

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *La costituzione dei sali di Roussin* (¹). Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La costituzione dei cosiddetti sali di Roussin costituisce tuttora una delle questioni più interessanti della chimica inorganica. Come il lungo lavoro analitico di circa mezzo secolo ha stabilito, e come hanno anche confermato recenti ricerche (²), ai nitrosolfuri della cosiddetta epta-serie, quelli che si ottengono più comunemente, per l'azione combinata di solfuro e di nitrito alcalino sui sali ferrosi o ferrici, spetta la formola più semplice $RFe_4S_3(NO)_7$, dove R è un catione monovalente. Il problema della costituzione si presenta al primo esame della formola: a quale grado di ossidazione sono contenuti nell'anione complesso il ferro, lo zolfo e l'azoto. L'ipotesi più semplice è che l'azoto e l'ossigeno siano combinati atomo ad atomo, che lo zolfo agisca da bivalente come nei solfuri comuni. Con la domanda a qual grado di ossidazione sia contenuto il ferro, sorge la questione se i gruppi NO esercitino tutti o in parte delle valenze come quelle che tale aggruppamento dispiega nello ione complesso del nitroprussiato, oppure dispieghino una valenza negativa, alogenica. Ammesso lo zolfo bivalente, per ammettere che i gruppi NO si comportino tutti come molecole neutre di addizione, occorre supporre che il ferro sia contenuto in uno stato speciale di riduzione, per lo meno in parte, da esercitare una valenza inferiore a quella minima comunemente manifestata. Volendo escludere tale ipotesi, si è condotti ad ammettere che il gruppo NO si comporti per lo meno parzialmente come monovalente; ma un tale gruppo legato ad atomi metallici, fungendo come negativo, monovalente, non esiste di per sé, esso si accoppia con se stesso nell'aggruppamento dell'acido iponitroso, come sappiamo dalle ricerche di Angeli sulla biossiammoniacca (³). Quindi in questa ipotesi nei sali di Roussin vi sarebbe contenuto il residuo bivalente N_2O_2 dell'acido iponitroso. Che tutti i sette gruppi nitrosilici appartengano all'acido iponitroso dipende dalla valenza del ferro, nell'ipotesi più semplice, ammesso che il ferro agisca tutto da trivalente, tutti quei gruppi sarebbero monovalenti; ossia dell'acido iponitroso. Se anche parzialmente il ferro fosse contenuto allo stato ferroso, alcuni gruppi nitrosilici si dovrebbero considerare come

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

(²) I. Bellucci e D. Venditori, Gazz. chim., 1905, II, 518.

(³) Angelo Angeli ha anche notato che il biossido di azoto, quando agisce chimicamente, si comporta sempre come N_2O_2 . Memoria della R. Accademia dei Lincei, Serie V, volume V, 1905, pag. 83.

molecole neutre di biossido di azoto: le ricerche e le considerazioni che esporrò tenderebbero ad escludere tale supposizione.

