

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

Uno di noi ha già compiuto un esteso studio in parallelo sui solfosali del nichelio e del cobalto, ottenuti per via ignea in uno stato cristallino ben definito. I risultati ottenuti da tali ricerche, i quali tra breve verranno pubblicati, non faranno che riaffermare il grande distacco che corre fra il cobalto ed il nichelio, in riguardo alla loro forma superiore di ossidazione, e porteranno un grande appoggio alle conclusioni a cui siamo giunti con lo studio degli ossidi.

Chimica. — *Sui sali di Roussin* (1). Nota di I. BELLUCCI e F. CARNEVALI presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In prosecuzione di due Note pubblicate sullo stesso argomento (2) ricordiamo che uno di noi ha già dimostrato l'esistenza di sali di Roussin $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{R}'$, ove R' è rappresentato rispettivamente da una molecola di idrossilammina, idrazina, fenilidrazina e semicarbazide, ponendo così in rilievo la forte complessità e resistenza dell'anione $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]'$ che rimane inalterato, in ambiente leggermente alcalino, di fronte all'azione di energici riducenti, come alcuni di quelli ora ricordati. Tali reattivi erano stati infatti adoperati con la speranza di ottenere dei prodotti di riduzione specialmente dai sette gruppi NO, finora ammessi nella costituzione dell'anione suddetto, prodotti che avrebbero potuto recare molta luce sulla complessa costituzione di questi sali.

Fino ad oggi del tipo $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{R}'$, oltre i quattro suaccennati, sono noti con sicurezza soltanto ferro-nitrosolfuri di basi monovalenti e precisamente quelli in cui $\text{R}' = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}^4, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{TI}'$, ottenuti da Roussin, Pawel ed Hofmann. Per quanto questi AA. abbiano fatto vari tentativi non è stato loro possibile di salificare con radicali alchilici l'anione $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]'$; Pawel (3) infatti, trattando il nitrosolfuro di sodio con ioduro di metile, ed Hofmann e Wiede (4) quello talloso con lo stesso ioduro, non sono riusciti ad effettuare il doppio scambio desiderato e ad ottenere qualche etere che probabilmente si presterebbe bene a determinazioni di peso molecolare.

Intorno a ferro-nitrosolfuri di basi polivalenti si hanno pochissime ed incerte notizie, credendo Pawel di avere ottenuto un sale ferroso, decomponendo il nitrosolfuro di sodio a freddo con acido solforico concentrato, ed analizzando un prodotto che egli stesso descrive come dotato di pochissima o nessuna stabilità.

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

(2) Bellucci e Venditori, Gazz. Chim. Ital. 35 (2) 518 (1905); Bellucci e Cecchetti, id., id. 37 (1) 162 (1907).

(3) Berichte, 15, 2607 (1882).

(4) Zeitsch. f. Anorg., 9, 295 (1895).

L'ottenere ferro-nitrosolfuri di altre basi non avrebbe offerto interesse se non sotto due punti di vista; primieramente per la determinazione del peso molecolare di tali composti, giacchè era possibile, a differenza di quelli finora noti, ottenere dei nitrosolfuri solubili in solventi organici non dissocianti; in secondo luogo perchè il preparare qualche nitrosolfuro di basi polivalenti, intorno ai quali come si è detto non si aveva alcuna notizia sicura, avrebbe contribuito a sempre meglio caratterizzare la natura dell'anione $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]'$.

Noi abbiamo infatti preparato un gran numero di nitrosolfuri con basi di tipo ammoniacale della più svariata natura ⁽¹⁾, reagendo sul sale sodico $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{Na}$ con eccesso del cloridrato della base. Generalmente si ottengono in tal modo precipitati cristallini neri, lucenti; talora il nitrosolfuro della nuova base si presenta d'aspetto oleoso e tale permane anche a temperatura ordinaria; in nessun caso però abbiamo trovato una solubilità in solventi non dissocianti, sufficiente per determinazioni di peso molecolare. Del problema della grandezza molecolare dei sali di Roussin, intorno al quale abbiamo eseguito una lunga serie di esperienze, torneremo del resto ad occuparci in una prossima Nota.

