, va subito notato che intorno alla costituzione di tali composti poco o nulla si sa ancora.

Fra le molte questioni ancora insolte non si conosce infatti il grado di ossidazione dei quattro atomi di ferro; si sa soltanto che almeno uno di essi deve essere allo stato trivalente, poichè gli idrati alcalini precipitano a caldo soltanto uno dei quattro atomi di ferro, allo stato di sesquiossido idrato. Riguardo poi all'esistenza dei sette gruppi NO, non si sa nulla sulla vera funzione di essi nell'interno del radicale complesso  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]$ , questione certo molto ardua a chiarirsi se si pensa che la sua risoluzione, intimamente connessa con la conoscenza del grado di ossidazione degli atomi di ferro, soltanto per i nitroprussati  $[\text{FeCy}^5(\text{NO})]\text{R}^2$ , nei quali trovasi un solo gruppo NO ed un solo atomo di ferro, ha dato motivo a molte controversie e ad una lunga serie di laboriose ricerche.

Come è stato detto nella prima Nota (loc. cit.), noi abbiamo intrapreso delle ricerche tendenti a chiarire per quanto ci sarà possibile la costituzione dei sali di Roussin. La risoluzione completa del problema si presenta certo molto ardua di fronte allo sperimentatore, anche perchè molte cause sorgono a rendere malagevole tale studio. La preparazione infatti del materiale di partenza, vale a dire di uno dei sali di Roussin (di sodio o di potassio), offre uno scarso rendimento e va effettuata volta per volta, perchè il prodotto dopo poco tempo si decompone con molta facilità svolgendo vapori nitrosi. Questa debole stabilità caratterizza inoltre anche la maggior parte dei derivati di questi sali e va spesso congiunta a gravi difficoltà analitiche.

Fino ad oggi soltanto due sono le reazioni effettuate sopra i sali di Roussin le quali attirino l'attenzione per i risultati sicuri e concreti ai quali sono giunte.

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

<sup>(2)</sup> Bellucci e Venditori, Gazz. Chim. Ital., 35 (2), 518, 1905.

La prima reazione si basa sull'azione a caldo degli idrati alcalini. Con questa reazione, scoperta già dallo stesso Roussin, si sa finora che da ogni molecola di nitrosolfuro  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{R}'$  si separa un atomo di ferro allo stato di sesquiossido idrato, mentre si svolgono contemporaneamente dei prodotti gassosi ( $\text{N}^2\text{O}$ ?) e dal filtrato cristallizza una nuova serie di nitrosolfuri di costituzione apparentemente più semplice ed alla quale spetta la formola generale  $\text{Fe}(\text{NO})^2\text{SR}'$ . Questi nuovi nitrosolfuri, appena liberati dall'ambiente alcalino in cui si sono prodotti, sono ancora meno stabili degli originari e principalmente caratterizzati dalla grande tendenza a ritrasformarsi rapidamente in questi ultimi. Il meccanismo di tale passaggio reciproco non è affatto chiarito e su questa reazione molto interessante dei sali di Roussin occorrono certamente nuove speciali ricerche. Pawel che ha compiuto una serie di notevoli lavori nel campo di questi nitrosolfuri, ha proposto di chiamare i sali originari di Roussin  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{R}'$  col nome di « nitrosolfuri della 1<sup>a</sup> serie » ed i prodotti che si originano da questi per azione degli idrati alcalini, cioè  $\text{Fe}(\text{NO})^2\text{SR}'$ , col nome di « nitrosolfuri della 2<sup>a</sup> serie », denominazioni che sono state poi mantenute e che all'occorrenza adotteremo anche noi. L'indicazione di sali di Roussin per non creare confusioni va però riferita ai soli nitrosolfuri originari, poichè quelli della seconda serie non appaiono che come prodotto di una delle svariate demolizioni cui possono andare incontro i primi. I tipi di ferro-nitrosolfuri finora noti sono quindi soltanto i due indicati e cioè:



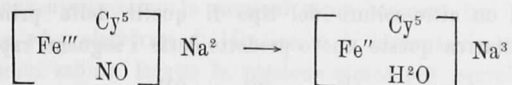
dal che appare che lo studio della loro costituzione piuttostochè sui primi dovrebbe affrontarsi sui secondi di composizione più semplice, qualora non si riflettesse oltre che alla minore stabilità di questi, alla loro grande tendenza a ripassare di nuovo nei nitrosolfuri originari, tanto che in molte reazioni si ottengono direttamente da essi derivati propri dei nitrosolfuri della prima serie.