Che l'aggruppamento NO sia contenuto come monovalente nei sali di Roussin ammise pure O. Pavel⁽¹⁾; egli ammetteva che quel gruppo agisse come nell'iponitrito di argento, allora noto nella formola semplice; ma per spiegare il passaggio dei nitrosolfuri a nitroprussati per azione dei cianuri metallici, supponendo egli in questi il ferro contenuto a metà come tetravalente e a metà come bivalente, ammise che questo elemento fosse contenuto in eguale stato anche nei nitrosolfuri. Con questo a lui sfuggì l'intimo meccanismo della formazione dei nitrosolfuri, se pure concepì la riduzione del nitrito alcalino ad iponitrito. I fenomeni caratteristici della formazione degli eptanitrosolfuri di ferro sono dovuti al comportamento particolare del ferro allo stato di solfuro. L'ossido ferroso agisce comunemente sui nitriti riducendo l'azoto fino ad ammoniaca; in condizioni speciali, non ancora nettamente stabilite, può ridurre i nitriti ad iponitriti⁽²⁾. Il solfuro ferroso possiede proprietà riducenti meno spiccate, ma pure notevoli; voglio ricordare la sintesi dell'eptanitrosolfuro di ferro e ammonio operata da Hofmann e Wiede⁽³⁾ facendo passare una corrente di biossido di azoto in acqua in cui era sospeso del solfuro ferroso. In questo caso è evidente la riduzione del biossido fino ad ammoniaca; e nella mia ipotesi, in via intermedia, la riduzione parziale ad acido iponitroso, riduzione collegata al passaggio del ferro a composto ferrico. Il persistere dell'acido iponitroso è dovuto con grande probabilità alla minore attività riducente del solfuro ferroso rispetto all'ossido, come anche alla stabilità relativamente notevole dello ione complesso. Roussin preparò la prima volta⁽⁴⁾ l'eptanitrosolfuro di ferro e ammonio facendo agire il cloruro ferrico su una miscela di solfidrato di ammonio e di nitrito sodico. Qui si manifesta l'azione caratteristica del ferro: il solfuro ferrico nelle condizioni ordinarie si riduce a ferroso separando solfo, e il solfuro ferroso nell'ambiente speciale può compiere la riduzione del nitrito ad iponitrito. Nella sintesi di Pavel⁽⁵⁾ si fa agire il solfato ferroso su una miscela calda di nitrito e solfuro alcalino: in un primo tempo si formerà il solfuro ferroso, questo riduce il nitrito formando forse un solfoiponitrito ferrico, ma alla riduzione totale del nitrito concorre anche indirettamente il solfuro alcalino eccedente; esso può agire scindendo in parte i composti ferrici formati, producendo solfuro ferroso e solfo, ed il solfuro ferroso può di nuovo partecipare alla riduzione. Così si spiega come nella sintesi di Pavel alla riduzione del nitrito concorrano e il sale ferroso ed il

(1) O. Pavel, *Berichte*. XV, (1882), II, 2600.

(2) Moissan, *Traité*, I, 594; *Abegg. Handbuch der anorg. Chemie*, III, 196.

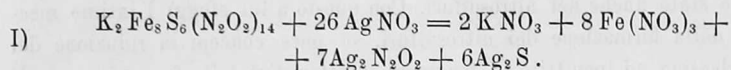
(3) *Zeit. für anorg. Chem.* 9 (1895), 295.

(4) *Annales* 52, (3), [1858], 285.

(5) *Loc. cit.*

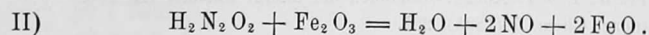
solfuro alcalino, con formazione finale del composto complesso, di prodotti ferroso-ferrici basici e di solfo.

Nell'ipotesi che i nitrosolfuri fossero iponitriti e solfuri ferrici complessi, il tentativo più semplice per dimostrare l'acido iponitroso in essi era quello di scinderli con nitrato d'argento, per constatare se per doppio scambio, data la grande insolubilità dell'iponitrito di argento, si fosse potuto ottenere questo sale che è il più accessibile ed il meglio caratterizzabile dei sali dell'acido iponitroso; ossia se fosse stata possibile la reazione:



Il nitrato di argento agisce sulle soluzioni dei nitrosolfuri, come aveva già notato Roussin ⁽¹⁾, dicendo che si formava solfuro di argento e solfuro ferroso svolgendosi biossido di azoto; si trattava di studiare più attentamente questa reazione. Versando in una soluzione di nitrato di argento diluita una soluzione molto diluita di eptanitrosolfuro di ferro e potassio, ho osservato coll'aggiunta delle prime porzioni la formazione di un precipitato bruno, che la soluzione assume il colore caratteristico dei sali ferrici, e si ha svolgimento appena apprezzabile di biossido di azoto; proseguendo nell'aggiunta della soluzione di nitrosolfuro, avendo cura che il nitrato di argento sia sempre in eccesso, prosegue la precipitazione, ma a grado a grado si rende sempre più notevole lo svolgimento del biossido di azoto. Il liquido assume il colore bruno intenso delle soluzioni di quel gas in quelle dei sali ferrosi. Separando rapidamente il precipitato, è facile constatare nella soluzione filtrata la presenza di sale ferroso; col riscaldamento si svolge il biossido di azoto, essa perde il colore bruno assumendo quello delle soluzioni dei sali ferrici. Il precipitato consta principalmente di solfuro di argento e di iponitrito di argento che ho isolato e caratterizzato, come descriverò; nel precipitato sono anche contenuti in quantità variabili più o meno notevoli composti ferrici: probabilmente si tratta di composti complessi ferrici ed argentici.