Non crediamo tuttavia privo di interesse descrivere qualcuno dei molti nitrosolfuri da noi preparati ed analizzati; così ad es. quello di piridina, che ci dà indizio della forza posseduta dal radicale $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]'$, di anilina, di tetrametil- e tetraetil-ammonio, i quali ultimi due siamo riusciti ad ottenere splendidamente cristallizzati dall'acetone e dei quali abbiamo potuto avere, per la cortesia del prof. F. Zambonini, un lungo corredo di dati cristallografici, interessanti per stabilire le variazioni che avvengono nella struttura cristallina dei due composti, in seguito alla sostituzione di quattro gruppi etilici a quattro gruppi metilici.

I due ferro-nitrosolfuri di tetrametil- e tetraetil-ammonio offrono inoltre una grande stabilità; basti il ricordare che essi resistono per parecchio tempo, mantenendo inalterato il loro aspetto cristallino, ad una ebollizione con soluzione di idrato di potassio al 50 %, nelle quali condizioni tutti gli altri nitrosolfuri finora noti separano parte del loro ferro allo stato di sesquiossido idrato trasformandosi in altra serie di sali. È anche interessante ricordare che questi due nitrosolfuri, a differenza di tutti gli altri dello stesso tipo, sono insolubili in etere, fatto tanto più notevole se si riflette che la

⁽¹⁾ Così ad es. abbiamo ottenuto i ferro-nitrosolfuri di piridina, anilina, chinolina, *o*-toluidina, *m*-ed *o*-xilidina, urea, fenilendiammina, benzidina, toluilendiammina, nitroanilina, difenilammina, α -naftilammina, monoetilammina, *o*-anisidina, etilendiammina, propilendiammina, tetrametil- e tetraetil-ammonio.

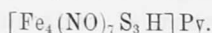
Tra queste basi, specialmente quelle di tetrametil- e tetraetil-ammonio ci davano speranza di poter ottenere dei nitrosolfuri solubili in benzolo data la presenza in essi di quei radicali alchilici che non è stato finora possibile legare direttamente all'anione nitrosolfurato.

solubilità nell'etere si credeva finora costituire una caratteristica per i sali di questo tipo.

Circa i nitrosolfuri di basi polivalenti ne descriveremo solo due: il ferro-nitrosolfuro di *o*-fenilendiammina e quello di un radicale trivalente cioè di luteo-cobalto, nei quali casi due o tre gruppi acidi $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]$ concorrono a salificare le basi suddette, formando dei composti di notevole stabilità. Ricorderemo che per doppio scambio abbiamo anche ottenuto, allo stato cristallino, i due nitrosolfuri di piombo e di cadmio, gli unici nitrosolfuri di metalli pesanti che abbiamo trovato stabili e che non si differenziano dal tipo comune. Il sale di piombo, a somiglianza di quelli alcalini, e di quello talloso, non ha neppure esso tendenza a reagire senza decomorsi con gli ioduri alchilici; posto infatti da noi a reagire con joduro di metile, sia allo stato secco che in soluzione alcoolica, soltanto per riscaldamento depone pochissimo ioduro di piombo, mentre contemporaneamente si decompone.

Passiamo senz'altro a descrivere brevemente i nuovi nitrosolfuri accennati.

Nitrosolfuro di Piridina.



Trattando una soluzione concentrata di nitrosolfuro di sodio, riscaldata a circa 70°, con eccesso di soluzione di piridina acidulata con acido cloridrico, si depone per raffreddamento come precipitato nero lucente finemente cristallino. Lavato con acqua fredda. Poco solubile in acqua, solubile in alcool, etere ed acetone; quasi insolubile in benzolo. Seccato nel vuoto su acido solforico.

	Trovato			Calcolato per
	I.	II.	III.	$[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}]\text{Py}$
Fe	32,25	32,38	—	32,29
S	14,18	14,07	—	13,86
N	—	—	16,40	16,19

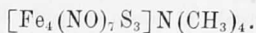
Nitrosolfuro di Anilina.



