

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



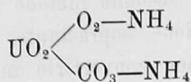
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

I valori calcolati si riferiscono alla formula $UO_4, CO_3(NH_4)_2 + 2H_2O$, e dalla buona concordanza coi dati sperimentali dobbiamo concludere che anche in questo caso si ha che fare con un composto del tipo



La preparazione e le proprietà degli ozosali dell'uranio descritti nella presente Nota mostrano a sufficienza che siamo di fronte ad una intera classe di nuovi composti, il cui studio è attualmente continuato in questo laboratorio.

Nella « Gazzetta chimica » pubblicheremo quanto prima i dati analitici completi e qualche particolare accessorio relativo ai composti qui descritti.

Chimica. — *Sulla grandezza molecolare dei ferro-nitrosolfuri* ⁽¹⁾. Nota di I. BELLUCCI e F. CARNEVALI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In continuazione di nostre precedenti ricerche già pubblicate ⁽²⁾, ci occupiamo nella Nota presente della grandezza molecolare che compete ai sali di Roussin, ossia ai ferro-nitrosolfuri del tipo $[Fe_4(NO)_7S_3]R'$, intorno alla quale non esistono finora che notizie incerte.

Ricordiamo a tal proposito che Pawel ⁽³⁾, uno degli autori che per l'addietro si è occupato dei ferro-nitrosolfuri, in un breve capitolo intorno alla probabile costituzione di questi sali, ammette senza basarsi su alcun dato sperimentale, che essi posseggano una formola doppia, cioè $[Fe_8(NO)_{14}S_6]R'_2$, per potere così mettere in evidenza una molecola di solfuro alcalino.

Gli unici autori che abbiano però affrontato direttamente la questione della grandezza molecolare dei sali di Roussin sono Marchlewski e Sachs in una Nota pubblicata nel 1892 ⁽⁴⁾. Questi, approfittando della solubilità del ferro-nitrosolfuro di potassio $[Fe_4(NO)_7S_3]K$ nell'etere etilico, hanno eseguito delle determinazioni ebullioscopiche in tale solvente concludendo per un peso molecolare semplice, corrispondente cioè alla formola $[Fe_4(NO)_7S_3]R'$.

Le determinazioni di Marchlewski e Sachs non si potevano però assumere come prove definitive dappoichè non era escluso che l'etere, avesse

⁽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); Bellucci e Carnevali, *id. id.*, 37 (2), 22 (1907).

⁽³⁾ *Berichte* 15, 2600, 1882.

⁽⁴⁾ *Zeit. Anorg.* 2, 175, 1892.

provocato in tal caso qualche eventuale alterazione. E difatti gli autori ora ricordati, pur credendo di poter escludere questa alterazione, data la breve durata della prova ebulliscopica, affermano tuttavia la necessità di controllare in qualche modo le loro conclusioni.

Dalla comparsa della Nota ricordata di Marchlewski e Sachs, avvenuta nel 1892, fino ad oggi, non è stata però pubblicata, a quanto noi sappiamo, alcuna altra esperienza in proposito, rimanendo così la questione in uno stato di grande incertezza. Prima di procedere oltre nello studio da noi intrapreso sui ferro-nitrosolfuri era quindi necessario di chiarire, possibilmente in modo definitivo, questo punto di grande importanza per spiegare la costituzione di tali composti. Abbiamo a tale scopo compiuto le ricerche i cui risultati qui sotto brevemente esponiamo.

PARTE SPERIMENTALE.

Prima di tutto sono state da noi ripetute con l'etere le prove ebulliscopiche sopra ricordate, impiegando in una prima serie di esperienze, i nitrosolfuri di potassio e di sodio.