L'insieme della reazione secondo me va interpretato nella maniera seguente: per doppio scambio si formano dapprima solfuro ed iponitrito di argento; nella soluzione rimane nitrato ferrico, formatosi nel doppio scambio: aumentando la concentrazione del sale ferrico aumenta l'acidità della soluzione, l'iponitrito di argento è solubile, come è noto, nell'acido nitrico diluito, quindi in parte esso rimane in soluzione. L'acido iponitroso ha notevoli proprietà riducenti, è lecito anche pensare che esso possa ridurre lo ione ferrico a ferroso, ossidandosi a biossido di azoto secondo l'equazione:



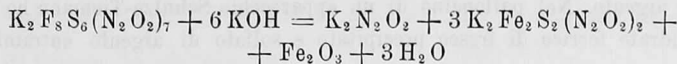
(¹) Idem, pag. 290.

Nei sali di Roussin della serie epta $R'Fe_4S_3(NO)_7$ il ferro è in difetto rispetto all'acido iponitroso in essi contenuto, ed una parte dell'acido può sfuggire all'ossidazione, nel doppio scambio con nitrato d'argento. In accordo con quanto ho detto i rendimenti in iponitrito aumentano notevolmente con la diluizione dei sali reagenti. In soluzioni concentrate, per l'aumentata acidità, e per l'azione ossidante dell'acido nitrico che si renderà sempre più manifesta, tutto l'iponitrito di argento può venire scomposto. A riprova della reazione II tentai di ossidare con un eccesso di sale ferrico, in assenza di acido nitrico, l'eptanitrosolfuro di ferro e potassio, in presenza di un eccesso di solfato di argento ed acido solforico; la reazione conduce ad una ossidazione quantitativa, con completo svolgimento del biossido di azoto, dell'acido iponitroso, formandosi in soluzione la quantità corrispondente di sale ferroso. Questa reazione, dal punto di vista generale, può considerarsi come la reversione della sintesi di Hofmann e Wiede che ho sopra citata. In soluzioni anche lievemente alcaline il biossido di azoto può venire ridotto dai composti ferrosi ad acido iponitroso; in soluzioni acide lo ione ferrico può venire ridotto a ferroso dallo stesso acido.

Infine osserverò come il passaggio dei nitrosolfuri a nitroprussati per l'azione dei cianuri metallici (1), al quale si ricollegano tutte le ipotesi finora emesse sulla costituzione dei sali di Roussin, possa spiegarsi con grande probabilità in base al processo di ossidazione su esposto. Per la grande tendenza a formarsi ioni complessi del tipo di quelli dei ferro-cianuri, anche in presenza di cianuro alcalino il ferro potrebbe ridursi in parte, ed ossidare gli iponitriti: sappiamo quale grande influenza possa avere sui fenomeni di ossidazione e riduzione la formazione di certi ioni complessi. Verrebbe così a prodursi il biossido di azoto necessario per la formazione dello ione del nitroprussiato.

Tutto quello che ho esposto condurrebbe a considerare i sali di Roussin come iponitriti e solfuri ferrici complessi: la grandezza molecolare di quelli della serie-epta deve essere per lo meno doppia di quella espressa dalla loro formola più semplice, data la costituzione dell'acido iponitroso. Schematicamente la loro costituzione potrebbe rappresentarsi nella maniera seguente: $K_2N_2O_2 \cdot 2Fe_2S_3 \cdot 2Fe_2(N_2O_2)_3$; ma, trattandosi di atomi e gruppi polivalenti, la distribuzione di essi può essere complicata, e non è improbabile che i tre atomi di solfo siano distribuiti in vari atomi di ferro.

