

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

Acetilaminoguaiacolo.

L'acetilaminoguaiacolo è stato descritto nei suoi caratteri in una Nota pubblicata da Fichter e Schwal⁽¹⁾ ed era stato ottenuto per acetilazione del 4.aminoguaiacolo.

Noi l'abbiamo invece ottenuto per riduzione dell'acetilderivato di un azoguaiacolo (l'ortotoluolazo) per mezzo della fenilidrazina che, come è noto, è stata recentemente adoperata, come riducente anidro, da Oddo e Puxeddu⁽²⁾ per ottenere gli aminofenoli dagli ossiazocomposti.

Il prodotto da noi ottenuto in questo modo facilmente ed in quantità quasi teorica corrisponde nel punto di fusione e nei suoi caratteri chimici al prodotto di Fichter e Schwal: cristallizzato infatti dalla benzina due o tre volte si ha in scagliette lucenti che difficilmente imbruniscono all'aria, p. f. 118-122°.

Si scioglie negli idrati alcalini senza però dare la colorazione caratteristica rosso-granato degli azoguaiacoli ed è solubile negli acidi, al contrario di quanto avviene per questi azocomposti.

Ora se, come alcuni vorrebbero, la costituzione di questi p.ossiazo, fosse analoga a quella degli *orto* ed il gruppo acetile non fosse stabilmente legato all'ossidril fenico ma al gruppo azoico, avrebbe dovuto formarsi per riduzione l'aminoguaiacolo il quale come è noto però fonde a 177-178°.

Chimica — Ulteriori ricerche sopra alcuni sali complessi dell'iridio. — Iridoossalati. Nota di C. GIALDINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Sale di argento. $\text{Ir}(\text{C}^{\circ}\text{O}^{\circ})^3 \text{Ag}^3 \cdot 3 \text{H}^{\circ}\text{O}$.

Il sale di argento può ottenersi sia per doppia decomposizione del sale di potassio col nitrato d'argento, sia dalla soluzione primitiva, contenente l'acido iridoossalico col nitrato o con l'acetato di argento. Molto meglio però è adoperare l'acetato che non il nitrato, poichè l'acido nitrico posto in libertà dalla reazione (ed anche in parte il nitrato potassico) agiscono energicamente sulla soluzione del sale ed in breve la decompongono, specie colla concentrazione e col riscaldamento.

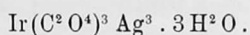
Per ottenere il sale di argento adoperai una soluzione di iridoossalato potassico ben raffreddata e vi aggiunsi una soluzione di acetato di argento in leggero difetto. Ottenni immediatamente un precipitato giallo arancio denso e fiocoso che si depose al fondo del vaso.

(¹) Berichte, loc. cit.

(²) Gazz. Chim., 1905, II, 598.

Il liquido sovrastante resta però sempre colorato in giallo più o meno carico, e ciò a causa della solubilità del sale d'argento nell'acqua. Questa circostanza permette di avere per cristallizzazione il sale puro di argento. Ottenuto perciò il precipitato, questo venne filtrato alla pompa e lavato un paio di volte con acqua freddissima, indi sciolto nella minor quantità possibile di acqua calda. Occorre filtrare la soluzione, giacchè può contenere ossalato di argento insolubile, se il sale fu preparato dalla soluzione primitiva.

Il filtrato, limpidissimo, è di un colore giallo d'oro; evaporato dolcemente a b. m. e poi raffreddato, lascia cristallizzare una magnifica sostanza in aghi gialli setacei splendenti, che asciugati su carta bibula si fanno ricristallizzare dall'acqua. Da una soluzione di questo sale, satura a freddo e posta in essiccatore su acido solforico, ottenni, dopo alcuni giorni, bei campioni di cristalli che misuravano più di due centimetri di lunghezza. Il sale di argento ha tre molecole di acqua di cristallizzazione e dalle analisi più sotto riportate si deduce la formula



La sua soluzione scaldata per molto tempo si decompone parzialmente; come pure si decompone per l'azione della luce, degli acidi minerali anche diluiti ed infine per quella delle basi.