Era preferibile adoperare questi sali cristallizzati dall'etere, ma questo solvente nell'atto della cristallizzazione provoca su di essi una decomposizione non trascurabile. Essi furono invece purificati per ripetute cristallizzazioni dall'acqua e seccati prima su cloruro di calcio e poi per qualche ora su acido solforico. L'etere impiegato era stato purificato con la massima cura, trattando per più giorni il prodotto commerciale rettificato con miscuglio cromatico fino a che questo accennava a ridursi; quindi scaldato all'ebollizione a ricadere su soluzione concentrata di potassa caustica e distillato poi più volte sopra ossido di bario. Il prodotto ottenuto bolliva fra $34^{\circ},8-35^{\circ}$ (press. mm. 759). Trascuriamo naturalmente di descrivere le precauzioni adoperate nell'apparecchio ebulliscopico per evitare l'influenza dell'umidità atmosferica, precauzioni che sono state messe in opera, per quanto meglio si è potuto, anche per gli altri solventi organici di cui parleremo in seguito, specialmente avuto riguardo all'introduzione della sostanza.

Le nostre numerose determinazioni ebulliscopiche in etere ci hanno sempre condotto a risultati molto discordanti fra loro e del tutto saltuari. I pesi molecolari avuti dall'esperienza oscillavano infatti da un massimo corrispondente all'incirca alla formola semplice dei nitrosolfuri, fino a valori anche inferiori alla metà di questa, e ciò impiegando concentrazioni variabili entro limiti vasti. Marchlewski e Sachs nelle due determinazioni eseguite (loc. cit.), hanno adoperato concentrazioni molto piccole (0,31 % e 0,62 %), misurando innalzamenti minimi di temperatura ($0^{\circ},012$ e $0^{\circ},022$), e sembra a noi strano che tali autori si siano limitati a sperimentare con concentrazioni così piccole ed insolite, leggendo degli innalzamenti minimi,

quando il solvente permettera benissimo di usare molto maggiori concentrazioni. Una sola volta con una concentrazione del 0,63 % noi abbiamo constatato un innalzamento di 0°,022, per cui si calcola un peso molecolare pari a 609, abbastanza vicino cioè a quello del sale $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$. A tale determinazione però noi non possiamo attribuire alcun valore definitivo.

Per togliere ogni dubbio sulla possibile influenza che nelle nostre determinazioni potesse avere l'acqua di cristallizzazione dei nitrosolfuri di sodio e di potassio impiegati, abbiamo anche sperimentato con il sale anidro di piridina $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}]\text{Py}$, col quale però si sono ottenuti gli stessi valori discordanti e saltuari, mentre d'altra parte le prove di controllo eseguite, impiegando come sostanza la naftalina, ci hanno dato sempre buoni risultati.

Vogliamo anche ricordare a proposito delle determinazioni ebullioscopiche in etere, che, se questo contiene dell'alcool etilico, come avviene per il prodotto commerciale rettificato, si hanno fenomeni molto singolari. Il più delle volte, con concentrazioni di nitrosolfuro, pure variabili entro limiti molto estesi (dal 0,24 % al 2,30 %), si hanno abbassamenti in luogo di innalzamenti del punto di ebollizione, e solo elevando molto le concentrazioni si può risalire al punto di ebollizione del solvente puro e raramente oltrepassarlo di pochissimo. Tali fenomeni sono del tutto evitati impiegando etere etilico scrupolosamente purificato dall'alcool, con il quale si hanno sempre innalzamenti di temperatura. Intorno al fenomeno suddetto non abbiamo creduto opportuno di stabilire indagini, perchè ci avrebbero portato lontano dal nostro scopo, soltanto ci è sembrato necessario ricordarlo per mostrare a quali fallaci risultati ebullioscopici possa condurre un etere impuro di alcool.

Noi dobbiamo tuttavia concludere che l'etere etilico non si presta per determinazioni ebullioscopiche sopra i nitrosolfuri, per quanto apparentemente non sia possibile constatare alcun indizio di decomposizione durante l'esperienza, e per quanto lo stesso nitrosolfuro alcalino resista, come vedremo fra breve, a determinazioni ebullioscopiche in acqua.