Ottenuto in condizioni del tutto analoghe a quelle del sale di piridina. Lavato con acqua fredda. Pochissimo solubile in acqua fredda, discretamente a caldo; pochissimo solubile in cloroformio e benzolo, discretamente in alcool, etere ed acetone; solubile in nitrobenzolo ed anilina. Seccato nel vuoto su acido solforico.

	Trovato				Calcolato per
	I.	II.	III.	II.	[Fe ₄ (NO) ₇ S ₃ H] An
Fe	34,51	34,49	36,40	—	35,82
S	16,40	14,91	16,23	—	15,41
N	—	—	—	17,64	17,99

Nitrosolfuro di Tetrametil-ammonio.



Aggiungendo ad una soluzione concentrata di nitrosolfuro sodico, riscaldata a circa 70°, una soluzione parimenti riscaldata di cloridrato di tetrametil-ammonio, precipita una sostanza polverosa. Raccolta su filtro e lavata con acqua fredda, venne seccata su cloruro di calcio e poi cristallizzata dall'acetone. Si ebbe in tal modo in magnifici cristalli. Insolubile a freddo in acqua, pochissimo a caldo; discretamente solubile in alcool, molto solubile in acetone, insolubile in etere, benzolo e cloroformio.

	Trovato		Calcolato per
	I.	II.	[Fe ₄ (NO) ₇ S ₃]N(CH ₃) ₄
Fe	37,17	—	37,05
S	16,28	—	15,91
N	—	18,26	18,58

Relativamente a questo nitrosolfuro riportiamo qui appresso i dati cristallografici inviatici dal prof. F. Zambonini, al quale ci sentiamo in dovere di esprimere tutta la nostra viva gratitudine.

Peso specifico 2,056 a +19° C (Zambonini).

Cristalli dall'acetone.

Sistema cristallino: triclino.

$$a : b : c = 0,8648 : 1 : 1,3125$$

$$\alpha = 87^\circ 29' 34''$$

$$\beta = 106 \quad 7 \quad 10$$

$$\gamma = 93 \quad 44 \quad 10$$

Forme osservate: $b = \{010\}$, $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $m = \{110\}$, $\mu = \{1\bar{1}0\}$, $o = \{122\}$, $q = \{102\}$, $\omega = \{122\}$, $s = \{1\bar{1}22\}$, $x = \{012\}$. Queste forme semplici si riuniscono nelle seguenti combinazioni:

- 1) $b m a o c x$
- 2) $b m a \mu o q c s$
- 3) $b m a \mu o q \omega c s$
- 4) $b m a \mu o q \omega c s x$.

Di queste combinazioni la terza è di gran lunga la più frequente, non rare sono la seconda e la quarta, rarissima la prima. L'habitus dei cristalli è abbastanza uniforme,

perchè essi sono sempre, salvo qualche rara eccezione, più o meno fortemente tabulari secondo $\{010\}$. Di solito, sono anche allungati, secondo l'asse c , ma ve ne sono alcuni presso a poco ugualmente estesi nelle direzioni $[001]$ e $[(010):(102)]$, ed altri, infine rari, allungati alquanto secondo $[(010):(102)]$.

La forma più sviluppata, dopo $\{010\}$, è $\{122\}$: solo in qualche cristallo $\{100\}$ si avvicina in grandezza a $\{122\}$.

Molto variabile è la grandezza relativa delle tre forme $\{110\}$, $\{100\}$, $\{1\bar{1}0\}$. Alcune volte $\{100\}$ domina fortemente sulle altre due, ma talvolta, invece, è $\{110\}$ la più estesa.

In generale, $\{100\}$ e $\{110\}$ hanno grandezza presso a poco uguale e $\{1\bar{1}0\}$ è piuttosto sottile: non mancano, però, cristalli nei quali $\{1\bar{1}0\}$ è più grande di $\{110\}$. Tutte le altre forme osservate nei cristalli di questo composto sono sempre affatto subordinate.