L'altra reazione che presenta parimenti molto interesse è stata effettuata sui sali di Roussin da Hofmann e Wiede (<sup>1</sup>), i quali hanno fatto agire la fenilidrazina pura sul sale di potassio  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ . Siccome la reazione procedeva troppo vivace tra la fenilidrazina ed il nitrosolfuro secco, allo stato solido, essi l'hanno moderata aggiungendo a bassa temperatura la fenilidrazina (7 mol.) alla soluzione acquosa od anche alcoolica dello stesso nitrosolfuro (1 mol.). In tal modo la molecola  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$  si decompone svolgendo azoto e separando ossido ferrico, e si giunge in definitiva alla formazione del composto  $\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$ , vale a dire all'etere fenilico dei nitro-

(<sup>1</sup>) Zeitschr. f. Anorg. Chem., 11, 288 (1896).

solfuri della seconda serie (1). La molecola del sale di Roussin di fronte alla fenilidrazina si demolisce adunque profondamente dando luogo ad un altro tipo di sale. Siccome Hofmann e Wiede hanno parimenti ottenuto lo stesso etere fenilico facendo reagire in eguali condizioni sull'identico nitrosolfuro  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$  il nitrato di diazobenzolo invece della fenilidrazina, essi opinano che questa in tale reazione si trasformi in prima fase in diazobenzolo, a spese dei numerosi gruppi NO, ed infine con demolizione della molecola (svolgimento di azoto e separazione di ossido ferrico) vada a costituire l'etere fenilico  $\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$ .

L'azione degli idrati alcalini e della fenilidrazina portano adunque ad una profonda modificazione dei sali di Roussin ed in entrambi i casi si passa ad un altro tipo di nitrosolfuri. Per quello che riguarda l'azione della fenilidrazina poteva ben supporre che la sua azione si limitasse ai gruppi NO ed a qualche azione riducente verso gli atomi di ferro, a somiglianza di quello che la fenilidrazina stessa fa sopra un'altra categoria di sali ferrici nitrosati, vale a dire sopra i nitroprussati, nel quale caso si effettua come è noto (2) la reazione:



Nel caso del nitrosolfuro  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$  la fenilidrazina opera invece più profondamente. Ciò giustamente farebbe pensare alla debole resistenza offerta dall'edificio salino dei nitrosolfuri  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{R}'$ , anche perchè non è stato possibile finora di preparare qualche etere di tali nitrosolfuri, mentre se ne conoscono per i nitrosolfuri della seconda serie, tra i quali il fenilico sopra accennato.

Noi abbiamo voluto sperimentare sopra la molecola dei sali di Roussin l'azione di altri reattivi suscettibili come la fenilidrazina di reagire con i gruppi NO e di esplicare in pari tempo delle azioni riducenti; e ciò con la speranza di poter mantenere inalterato il tipo dei nitrosolfuri, a differenza di quello che abbiamo visto succedere colla fenilidrazina. È appunto nella presente Nota che riassumiamo i risultati di queste nostre ricerche.

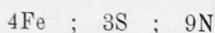
Come materiale di esperienza abbiamo impiegato il nitrosolfuro di sodio  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Na}\cdot 2\text{H}^2\text{O}$ , piuttostochè quello di potassio, poichè il primo si presta molto meglio del secondo data la sua maggiore solubilità nell'acqua. Prima di ogni altro abbiamo sperimentato l'azione dell'idrazina, allo stato

(1) Realmente le formule dei nitrosolfuri della seconda serie andrebbero scritte con formola doppia, poichè Hofmann e Wiede (loc. cit.), con determinazioni crioscopiche in benzolo, hanno provato che i relativi eteri, etilico e fenilico, posseggono un peso molecolare doppio.

(2) Hofmann, Zeit. f. Anorg. Chem., 12, 146, 1896.

di cloridrato, in soluzione debolmente alcalina (<sup>1</sup>). Ad una soluzione acquosa concentrata del nitrosolfuro sodico, riscaldata fra 50°-60°, si aggiungeva una soluzione anch'essa leggermente riscaldata di cloridrato di idrazina, resa debolmente alcalina con idrato sodico. La quantità d'idrazina impiegata era in notevole eccesso rispetto a quella del nitrosolfuro. Agitando vivamente la miscela dei liquidi e riscaldando ancora per qualche tempo verso i 60° non tardano a comparire in seno al liquido dei magnifici cristallini neri lucenti, i quali ben presto vanno a formare uno strato al fondo del recipiente, mentre il liquido soprastante perde in gran parte il suo intenso colore. Durante la reazione non si avvertiva sviluppo di gas ed il liquido al termine di essa presentava ancora reazione alcalina.