Infine nella mia ipotesi il passaggio dei sali della cosiddetta prima serie (epta) a quelli della seconda serie (tetra), per azione a caldo degli alcali, deve interpretarsi nel modo seguente:



(1) Roussin, loc. cit., pag. 300.

l'iponitrito alcalino a caldo subisce la nota decomposizione in alcali e protossido di azoto, che si svolge in questo processo.

PARTE SPERIMENTALE.

Ho adoperato nella reazione (I) il sale $K \cdot Fe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$ preparato con il metodo di Pavel (¹), e ricristallizzato. Con una soluzione di circa un centesimo molecolare di questo sale ho trattato una soluzione di nitrato di argento circa al mezzo per cento, scegliendo le proporzioni in maniera che l'argento fosse in eccesso rispetto al calcolato secondo l'equazione I, pag 544. Filtrando alla pompa ho separato il precipitato che lavai ripetutamente con acqua. Il precipitato venne sospeso in acqua e trattato con acido solforico diluito, portando così in soluzione l'iponitrito d'argento, rimanendo come residuo insolubile il solfuro di argento. La soluzione solforica la neutralizzai con ammoniaca diluita: ottenni così iponitrito di argento, che riprecipita in fiocchi gialli, contenente però, come dissi, ferro allo stato di composto ferrico. L'iponitrito raccolto su filtro venne seccato a 40°: ho osservato che la separazione completa del ferro si raggiunge solo dopo aver seccato il sale. Questa venne operata disciogliendo prima l'iponitrito impuro in acido solforico diluito, precipitando poi con un eccesso di ammoniaca che ridiscioglie l'iponitrito di argento e lascia indisciolti l'idrato ferrico; la soluzione ammoniacale venne poi neutralizzata con acido solforico diluito, e si ottenne così iponitrito di argento puro che fu raccolto su filtro e seccato nel vuoto. Il sale ha tutte le proprietà descritte dai vari autori: giallo citrino, inalterabile alla luce, per riscaldamento si scompone lasciando un residuo di argento metallico. L'analisi condusse al seguente risultato:

gr. 0,1554 di iponitrito di argento dettero: cc. di azoto 13,9 a 21° e a mm. 769 di pressione, e gr. 0,1212 di argento metallico.

In 100 parti:

	Calcolato	Trovato
N	10,18	10,50
Ag	78,23	78,00

Come dissi, i rendimenti in iponitrito di argento variano moltissimo con la concentrazione dei sali reagenti, essi crescono con la diluizione; si hanno poi perdite notevolissime di prodotto nella varie manipolazioni di depuramento.

Ho eseguito inoltre, come ho sopra esposto, l'ossidazione dell'acido iponitroso contenuto nel nitrosolfuro suddetto con sale ferrico, in presenza di sale di argento. Nel palloncino di un apparecchio Schulze-Tiemann ho posto prima idrato ferrico di fresco precipitato e solfato di argento entrambi in

(¹) O. Pavel, loc. cit., pag. 2600.

eccesso rispetto al calcolato, ed acido solforico diluito pure in lieve eccesso; dopo scacciata per ebollizione l'aria e dopo raffreddamento ho introdotto l'eptanitrosolfuro ferrico potassico, riscaldando poi lentamente ed infine bollendo per raccogliere completamente il gas formatosi. Esso viene assorbito dalla soluzione di cloruro ferroso. Ottenni il risultato seguente:

gr. 0,1176 del sale $KFe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$ dettero: cc. 33,6 di biossido di azoto a 21° e a mm. 757 di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato	Trovato
NO	35,80	35,46

Voglio ricordare che il metodo di dosaggio col biossido di azoto nei nitrosolfuri da me adoperato, in ultima analisi è identico a quello che adoperò Roussin⁽¹⁾; egli impiegava in luogo del solfato di argento il solfato di rame, in luogo del sale ferrico lo iodio. Il solfato di rame aveva evidentemente l'ufficio di scomporre il solfuro, precipitando solfuro di rame, lo iodio agiva da ossidante. Ho anche osservato che, facendo reagire l'eptanitrosolfuro con un eccesso di solfato di argento in soluzione acida per acido solforico, riscaldando lievemente in corrente di anidride carbonica, in soluzione non rimangono che tracce lievissime di sale ferrico; l'acido iponitroso in eccesso riduce adunque il ferro contenuto nel nitrosolfuro completamente allo stato ferroso.

