

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Riportiamo le medie dei risultati di numerose determinazioni.

Una soluzione formata di 50 cc. di acido solforico al 20 % , 5 cc. della soluzione normale di acido ossalico ridusse 2 cc. della soluzione $\frac{1}{2}$ normale di permanganato in		9' 2"
in presenza di 5 cc. della soluzione di $Mn SO_4$ li ridusse in		1'
" " " " $Ce_2(SO_4)_3$ " "		1' 10"
" " " " $Co SO_4$ " "		5'
" " " " $Pr_2(SO_4)_3$ " "		5' 20"
" " " " $Nd_2(SO_4)_3$ " "		5' 20"
" " " " $La_2(SO_4)_3$ " "		8' 40"
" " " " $Ni SO_4$ " "		9'

Anche da queste esperienze risulta evidente che il cerio si avvicina per le sue proprietà catalitiche al manganese mentre il praseodimio, il neodimio e il lantanio si avvicinano piuttosto al cobalto e al nickel.

Che il cerio e le terre rare abbiano una certa analogia col manganese e gli elementi del gruppo del ferro si rivela anche nello studio delle loro proprietà magnetiche e già Mendeleeff nella seconda memoria sul sistema periodico scriveva a proposito delle terre rare: Unwillkürlich verfällt auf den Gedanken, in diesen Elementen Analoga der Eisengruppe sehen zu dürfen, um so mehr als das Cerium einzelne den Mangan eigenthümliche Eigenschaften besitzt.

**Chimica.** — *Sulla formazione di sali doppi in solventi diversi dall'acqua* (1). Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Sulla formazione di sali doppi in solventi diversi dall'acqua si avevano finora solo scarse conoscenze, anzi, che io sappia, in un solo caso era stato isolato e analizzato un sale doppio il quale contenesse solvente di cristallizzazione, come il solfuro doppio:



Ottenuto (2) per precipitazione dal nitrato di magnesio e solfuro di ammonio in ammoniaca liquida. P. Walden e M. Centnerszwer (3) avevano accertata l'esistenza di ioni complessi nella soluzione piridica del sale  $KHgJ_3$ , per via ebullioscopica. Così pure gli stessi autori avevano accertato

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Franklin e Kraus, Amer. chem. Journ., 21, I (1899).

(3) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeit. f. phys. Chem., LV, 321 (1906).

che in anidride solforosa liquida la solubilità di certi sali come ioduro mercurico e ioduro di cadmio aumentava notevolmente in presenza di ioduro di potassio, fenomeno dovuto alla formazione di ioni complessi, come essi dimostrarono con misure di conduttività (1). Che a questi complessi con grande probabilità siano combinate molecole di solvente lo additano le ricerche posteriori degli stessi autori che isolarono:  $KJ \cdot 4SO_2$  e  $KJ \cdot 14SO_2$  (2).

Dalle antiche conoscenze, dai recenti lavori del Mentschutkin (3) risulta la possibilità di poter sostituire in un sale alle molecole di acqua di cristallizzazione, molecole di composti diversi, aventi tutti una funzione analoga, molecole che sono spesso quelle del solvente dal quale il sale si separa allo stato cristallino. È noto d'altra parte come nei composti complessi delle serie del cromo, del platino, del cobalto, ecc., le molecole mentre più diverse possono concorrere alla loro costituzione: acqua, ammoniacca, derivati ossigenati, solforati, azotati diversi, organometallici, ecc., conservando i sali il carattere tipico delle serie alle quali appartengono (4). Anche per i sali doppi sarà possibile tale sostituzione, e in particolare operando con solventi diversi. Certo in alcuni solventi possono venire a mancare le condizioni di formazione del sale doppio, come in casi di piccola tendenza a formazione d'ioni complessi accoppiata ad una grande disparità di solubilità dei due sali. Ma in generale nella maggioranza dei solventi ionizzanti devono esistere condizioni molto favorevoli per la formazione di sali doppi; in essi i sali formano con facilità ioni complessi, polimerizzandosi, e a questa polimerizzazione concorrono con probabilità le molecole del solvente come quelle del soluto. Ossia in essi si manifestano spiecatamente quelle valenze, affinità, che conducono alla formazione dei composti complessi. E in molti solventi dei sali doppi dovevano assumere una maggiore stabilità che in soluzione acquosa.

Scopo della mia attuale ricerca è di indagare le modalità di formazione dei sali doppi in soluzioni non acquose, e di determinarne la loro costituzione, cercando di accumulare il maggior materiale possibile per trarne conclusioni generali.