Raccolto questo precipitato, si lavò con acqua nella quale è discretamente solubile, si seccò bene tra carta e poi su cloruro di calcio. Alle prove qualitative mostrò contenere ferro, solfo, ossidi di azoto, ma non più sodio; bollito con idrato sodico non svolgeva tracce di ammoniaca, mentre lasciava precipitare dell'ossido ferrico rosso. Quest'ultimo fatto, come pure la grande solubilità del composto nell'etere etilico, facevano presupporre che si trattasse di un nitro-solfuro del tipo di quelli della prima serie. All'analisi quantitativa questo nuovo prodotto dette i seguenti rapporti atomici:

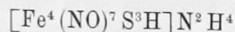


mentre per il nitrosolfuro sodico da cui si era partiti si ha:



La scomparsa del sodio era accompagnata adunque dall'aumento di due atomi di azoto.

L'interpretazione più semplice di tale fatto, piuttostochè pensare a qualche altra reazione, era di supporre che la molecola dell'idrazina avesse sostituito l'atomo del sodio, vale a dire che si trattasse di un nitrosolfuro di idrazina. Le percentuali analitiche corrispondevano infatti esattamente alla formola di un nitrosolfuro di idrazina:

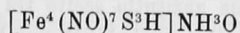


Per decidere se effettivamente si fosse in presenza di un nitrosolfuro di idrazina (della prima serie), si trattò la soluzione di esso con un sale talloso, nel quale caso si sarebbe dovuto originare il nitrosolfuro di tallio, uno dei più caratteristici della prima serie perchè quasi insolubile in acqua. Si ebbe infatti in tal modo un precipitato il quale convenientemente raccolto dette all'analisi risultati concordanti con la formola  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{TI}'$ .

(<sup>1</sup>) L'alcali presente non deve essere preponderante, altrimenti si effettua la reazione per cui si passa ai nitrosolfuri della seconda serie.

Così parimenti trattando la soluzione del nitrosolfuro d'idrazina con eccesso di cloruri di rubidio, cesio e potassio, si ebbero precipitati i rispettivi nitrosolfuri, tutti della formola anidra  $\text{Fe}^4(\text{NO})^2\text{S}^3\text{R}'$  (1). Non v'era più dubbio che si trattasse di un nitrosolfuro di idrazina e che tali reazioni di spostamento della base fossero dovute a semplici azioni di massa dipendenti dalla concentrazione dei rispettivi reagenti.

Eguale comportamento di fronte al nitrosolfuro sodico si ebbe con l'idrossilammina, con la quale si sperimentò nelle stesse precise condizioni che con l'idrazina, giungendo al nitrosolfuro di idrossilammina:



È a notarsi soltanto che in questo caso, dopo effettuata la miscela delle due soluzioni, si richiede un riscaldamento maggiore, spinto anche su bagno-maria bollente, e tale da raggiungere la concentrazione necessaria per la cristallizzazione del prodotto.

Visto che l'idrazina e l'idrossilammina non erano in grado di reagire col radicale acido  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^2\text{S}^3]'$ , limitandosi solo a salificarlo, si pensò di effettuare più convenientemente le reazioni sopra indicate tra il sale sodico  $\text{Fe}^4(\text{NO})^2\text{S}^3\text{Na}$  ed i cloridrati di idrazina e di idrossilammina, senza l'aggiunta dell'idrato sodico. Infatti la reazione riesce più agevole in tal caso, specialmente riguardo ai lavaggi del prodotto, e si ha un modo molto facile di preparare i due nitrosolfuri di idrazina e di idrossilammina, seguendo le norme sopra accennate. La reazione stessa effettuata in soluzione alcolica dà modo di separare e raccogliere il cloruro sodico, prodotto secondario della reazione.

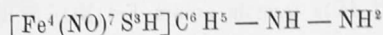
L'idrazina e l'idrossilammina agiscono dunque ugualmente sui sali di Roussia, tanto in ambiente acido che alcalino.