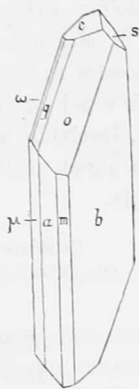


FIG. 1.

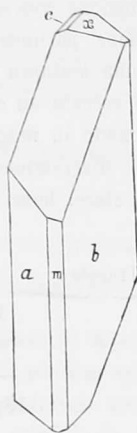


FIG. 2.

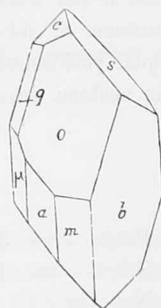


FIG. 3.

La fig. 1 rappresenta i cristalli più comuni, le figure 2 e 3 delle combinazioni e degli abiti più rari.

Le facce sono, di solito, abbastanza piane e regolari e vivamente splendenti, cosicchè è stato possibile ottenere delle misure assai buone.

Quasi sempre i cristalli sono impiantati sul fondo del cristallizzatore per una faccia di $\{010\}$, e precisamente per $(0\bar{1}0)$. Non infrequenti sono gli accrescimenti paralleli di due individui, rari quelli costituiti da un numero maggiore.

Spigoli mis.	Limiti delle misure	N.	Media	Calc.
$(010):(110)$	48° 8' - 48° 15'	3	48° 12'	48° 23'
$(010):(100)$	86 47 - 86 55	10	*86 50	—
$(100):(110)$	—	1	38 32	38 27
$(0\bar{1}0):(1\bar{1}0)$	52 5 - 52 9	6	52 7 ¹ / ₂	52 8
$(100):(1\bar{1}0)$	40 56 - 41 4	6	41 1	41 2
$(110):(1\bar{1}0)$	—	1	79 31	79 29
$(001):(102)$	31 3 - 31 12	5	31 8	31 8
$(001):(100)$	73 52 - 74 3	5	*74 0	—
$(100):(102)$	42 51 - 42 57	5	42 53	42 52

Spigoli mis.	Limiti delle misure	N.	Media	Calc.
(001):(122)	51 56 - 52 0	2	51 58	51 54
(100):(122)	54 28 - 54 39	11	*54 33	—
(100):(122)	74 53 - 75 7	3	75 0	75 3
(122):(122)	50 25 - 50 28	3	50 27	50 24
(110):(122)	88 51 - 89 2	3	88 57	89 0
(110):(122)	31 32 - 31 33	3	31 32	31 32
(010):(122)	47 46 - 47 58	7	*47 51	—
(010):(102)	89 19 - 89 35	6	89 27	89 23
(102):(122)	41 31 - 41 35	3	41 33	41 32
(010):(122)	48 20 - 48 30	3	48 24	48 32
(102):(122)	42 4 - 42 8	3	42 6 1/2	42 5
(122):(122)	83 36 - 83 37	2	83 36 1/2	83 37
(001):(012)	—	1	32 54	32 43
(001):(010)	88 24 - 88 35	6	*88 28	—
(010):(012)	—	1	58 41	58 49
(102):(110)	56 10 - 56 28	3	56 18	56 15
(102):(110)	55 2 - 55 4	3	55 3	55 9
(102):(122)	—	1	78 53	78 46
(110):(122)	—	1	46 3	46 9

Sfaldatura non osservata.

I cristalli sono di color nero vivo e perfettamente opachi.

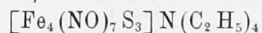
P. M. = 603,98 V = 293,76

$\psi = 6,4639$

$\chi = 5,5899$

$\omega = 8,4838$.

Nitrosolfuro di Tetraetil-ammonio.



Preparazione analoga al sale di tetrametile. Ricristallizzato dall'acetone. Insolubile in acqua a freddo, pochissimo a caldo; poco solubile in alcool; molto solubile in acetone, insolubile a freddo in benzolo, appena a caldo; insolubile in etere e cloroformio.

Seccato su cloruro di calcio.