Da quanto ho esposto, dalle ricerche compiute risulta molto probabile che i sali di Roussin debbano essere considerati come solfuri ed iponitriti complessi. È mia intenzione proseguire su questa direttiva nello studio dei cosiddetti nitrosolfuri, dei loro derivati e delle loro scissioni e sintesi. Ho intenzione inoltre di estendere la ricerca, per quanto sarà possibile, alla sintesi di altri iponitriti complessi, di omologhi ed analoghi ai sali di Roussin.

Chimica. — *Eterificazione dei derivati azoici degli ossiacidi per mezzo del solfato dimetilico*⁽²⁾. Nota di AMEDEO COLOMBANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

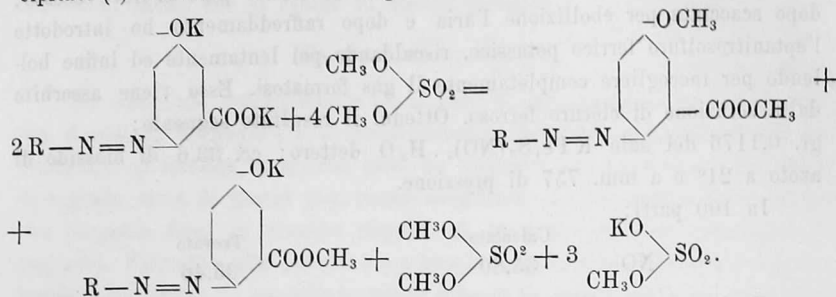
La stessa facilità di reazione, che abbiamo descritto del solfato dimetilico per gli azofenoli, si ha parimenti coi derivati azoici degli ossiacidi (ossibenzoici).

Infatti dal derivato azoico di questi acidi, tanto gli *orto* che i *meta* (non ho potuto per mancanza di prodotto tentare i *para*), con un piccolo eccesso sulla quantità molecolare doppia di KOH ed un piccolo eccesso su due molecole di solfato dimetilico, si forma nel caso dei composti *meta* un pre-

⁽¹⁾ Roussin, loc. cit., pag. 291.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico-farmaceutico dell'Università di Cagliari diretto dal prof. Luigi Francesconi.

cipitato (1) costituito da un miscuglio dei due eteri: il neutro e l'acido:



Non sono invece riuscito, almeno nei saggi finora fatti, ad ottenere il terzo etere che la teoria lascia prevedere, quello cioè in cui il gruppo ossimetile andrebbe ad occupare il solo ossidrilico fenico.

Questo fatto andrebbe del resto d'accordo con quanto ha dimostrato Wegscheider (2), che cioè i gruppi carbossilici sono più rapidamente eterificabili che i gruppi ossidrilici fenolici quando si adoperi il solfato dimetilico con quantità insufficienti di potassa.

Spero tuttavia, variando le condizioni di esperienza, di riuscire ad ottenere anche questi eteri e nello stesso tempo studiare sistematicamente ed ampiamente la velocità di reazione fra il solfato dimetilico ed i singoli gruppi di questi acidi ossibenzoici copulati col diazonio sale.

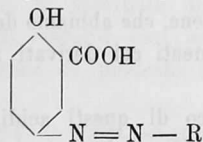
O. ossiacidi.

Derivato azoico dell'acido o. ossibenzoico e solfato dimetilico.

La preparazione del derivato azoico dell'acido salicilico fu fatta nel modo già noto (3) copulando il cloruro di diazobenzol (1 mol.) con una soluzione di acido salicilico (1 mol.) in 4 mol. d'idrato sodico.