In questa prima nota descriverò la serie dei sette sali seguenti:

- I.  $CuCl_2 \cdot LiCl \cdot H_2CO_2$
- II.  $CuCl_2 \cdot LiCl \cdot CH_3 \cdot CN$
- III.  $CdJ_2 \cdot 2NaJ \cdot 9CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$
- IV.  $CoJ_2 \cdot 2NaJ \cdot 9CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$
- V.  $CdJ_2 \cdot 2NaJ \cdot 6(CH_3 \cdot CO)_2O$
- VI.  $CoJ_2 \cdot NaJ \cdot 6(CH_3 \cdot CO)_2O$
- VII.  $CoJ_2 \cdot NaJ \cdot 3(CH_3 \cdot CO)_2O$

(1) P. Walden u. M. Centnerszwer, *Zeit. f. phys. Chem.*, XXXIX, 578 (1901).

(2) Walden u. Centnerszwer, *Zeit. f. phys. Chem.*, XLII, 432 (1903).

(3) B. Mentschutkin, *Cent. Blatt.*, 1906, I, 334, 1328, 1869; II, 1480, 1839.

(4) Werner, *Zeit. f. Anorg. Chem.*, 3, 267 (1895); Neure, *Anschanngen. a. d. Anorg. Chemie.*

Il I ottenuto in soluzione formica, il II in acetonitrile, il III e IV dall'acetone, il V, VI e VII dall'anidride acetica.

I. *Sale doppio*:  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{CO}_2$ .

La solubilità del cloruro rameico in acido formico glaciale aumenta grandemente in presenza di cloruro di litio, le soluzioni posseggono un colore rosso-bruno intenso, da quelle troppo ricche di cloruro rameico si separa con grande facilità questo sale combinato con acido formico, ma scegliendo concentrazioni opportune, dopo lungo riposo, si formano dei piccoli cristalli prismatici duri, d'un rosso rubino scuro, lucenti. Essi sfioriscono con grande rapidità, assorbono acqua diventando verdi e vanno in deliquescenza. Di questo sale puro ne ho ottenute solo piccole quantità, che furono però sufficienti per caratterizzarlo. L'analisi riferita a cento parti condusse al risultato:

	Calcolato	Trovato
Li	3,15	3,22
Cu	28,53	29,13
Cl	47,70	47,96

II. *Sale doppio*:  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ .

In acetonitrile la solubilità di entrambi i sali è aumentata, le soluzioni hanno un colore simile a quelle formiche, ma d'una tinta volgente più al giallo. Da soluzioni sature a caldo in cloruro di litio che contengono circa due molecole di questo sale per una di cloruro rameico, per raffreddamento si separa un sale in prismi minutissimi di colore simile a quello della soluzione, opachi, difficilmente esenti da tracce di cloruro di litio, date le condizioni di formazione. Anche questo sale si altera con grande facilità. L'analisi riferita a cento parti condusse al seguente risultato:

	Calcolato	Trovato
Li	3,22	3,70
Cu	29,17	28,89
Cl	48,80	49,60
N	6,44	6,22
H	1,38	1,66

La determinazione di azoto venne eseguita col metodo Rjeldahl, quella dell'idrogeno per combustione col metodo Carrasco-Planker.

Ho iniziato una serie di ricerche con la stessa coppia di sali in diversi solventi: nella maggior parte di essi si ripetono costantemente gli stessi fenomeni di solubilità e di colorazione. Dunque la coppia  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl}$  è capace di dare sali doppi come in acqua in vari solventi, assumendo in questi il jone complesso un carattere di maggiore stabilità. Questi sali hanno tutti lo

stesso colore, diversificando solo per deboli sfumature da quello finora noto:  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , il che fa ammettere la presenza nelle varie soluzioni di un jone analogamente costituito.

III. *Sale doppio*:  $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{NaI} \cdot 9\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

L'ioduro di cadmio ha una notevole solubilità in soluzioni di ioduro sodico in acetone, da soluzioni sature di ioduro sodico e riccamente concentrate a caldo si separa per raffreddamento un corpo in grandi prismi senza colore. Esso è molto alterabile, perde acetone e va in deliquescenza. Isolato con debite cure e analizzato, l'analisi riferita a cento parti del sale condusse al risultato:

	Calcolato	Trovato
Na	3,38	4,12
Cd	9,45	9,33
I	42,73	43,39
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	53,94	54,16

Esso corrisponderebbe al sale  $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{NaI} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1).

IV. *Sale doppio*:  $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{NaI} \cdot 9\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Era interessante stabilire se metalli appartenenti allo stesso gruppo bivalente del Cd, erano in grado di formare sali analogamente costituiti; scelsi l'ioduro di cobalto anche perchè questo era un sale non studiato finora in sali doppi nemmeno in acqua.

L'ioduro sodico sciogliendosi, in una soluzione di ioduro di cobalto in acetone non molto concentrata a caldo, provoca un graduale mutamento di colore dal verde smeraldo di quella ad un bruno intenso rossastro quando si raggiunga la saturazione. Da queste soluzioni per raffreddamento si separano dei grandi prismi rosso bruni, molto facilmente alterabili; andando in deliquescenza divengono verdastri. L'analisi riferita a cento parti del sale condusse al risultato:

	Calcolato	Trovato
Na	4,06	4,21
Co	5,20	5,42
I	44,70	44,80
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	46,04	45,57

L'aspetto di questi cristalli ricorda quello del precedente composto, e certamente esisterà fra questi due sali isomorfismo.