Ci parve interessante di vedere se anche il cloridrato di fenilidrazina si comportasse egualmente ai due cloridrati di idrazina e di idrossilammina. Si unirono nel modo indicato la soluzione del nitrosolfuro sodico con quella del cloridrato di fenilidrazina in eccesso; agitando si notò subito la comparsa di una sostanza nera oleosa, la quale col raffreddamento e con l'agitazione non tardò a rapprendersi in minuti cristallini neri lucenti. Questo prodotto oleoso già a priori non poteva scambiarsi con l'etere fenilico della seconda serie  $\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$  ottenuto da Hofmann e Wiede (loc. cit.) per azione della sola fenilidrazina. Questo etere infatti fonde a  $179^\circ$ . Le rea-

(1) Degno di nota si è che i nitrosolfuri alcalini che si formano per doppio scambio dal nitrosolfuro di idrazina, di per sè stesso anidro, si presentano anch'essi tutti allo stato anidro, senza molecole di acqua di cristallizzazione, che invece generalmente posseggono se preparati per altra via. Con ciò resta esclusa in modo definitivo qualsiasi lontana probabilità che delle molecole di acqua potessero in qualche modo entrare nella costituzione dei nitrosolfuri della prima serie.

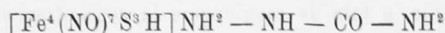


zioni e l'analisi eseguite sul nostro composto, hanno dimostrato che esso è un nitrosolfuro di fenilidrazina:



La fenilidrazina si differenzia dunque notevolmente dall'idrazina e dall'idrossilammina a seconda che è usata allo stato di cloridrato o come base libera, nel primo caso limitandosi ad un doppio scambio con la base alcalina, nel secondo caso demolendo profondamente la molecola.

Per provare se questo comportamento dei nitrosolfuri si estendesse anche ad altre basi, abbiamo anzitutto scelto tra queste la semicarbazide, come una base che con qualche probabilità avrebbe potuto reagire con i gruppi nitrosi. Anche in tal caso però, com'era ormai prevedibile, non abbiamo avuto che la formazione del nitrosolfuro di semicarbazide:



Le reazioni da noi compiute dimostrano che se da un lato il complesso dei nitrosolfuri cede di fronte all'azione della fenilidrazina, esso si mostra completamente resistente di fronte ad altri energici reattivi quali l'idrazina e l'idrossilammina.

Appare del resto strano questo contrasto fra il comportamento della fenilidrazina che alla temperatura di 0°, come hanno provato Hofmann e Wiede (loc. cit.), demolisce così profondamente la molecola dei sali di Roussin, ed il comportamento dell'idrazina e dell'idrossilammina che anche con riscaldamento non alterano affatto la costituzione del sale.

Se le reazioni da noi effettuate non hanno portato a quei fenomeni di moderata riduzione, quali si potevano supporre, esse mettono tuttavia in chiara luce il forte carattere complesso di tali nitrosolfuri, in cui vediamo ad esempio una molecola di idrazina salificata in ambiente alcalino da un radicale acido in cui trovansi sette gruppi NO e degli atomi di ferro dei quali certamente qualcuno trovasi allo stato ferrico.

I nuovi nitrosolfuri da noi ottenuti, di bellissimo aspetto cristallino, nero lucente, presentano anche una notevole stabilità; possono essere ricristallizzati dall'acqua e, conservati tra carta al riparo della luce, si mantengono inalterati per un tempo anche molto lungo.

Le reazioni stesse dimostrano poi che se a Pawel<sup>(1)</sup> non è riuscito agendo con joduro di etile sul nitrosolfuro  $\text{Fe}^4(\text{NO})^7 \text{S}^3 \text{K}$  di sostituire con il radicale alchilico la base alcalina, questa è ben suscettibile di essere sostituita da basi di tipo ammoniacale.

Noi abbiamo provato che le reazioni compiute con l'idrazina ecc. possono estendersi anche ad altre svariatissime basi di tipo ammoniacale. Di

(<sup>1</sup>) Berichte, 15, 2610, (1882).

questi nuovi nitrosolfuri da noi ottenuti riferiremo in altra prossima Nota, tenendo presenti solo quelli che ci appaiono interessanti per certi riguardi. Alcuni di essi infatti opportunamente scelti, possono con la loro solubilità in benzolo offrire il modo più sicuro di risolvere il problema della vera grandezza molecolare di tali sali, i quali, per quanto oggi se ne conosce, si presentano tutti insolubili in detto solvente.