Il prodotto della reazione cristallizzato dalla benzina si ottiene in aghi giallo-aranciati, brillanti, fondenti a 211°; è facilmente solubile negli idrati alcalini e reagisce col solfato dimetilico per dare gli eteri corrispondenti.

Dei tre eteri, fenolico (eter), acido (ester), e neutro, che la teoria fa prevedere di potersi ottenere da questo azocorpo



era noto solo l'eter (4) ottenuto col solito processo dei joduri alcoolici.

(1) Col composto *orto*, come a suo tempo verrà descritto, solo a caldo si ha un precipitato che facilmente si ridiscoglie a freddo.

(2) M., 23, 383 (1902)

(3) Berichte, 13, 716, Ann., 263, 224.

(4) A. 263, 228.

Gr. 5 (1 mol.) dell'azocorpo descritto vengono disciolti in 24 cc. di KOH al 10 % (4 mol.) ed alla soluzione limpida, che facilmente si ottiene, vengono aggiunti cc. 4,54 (un eccesso su 4 mol.) di solfato (d. 1,32) ed agitati fortemente in imbuto a rubinetto: non si nota alcun riscaldamento e neppure dopo alcune ore si ha traccia di precipitato.

Però se dopo qualche tempo il miscuglio bruno, limpido, si riscalda nello stesso imbuto a rubinetto, a b. m. per circa mezz'ora, allora si ha un intorbidamento che a poco a poco va raccogliendosi al fondo del recipiente in un olio nero. Se però si lascia nuovamente raffreddare l'olio si ridiscioglie.

Perciò venne separato a caldo e lasciato all'aria. Si ebbe così una massa costituita da minuti cristallini lucenti.

Cristallizzato dall'alcool fonde a 63°-64°.

Analisi:

Sost. gr. 0,2606; CO₂ 0,7200; H₂O 0,1430.

	Trovato %	Calcolato per l'etere neutro C ₁₃ H ₁₄ O ₃ N ₂
C.	75,30	75,58
H.	6,09	5,93

In acqua è leggermente solubile tanto a caldo che a freddo.

b) Il liquido dal quale si è separato l'etere neutro (O CH₃ . CO O CH₃ . C₆ H₃-N=N-R) trattato con corrente di anidride carbonica dà un precipitato giallo che raccolto, lavato bene con acqua, mostra una lucentezza metallica.

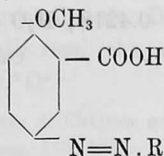
Cristallizzato due volte dall'alcool fonde a 162°-165°; analizzato corrisponde al monoetere e per i suoi caratteri chimici devesi ritenere per l'ester.

Sost. gr. 0,2988; CO₂ gr. 0,7154; H₂O gr. 0,1278.

	Trovato %	Calcolato per il monoetere C ₁₄ H ₁₂ O ₃ N ₂
C.	65,62	65,29
H.	4,68	4,75

c) Le acque intanto dalle quali si è separato questo secondo etere, vengono trattate con HCl diluito. Si forma tosto un precipitato giallo che si raggruma in fiocchi leggeri e che raccolto e cristallizzato dall'alcool, nel quale è solubilissimo, si ha in una massa giallo-chiara che fonde fra 155°-190°.

La quantità troppo piccola di prodotto mi ha impedito di tentare la separazione del monoeter (eter)

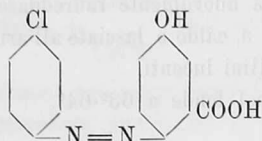


dall'azofenolo inalterato, di cui probabilmente doveva essere formata questa frazione, la quale essendo però solubile in idrato potassico, non precipita con anidride carbonica, mentre precipita con HCl.

M. ossialidi

p. Clorobenzolazoderivato dell'acido m. ossibenzoico e solfato dimetilico.

Il *p.* clorobenzolazoderivato dell'acido *m.* ossibenzoico



fu preparato nel modo già noto (1) e si presentava in bellissimi aghi prismatici, giallo chiaro, fondenti a 235°-236° con decomposizione.