	Trovato		Calcolato per [[Fe ₄ (NO) ₇ S ₃]N(C ₂ H ₅) ₄]
	I.	II.	
Fe	34,38	—	33,91
S	14,22	—	14,56
N	—	17,31	17,00

Anche per tale sale riportiamo qui sotto i dati cristallografici.

Peso specifico 1,883 a +19° C (Zambonini).

Cristalli dall'acetone.

Triclinico

$a:b:c = 1,0221:1:1,0247$

$\alpha = 85^\circ 8' 19''$

$\beta = 97^\circ 8' 2''$

$\gamma = 99^\circ 17' 41''$

Forme osservate: $b = \{010\}$, $a = \{100\}$, $m = \{110\}$, $\mu = \{1\bar{1}0\}$, $o = \{122\}$, $q = \{102\}$, $\omega = \{1\bar{2}2\}$, $r = \{302\}$, $t = \{1\bar{0}2\}$, $v = \{1\bar{4}2\}$, che si riuniscono nelle seguenti combinazioni:

- 1) $b a \mu m t q o \omega$
- 2) $b a \mu t q o \omega v$
- 3) $b a \mu t r q o \omega v$
- 4) $b a \mu m t r q o \omega v$.

Di esse la più rara è la prima, le altre sono presso a poco ugualmente frequenti, più comune è, però, la quarta. L'habitus è abbastanza variabile. Spesso i cristalli di questo composto sono tabulari secondo $\{122\}$ e contemporaneamente allungati nella direzione dell'asse della zona $[(010):(102)]$, e presentano l'aspetto della fig. 4^a, che è il

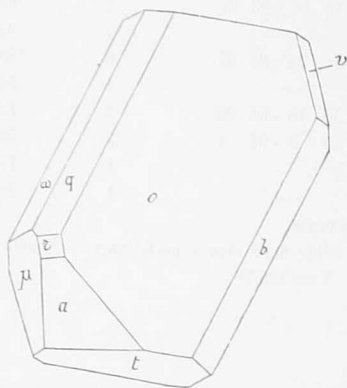


FIG. 4.

più comune. In altri cristalli, $\{122\}$ è assai meno estesa, sicchè si viene ad avere un habitus prismatico nella direzione $[(010):(102)]$. Vi sono anche dei cristalli tabulari secondo $\{102\}$, ed alquanto allungati nella direzione dell'asse della zona $[(122):(110)]$. Finalmente altri cristalli sono prismatici secondo $[(122):(1\bar{1}0)]$.

Le facce sono quasi sempre poco regolari e le misure meno esatte che nel composto corrispondente tetrametilammonico. $\{302\}$ presenta delle facce così ondulate, che non permisero altro che misure approssimative: però il simbolo di questa forma è fissato, all'infuori di ogni misura, dal fatto che essa appartiene alle due zone $[(102):(100)]$ e $[(122):(1\bar{1}0)]$.

I cristalli sono impiantati assai spesso per una faccia di $\{122\}$ ma talvolta, invece, per una di $\{102\}$.

Spigoli mis.	Limiti delle mis.	N.	Media	Calc.
(010):(100)	80° 53' - 81° 3'	5	80° 57'	81° 13'
(010):(110)	39 53 - 40 0	2	39 56 ¹ / ₂	40 10
(100):(110)	—	2	41 3	41 3
(100):(1 $\bar{1}0$)	49 54 - 50 9	4	50 2	49 59
(0 $\bar{1}0$):(1 $\bar{1}0$)	48 49 - 49 3	4	48 57	48 48
(100):(102)	57 59 - 58 13	8	*58 6	—
(100):(10 $\bar{2}$)	68 12 - 68 33	6	*63 23	—