Verificato come l'etere non si presti alla risoluzione del nostro problema, abbiamo esteso le indagini compiendo anzitutto determinazioni di conducibilità elettrica sulle soluzioni acquose del nitrosolfuro sodico, ricorrendo cioè alla nota regola di Ostwald e Walden.

Riportiamo qui appresso i risultati ottenuti impiegando il sale sodico purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acqua, ben seccato tra carta e poi su cloruro di calcio, e poniamo a lato per confronto i valori di conducibilità trovati da Walden ⁽¹⁾ per l'arseniato monosodico e per il butirrato sodico.

(1) Zeitschr. f. Physik 2, 53 (1888).

| $t = 25^\circ$ | $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{Na}$ | | | $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{Na}$ | $\text{C}_6\text{H}_7\text{COONa}$ |
|----------------|---|---------|-------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | μ_1 | μ_2 | μ | μ | μ |
| 32 | 64,4 | 64,2 | 64,3 | 72,3 | 71,8 |
| 64 | 65,9 | 65,3 | 65,6 | 75,5 | 74,4 |
| 128 | 67,6 | 66,9 | 67,2 | 78,3 | 77,0 |
| 256 | 68,9 | 68,8 | 68,8 | 80,6 | 78,9 |
| 512 | 72,0 | 71,2 | 71,6 | 82,7 | 80,7 |
| 1024 | 74,0 | 75,0 | 74,5 | 84,0 | 82,5 |
| | $\Delta = 10,2$ | | | $\Delta = 11,7$ | $\Delta = 10,7$ |

dopo 16 ore:

| v | μ_1 |
|------|---------|
| 32 | 64,4 |
| 1024 | 77,4 |

Il valore ottenuto per Δ mostra chiaramente come si sia in presenza del sale sodico di un acido monobasico e comprova in modo molto netto che ai nitrosolfuri spetta un peso molecolare semplice. La grande stabilità del nitrosolfuro sodico risulta anche dai valori di conducibilità ora riportati, ed ottenuti per le diluizioni $\frac{N}{32}$ e $\frac{N}{1024}$ dopo 16 ore da che erano state preparate le soluzioni e mantenute poi al riparo della luce; alla diluizione $\frac{N}{32}$ il sale non ha mostrato la più piccola alterazione di conducibilità e solo alla grande diluizione $\frac{N}{1024}$ (corrispondente a circa $\frac{1}{2}$ gr. di sale per litro) si può notare un leggero e sensibile principio di idrolisi.

In accordo con i dati della conducibilità elettrica ora riportati stanno i seguenti risultati delle determinazioni crioscopiche ed ebullioscopiche in acqua, da noi eseguite sui nitrosolfuri di sodio e di potassio.

Crioscopia in acqua ($K = 18,5$).

Nitrosolfuro di sodio:

| | Solv. | Sost. | Concentr. % | Abbass. osservato |
|----|-----------|------------|-------------|-------------------|
| I | gr. 31,70 | gr. 0,6302 | 1,988 | 0°,14 |
| II | " 23,87 | " 0,4100 | 1,717 | 0°,11 |

| Peso molec. trovato | | Calcolato per |
|---------------------|-------|---|
| I | II | $\frac{1}{2} [\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{Na}$ |
| 262,7 | 288,9 | 276 |

Ebullioscopia in acqua ($K = 5,2$).

Nitrosolfuro di potassio:

| | Solv. | Sost. | Concentr. ‰ | Innalz. osservato |
|----|---------------------|------------|-------------|--|
| I | gr. 15,34 | gr. 0,3180 | 2,073 | 0°,04 (metodo Landsberger) |
| II | " 19,30 | " 0,2103 | 1,089 | 0°,032 |
| | Peso molec. trovato | | | Calcolato per |
| | I | II | | $\frac{1}{2} [\text{Fe}_4(\text{NO})_7 \text{S}_3] \text{K}$ |
| | 269,9 | 293,6 | | 284,8 |

Questi risultati, come vedesi, dimostrano che i ferro-nitrosolfuri di sodio e di potassio subiscono a forti diluizioni acquose una completa e normale dissociazione elettrolitica, fornendo anche una nuova e caratteristica prova della loro forte natura complessa.