Riportiamo qui sotto i risultati analitici e le indicazioni più interessanti circa i quattro nitrosolfuri da noi ottenuti. Le analisi furono eseguite con i metodi già adottati per i nitrosolfuri a base alcalina ed indicati nella nostra prima Nota. Per quello che riguarda la determinazione dell'azoto è a notarsi che i nitrosolfuri di idrazina e di semicarbazide resistono all'influenza dell'anidride carbonica con cui si scaccia l'aria dalla canna durante la determinazione; mentre quelli di fenilidrazina e di idrossilammina richiedono che le determinazioni siano effettuate nel vuoto della pompa, giacchè questi due ultimi sali vengono scissi dall'anidride carbonica.

#### Nitrosolfuro di idrazina.

Ricristallizzato dall'acqua a 60°-70°. Solubile debolmente in acqua; molto solubile in alcool ed etere; insolubile in benzolo e cloroformio. Seccato su cloruro di calcio.

	Trovato					Calcolato per $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{H}]\text{N}^2\text{H}^4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Fe	39.64	39.45	39.53	—	—	39.79
S	—	17.54	17.41	—	—	17.10
N	—	—	—	22.55	22.48	22.44

#### Nitrosolfuro di idrossilammina.

Molto solubile in acqua, alcool ed etere; insolubile in benzolo e cloroformio. Bollito con alcali svolge ammoniaca. Seccato su cloruro di calcio.

	Trovato					Calcolato per $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{H}]\text{NH}^3\text{O}$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Fe	39.55	39.68	39.30	—	—	39.71
S	—	17.13	17.48	—	—	17.05
N	—	—	—	20.17	19.98	19.91

#### Nitrosolfuro di fenilidrazina.

Il prodotto greggio cristallino fu purificato trattandolo con acqua calda, nella quale fonde nuovamente, ed agitando vivamente fino a provocare col



raffreddamento la formazione di minuti cristallini. Fonde sotto l'acqua calda nella quale si scioglie debolmente. Scaldato all'aria fonde e si decompone. Solubile in alcool ed etere; insolubile in cloroformio; debolmente solubile in benzolo. Seccato per qualche ora su acido solforico nel vuoto.

	Trovato			Calcolato per $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7 \text{S}^3 \text{H}] \text{NH}^2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6 \text{H}^5$
	I.	II.	III.	
Fe	35.12	34.89	—	35.05
S	15.39	—	—	15.05
N	—	—	19.55	19.76

Nitrosolfuro di semicarbazide.

Solubile in acqua quanto il sale di idrazina; solubile in alcool ed etere; insolubile in benzolo e cloroformio.

	Trovato				Calcolato per $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7 \text{S}^3 \text{H}] \text{NH}^2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2$
	I.	II.	III.	IV.	
Fe	36.51	36.70	—	—	36.96
S	16.07	—	—	—	15.87
N	—	—	23.25	22.97	23.17

**Fisiologia.** — *La reazione del sangue nell'aria rarefatta determinata coi metodi titolometrici ed elettrometrici* (1). Nota del dott. ALBERTO AGGAZZOTTI, presentata dal Socio A. MOSSO.

I.

Il prof. G. Galeotti (2), nella quarta spedizione sul Monte Rosa diretta dal prof. A. Mosso, ha fatto delle esperienze comparative sull'alcalinità del sangue di vari animali durante il loro soggiorno a Torino e nella Capanna Regina Margherita. In tali ricerche il prof. Galeotti, impiegando il metodo titolometrico di Zuntz Loewy, trovò che in tutti gli animali si verificava una considerevole diminuzione dell'alcalinità del sangue (dal 36 al 44 %) quando venivano trasportati nella Capanna Regina Margherita (4560 metri).

Nelle esperienze che sto per descrivere mi sono proposto di studiare se anche sotto alla campana pneumatica, come sull'alta montagna, si ha una

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia di Torino diretto dal prof. A. Mosso.

(2) G. Galeotti *Le variazioni dell'alcalinità del sangue sulla vetta del Monte Rosa*, R. Accad. Lincei, vol. XII. 2° sem. 1903, pag. 646 e *Laborat. internat. scientif. du Mont Rosa*. Turin, 1904.