Spigoli mis.	Limiti delle mis.	N.	Media	Calc.
(102):(102)	53 18 - 53 39	6	53 31	53 31
(010):(122)	48 17 - 48 23	4	*48 20	—
(010):(102)	89 19 - 89 36	4	*89 27	—
(102):(122)	41 2 - 41 12	6	41 8	41 7
(010):(122)	48 43 - 48 50	2	48 46 ¹ / ₂	48 57
(102):(122)	41 33 - 41 52	3	41 44	41 36
(122):(122)	82 45 - 82 58	5	82 51	82 43
(100):(122)	60 8 - 60 23	8	*60 19	—
(122):(110)	42 29 - 42 51	7	42 39 ¹ / ₂	42 41
(122):(102)	57 11 - 57 37	7	57 20	57 29
(110):(102)	79 50 - 80 4	8	79 58	79 50
(122):(110)	97 46 - 98 8	7	97 56	97 56
(122):(142)	36 51 - 37 15	4	36 58	36 58
(110):(142)	45 4 - 45 11	2	45 7 ¹ / ₂	45 5
(122):(102)	68 50 - 69 25	12	69 8	69 9
(122):(110)	40 9 - 40 13	2	40 11	40 6
(110):(102)	70 31 - 71 14	2	70 52 ¹ / ₂	70 45
(122):(100)	72 59 - 73 3	6	73 0	72 43
(010):(142)	28 47 - 29 5	3	28 57	28 57
(010):(102)	97 40 - 97 54	3	97 48	97 42
(142):(102)	68 37 - 68 50	2	68 43 ¹ / ₂	68 46

P. M. = 660.05 V = 350,53

$\psi = 6,9968$

$\chi = 7,1514$

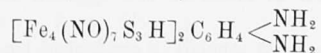
$\omega = 7,1696.$

Se noi confrontiamo i risultati dello studio cristallografico del nitrosolfuro di tetraetilammonio con quelli ottenuti per il nitrosolfuro di tetrametilammonio, osserviamo subito come la sostituzione dei quattro etili ai quattro metili produce una modificazione assai notevole nella struttura cristallina. Mentre ψ e χ aumentano, ω diminuisce; è, però, da notare che la variazione di ψ è molto più piccola di quella che subiscono χ e ω .

Somiglianze cristallografiche, però, non mancano nei due composti studiati. Con l'orientazione adottata, quasi tutte le forme più importanti hanno lo stesso simbolo nei due composti, ed inoltre le forme della zona [(010):(102)] formano tra loro in ambedue degli angoli vicinissimi, come risulta dal seguente specchietto:

	nitrosolfuro di	
	tetrametilammonio	tetraetilammonio
(010):(122)	47° 51'	48° 20'
(010):(102)	89 23	89 27
(102):(122)	41 32	41 7
(010):(122)	48 32	48 57

Nitrosolfuro di o-fenilendiammina.



Dal sale sodico con eccesso del cloridrato della base. Lo stesso aspetto finamente cristallino dei precedenti nitrosolfuri. Lavato ripetutamente con acqua fredda e seccato nel vuoto su acido solforico. Solubile in acqua, po-

chissimo a freddo, leggermente a caldo. Discretamente solubile in alcool, acetone ed etere; quasi insolubile in benzolo e cloroformio.

	Trovato			Calcolato per
	I.	II.	III.	$[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}]_3\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$
Fe	38,34	37,92	—	38,21
S	16,82	16,77	—	16,44
N	—	—	19,54	19,20

Nitrosolfuro di luteocobalto.



Precipita a temperatura ordinaria come una polvere nero-bruna da una soluzione concentrata del sale sodico con soluzione di cloruro di luteocobalto in eccesso. Raccolto su filtro e lavato con acqua fredda. Seccato e ricristallizzato dall'alcool o dall'acetone, a temperatura ordinaria. Poco solubile in acqua fredda; solubile in alcool, etere ed acetone; quasi insolubile in benzolo e cloroformio. Seccato su acido solforico.

	Trovato			Calcolato per
	I.	II.	III.	$[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]_3\text{Co}(\text{NH}_3)_6$
Fe	38,48	38,39	—	38,26
S	—	16,61	—	16,46
N	—	—	21,87	21,63
Co	2,98	—	—	3,20

Chimica. — *Sugli idrati del fluoruro di alluminio.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.