Per quanto il valore trovato per Δ definisse la questione, noi abbiamo eseguito anche delle determinazioni ebullioscopiche e crioscopiche in altri solventi organici che si prestavano a sciogliere i nitrosolfuri, sperando di evitare fenomeni di dissociazione. Ricordiamo a questo punto come nessun nitrosolfuro $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7 \text{S}_3] \text{R}'$ dei molti da noi preparati con le basi più differenti (loc. cit.), si è mostrato solubile in benzolo, venendo così ad escludere per le nostre determinazioni il solvente più indicato.

I solventi da noi adoperati sono stati l'acetone (ebullioscopia) ed il nitrobenzolo (crioscopia); essi, per quanto dissocino fortemente i nitrosolfuri, hanno dato risultati che ci sembra opportuno riportare essendo ben limitati i casi di solubilità di sali inorganici in tali solventi.

Ebullioscopia in acetone ($K = 18$).

Si adoperò il prodotto puro (dal bisolfito) proveniente dalla fabbrica Kahlbaum. Dopo distillazioni fu seccato ripetutamente ed a lungo su ossido di bario; bolliva a 56°,4 (press. 758 mm.).

Nitrosolfuro di sodio:

| | Solv. | Sost. | Concentr. ‰ | Innalz. osservato |
|-----|---------------------|------------|-------------|---|
| I | gr. 21,13 | gr. 0,2725 | 1,289 | 0°,08 |
| II | " 21,13 | " 0,4334 | 2,051 | 0°,125 |
| III | " 16,70 | " 0,2492 | 1,492 | 0°,10 |
| | Peso molec. trovato | | | Calcolato per |
| | I | II | III | $\frac{1}{2} [\text{Fe}_4(\text{NO})_7 \text{S}_3] \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | 290 | 295,3 | 268,5 | 294,5 |

Nitrosolfuro di potassio, anidro :

| | Solv. | Sost. | Concentr. ‰ | Innalz. osservato |
|----|---------------------|------------|-------------|---|
| I | gr. 20,03 | gr. 0,2768 | 1,381 | 0°,09 |
| II | " 18,09 | " 0,2369 | 1,309 | 0°,082 |
| | Peso molec. trovato | | | Calcolato per |
| | I | II | | $\frac{1}{2}[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$ |
| | 276,2 | 287,3 | | 284,8 |

I due nitrosolfuri di sodio e di potassio (quest'ultimo anidro), sono perciò completamente dissociati in acetone, e le loro soluzioni in tale solvente conducono molto bene la corrente elettrica. Il potere dissociante dell'acetone osservato nel nostro caso, se è in relazione con l'elevato valore della sua costante dielettrica (20,7), corrispondente all'incirca a quella dell'alcool etilico, non concorda però con il comportamento generale dell'acetone stesso, che ha quasi sempre mostrato ebullioscopicamente di dare pesi molecolari normali.

Crioscopia in nitrobenzolo (K = 70).

Il nitrobenzolo puro della fabbrica Kahlbaum fu cristallizzato e distillato frazionatamente. Bolliva a 208° e fondeva a 5°,6 (press. 761 mm.).