L'eterificazione per mezzo del solfato dimetilico dei derivati azoici dell'acido *m.* ossibenzoico viene condotta nel solito modo, adoperando come nel caso precedente due molecole di solfato per una dell'ossiacido sciolto in due molecole di idrato di potassio.

Avviene in queste condizioni che appena si aggiunge il solfato alla soluzione dell'azocorpo si forma subito un bel precipitato costituito dal miscuglio dei due eteri, l'acido ed il neutro, eterificandosi nella reazione tanto il solo carbossile, quanto l'ossidrile fenico contemporaneamente al carbossile.

Non sono riuscito, come nel caso precedente, ad ottenere il prodotto di eterificazione del solo ossidrile fenico.

Gr. 2,70 (1 mol.) dell'azocorpo vengono sciolti in 15 cc. circa di KOH al 10% (2 mol. ed un ecc.) ed alla soluzione limpida ottenuta si aggiungono cc. 2,25 (2 mol. ed un ecc.) di solfato, ed il miscuglio quindi fortemente si agita.

Dopo pochi minuti comincia a formarsi un precipitato giallo-chiaro che va mano mano aumentando e che trattato con soluzione di KOH parzialmente si scioglie.

a) La parte che resta indisciolta, raccolta sul filtro, lavata accuratamente con la stessa soluzione di idrato potassico e con acqua e quindi cristallizzata dall'alcool si ottiene in bellissimi cristalli giallo-aranciati che fondono a 89°-90°.

Analisi:

Sost. gr. 0,1955; CO₂ gr. 0,4218; H₂O gr. 0,0880.

	Trovato %	Calcolato per l'etere neutro C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N ₂ Cl
C.	58,80	59,11
H.	4,99	4,26

(1) Gazz. Chim. XXXVI, 906.

Cristalli lucenti, aghiformi, completamente insolubili tanto nei carbonati che negli idrati alcalini.

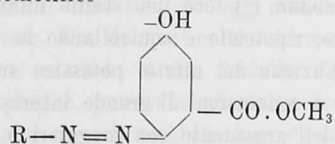
b) La frazione del precipitato primitivo solubile in idrato potassico, viene trattata con una corrente di anidride carbonica. Si forma tosto un precipitato che cristallizza dall'alcool in cristallini rossi brillanti che fondono a 155°.

Analisi:

Sost. gr. 0,2352; CO₂.gr. 0,4924; H₂O.gr. 0,0881.

	Trovato %	Calcolato per l'etere mono C ₁₄ H ₁₁ O ₃ N ₂ Cl
C.	57,52	57,83
H.	4,12	3,7

Questo etere monometilico



è facilmente solubile negli idrati alcalini dai quali precipita per azione dell'anidride carbonica; è insolubile nei carbonati alcalini.

c) Le acque madri separate da quest'ultima frazione, trattate con acido cloridrico diluito danno subito un precipitato voluminoso, giallo-chiaro, che raccolto e cristallizzato dall'alcool fonde a 230°-235° con decomposizione ed ed è l'azocorpo di partenza inalterato.

Chimica. — *Sopra alcuni sali complessi dell'iridio.* — *Iridoossalati* (1). Nota di C. GIALDINI, presentata dal Socio S. CANIZZARO.

Lo studio dei sali complessi dei metalli del gruppo del platino contenenti il residuo dell'acido ossalico, pure essendo molto importante ed avendo anche un interesse speciale dal punto di vista teoretico, non è esteso che ad una piccola parte di essi.

Il Doebereiner pel primo nel 1833 otteneva un derivato ossalico del platino (2) facendo agire una soluzione di acido ossalico sopra un platinato di sodio mal definito e mal cristallizzato. Dalla soluzione otteneva per raffreddamento dei piccoli cristalli rossi che, senza avere analizzati, qualificò per un ossalato platinoso Pt C² O⁴.

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

(2) Pogg. Ann., t. XXVIII, pag. 180; 1833.