(1) Dammer, Hand. d. anorg. Chemie II, 2 pag. 497.

V. *Sale doppio*:  $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{NaI} \cdot 6(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$

Fenomeni di solubilità analoghi a quelli in acetone si osservano, per i due sali ioduro sodico e ioduro di cadmio, in anidride acetica; da questo solvente si separano pure prismi ben sviluppati d'un lieve colore giallognolo, molto più alterabili di quelli con acetone. Analizzati manifestarono la composizione:

	Calcolato	Trovato
Na	3,60	3,63
Cd	8,79	8,48
I	39,69	39,27
$(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$	47,88	48,62

VI. *Sale doppio*:  $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{NaI} \cdot 6(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$ .

Esso si forma in maniera del tutto simile a quello descritto con acetone, ha un colore pure molto simile a quello. L'analisi riferita a cento parti, ha dato il seguente risultato:

	Calcolato	Trovato
Na	3,76	3,62
Co	4,81	4,78
I	41,42	41,03
$(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$	49,97	49,68

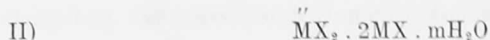
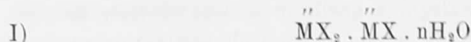
In questo prodotto come nel susseguente l'anidride acetica fu determinata direttamente.

VII. *Sale doppio*:  $\text{CoI}_2 \cdot \text{NaI} \cdot 3(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$

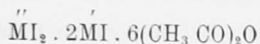
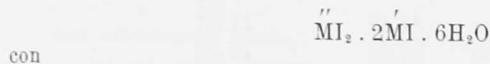
In anidride acetica con i due sali ioduro di sodio e ioduro di cobalto ho potuto produrre questo secondo sale interessante, scoprendo esso un altro lato di analogia, nella formazione di sali doppi, fra soluzioni acquose e quelle in solventi vari. Già dissi che, come in acetone, il sale VI si forma da soluzioni non molto concentrate in ioduro di cobalto, ma sature a caldo in ioduro sodico, soluzione di colore eguale a quello del composto. Da soluzioni invece più concentrate rispetto a l'ioduro di cobalto, soluzioni verde smeraldo cupo si separano dei prismi piccoli dello stesso colore. La loro composizione venne così stabilita, riferendosi a cento parti:

	Calcolato	Trovato
Na	2,99	2,90
Co	7,67	7,58
I	49,49	48,83
$(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$	39,81	40,10

Come è noto i sali alogenati dei metalli del gruppo bivalente danno le due serie di sali doppi.



Conchiudendo voglio far notare come il tipo di combinazione dei due sali con acetone su descritti, e accennato anche dalle soluzioni acquose nel sale  $CoI_2 \cdot 9H_2O$  (1), riflettendo che spesso, come ad esempio nelle carnalliti, il numero delle molecole di acqua di cristallizzazione del sale doppio, è eguale al numero di quelle con cui può cristallizzare il sale semplice del metallo bivalente. Che le molecole di acetone possano sostituire in numero eguale quelle di acqua, è reso probabile dalle conoscenze moderne sui sali di ossonio (2). Per quanto riguarda il sale:  $CoI_2 \cdot NaI \cdot 3(CH_3CO)_2O$ , noterò come pur mancando fra i sali doppi di questo tipo uno corrispondente per molecole di acqua, pure fu isolato il composto:  $CoI_2 \cdot HI \cdot 3H_2O$  (3), e forse esiste anche:  $CoCl_2 \cdot HCl \cdot 3H_2O$  (4). Ciò indurrebbe ad ammettere che le molecole di acqua, con una sola funzione ossonica, e a questo richiama anche l'identità del tipo:



Osserverò inoltre come il diverso colore dei due sali:



e



l'uno verde l'altro rosso bruno, richiami ai fenomeni cromatici osservati nelle soluzioni acquose di ioduro di cobalto, bromuro e cloruro, al variare della concentrazione e della temperatura (5).

La corrispondenza dei colori dei due corpi su accennati con quelli della soluzione acquosa del ioduro di cobalto, porterebbe ad ammettere che questi siano forse dovuti alla presenza di ioni complessi di tipo diverso.

(1) Bolschakoff, Journ. S. Chim. russe, 30, 386, (1898).

(2) J. Schmidt, Basichen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohl, Berlin, 1904, pag. 23.

(3) Dotroserdow, Journ. Soc. Chim. russe, 32, 297.

(4) Engel, Bull. Soc. Chim. (3), 6, 239, (1891).

(5) Etard, Comp. Ren. 113, 699 (1891).