Nitrosolfuro di potassio, anidro :

| | Solv. | Sost. | Concentr. ‰ | Abbass. osservato |
|-----|---------------------|------------|-------------|---|
| I | gr. 25,92 | gr. 0,3807 | 1,468 | 0°,39 |
| II | " 25,92 | " 0,5863 | 2,262 | 0°,58 |
| III | " 26,50 | " 0,0755 | 0,284 | 0°,07 |
| | Peso molec. trovato | | | Calcolato per |
| | I | II | II | $\frac{1}{2}[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$ |
| | 263 | 273 | 284 | 284,8 |

Anche in nitrobenzolo, come in acqua ed in acetone, il nitrosolfuro di potassio risulta completamente dissociato, il che concorda pure in tal caso con la costante dielettrica (34-35) posseduta dallo stesso nitrobenzolo e superiore a quella dell'alcool metilico. La soluzione del nitrosolfuro in nitrobenzolo conduce bene la corrente elettrica (1).

(1) In questi ultimi giorni è comparsa nel fascicolo di settembre della Zeitschr. für physik. Chemie (60, 385) una Nota di Beckmann e Lockemann sopra il nitrobenzolo come solvente crioscopico. Questi autori pongono in rilievo l'alto grado di igroscopicità posseduto da tale solvente, il quale, per essiccamento molto accurato, può giungere ad

Risulta provato dai valori trovati per λ nelle determinazioni di conducibilità elettrica, che spetta ai ferro-nitrosolfuri un peso molecolare corrispondente alla formola semplice $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{R}'$. Inoltre il comportamento di tali composti sia in soluzione acquosa, come negli altri solventi organici adoperati, dimostra che essi appartengono alla categoria dei veri sali complessi. La quale cosa appariva pure da prove del tutto chimiche, poichè era stato a noi possibile, come si è reso noto precedentemente (loc. cit.), di eseguire numerosi e svariati doppi scambi anche con basi polivalenti e nei quali l'anione $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]'$ è rimasto sempre inalterato, riuscendo pure a salificare basi molto deboli, quali ad esempio la piridina.

Abbiamo poi provato, pure in Note precedenti (loc. cit.), che questo complesso nitrosolfurato si mantiene inalterato anche di fronte all'azione di energici riducenti come l'idrazina, l'idrossilammina, ed altri, dei quali può fornire i rispettivi nitrosolfuri perfettamente definiti e cristallizzati.

A dimostrare la forte natura complessa dei ferro-nitrosolfuri sta pure il fatto, da noi verificato, che se si mantiene in vaso chiuso, esposta alla luce solare diretta, anche per più giorni, una soluzione di nitrosolfuro potassico $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$ in alcool etilico (99 %), essa si conserva perfettamente inalterata, nè può notarsi alcun fenomeno di decomposizione; evaporando poi il solvente si riottiene il primitivo nitrosolfuro in bei cristalli lucenti. È superfluo ricordare come in identiche condizioni, molti fra i sali inorganici più complessi e stabili vengano più o meno completamente ridotti.

elevare il suo punto di congelamento di 0°,4. La costante crioscopica 70, finora adottata, si riferirebbe soltanto al nitrobenzolo umido, giacchè per quello seccissimo il valore si eleverebbe a più di 80 (valore massimo osservato 84,63).

Beckmann e Lockemann, nelle loro esperienze crioscopiche, hanno seccato il nitrobenzolo anzitutto per distillazione e cristallizzazione frazionata e poi conducendovi attraverso e per più giorni, una corrente di aria seccissima. Il nitrobenzolo usato per le nostre esperienze, come sopra si è detto, era stato purificato per ripetute distillazioni e cristallizzazioni frazionate, mantenendo il prodotto, distillato poco prima dall'esperienza crioscopica, al riparo dell'umidità atmosferica. Crediamo perciò nel nostro caso che possa bene applicarsi la costante 70, comunemente accettata, ed impiegata dallo stesso Beckmann (loc. cit.) per il nitrobenzolo sottoposto soltanto a cristallizzazioni e distillazioni, e ciò in vista anche della concordanza dei risultati ottenuti nelle nostre determinazioni ripetute molte volte ed in epoche diverse.