Il sale secco, riscaldato su lamina di platino assume poco a poco una bella colorazione rossa, sempre più intensa, finchè verso i 145-150° improvvisamente esplose con estrema violenza. Importantissimo sarebbe lo studio della sua potenza esplosiva, la quale ha reso difficile ed assai pericolosa la sua analisi. Infatti, avendo pesato una certa quantità di questo sale, circa tre decimi di grammo, e postala in crogiolo di porcellana con coperchio di platino forato per sottoporla all'azione del calore in corrente d'idrogeno, giunto il riscaldamento ad un certo punto, avvenne, improvvisa, una esplosione che ridusse il crogiolo in polvere ed il coperchio di platino fu lanciato a grande distanza riducendolo una palla come battuta al martello. Riscaldato però il sale lentamente in stufa ad aria si può arrivare fino a 130° senza che avvenga esplosione alcuna. A 110° perde tutta la sua acqua di cristallizzazione, nè varia più di peso per aumento di calore o di tempo.

Posto allora il sale di argento in crogiolo di porcellana tarato lo tenni nella stufa ad aria fino a peso costante, determinando in tal guisa l'acqua di cristallizzazione; dopo raffreddato aggiungevo poche gocce di acido nitrico diluito facendo evaporare il liquido a b. m. Ripetuta questa operazione per tre volte, calcinai il residuo, prima a bagno d'aria, indi a fiamma diretta in corr. d'idrogeno. Ebbi in tal guisa il peso dell'iridio più quello dell'argento. Trattavo allora nel crogiolo stesso di porcellana il residuo con acido nitrico diluito e dopo liscivazione con acqua pesavo nuovamente l'iridio solo.

Dal filtrato precipitavo l'argento con cloruro di sodio e pesavo il cloruro di argento in un crogiuolo di Gooch tarato.

Restava da determinare il residuo ossalico, direttamente colla combustione, ma ciò non mi fu possibile pel pericolo di una quasi certa esplosione. Ecco i risultati analitici del sale d'argento:

I. 0,5317 gr. di sostanza trattati con acido nitrico, calcinati in crogiolo tarato, indi asportato l'argento con acido nitrico diluito, hanno dato un residuo di iridio di gr. 0,1231.

II. 0,5707 gr. di sostanza hanno perduto a 120° gr. 0,0364 di acqua; il residuo trattato come sopra ha dato gr. 0,1322 di iridio e gr. 0,2900 di cloruro d'argento, equivalenti a gr. 0,2183 di argento.

III. 0,8975 grammi di sostanza trattati come sopra hanno perduto gr. 0,0605 di acqua; ed hanno fornito gr. 0,2062 di iridio, gr. 0,5788 di cloruro d'argento eguali a gr. 0,4357 di argento.

IV. 0,9175 gr. di sostanza hanno perduto gr. 0,0632 di acqua ed hanno dato gr. 0,4752 di cloruro di argento equivalenti a gr. 0,3577 di argento.

V. 0,8205 gr. di sostanza hanno perduto gr. 0,0550 di acqua; ed hanno fornito gr. 0,1889 di iridio, gr. 0,4225 di cloruro d'argento eguali a gr. 0,3180 di argento.

VI. 0,5370 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,1252 di argento.

VII. 0,5275 gr. di sostanza sciolti in acqua e trattati con acido cloridrico, hanno fornito gr. 0,2724 di cloruro d'argento; equivalenti a gr. 0,2050 di argento. Il filtrato, evaporato in crogiolo di porcellana, calcinato in corr. di idrogeno ha dato un residuo di gr. 0,1254 di iridio. Riferendo i risultati a 100 parti di sostanza avremo:

Calcolato		Trovato						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Ir.	193,00 23,12	23,15	23,16	22,98	—	23,02	23,31	23,77
3(C ² O ⁴).	264,00 31,62	—	—	—	—	—	—	—
3 Ag	223,80 38,79	—	38,25	38,56	38,98	38,76	—	38,87
3 H ² O	54,04 6,47	—	6,37	6,74	6,88	6,70	—	—
Ir(C ² O ⁴) ³ Ag ³ .3H ² O	834,84 100,00							

Il sale di argento Ir(C²O⁴)³Ag³.3H²O, dato lo stato di grande purezza a cui può ottenersi si prestava molto bene per qualche determinazione di indole fisico-chimica, diretta a stabilire il grado di complessità che questo sale presenta a forti diluizioni acquose.

Era infatti assai interessante lo sperimentare se ad una concentrazione acquosa molto piccola esso subisca soltanto la dissociazione elettrolitica, ovvero vada incontro a dissociazioni d'indole secondaria derivanti dalla de-

molizione del suo complesso. Ciò, come è noto, può dimostrarsi anche con mezzi puramente chimici, con la facoltà cioè, che presenta questo sale di dare o no dei doppi scambi in soluzione acquosa; ma in modo più sicuro risulta da determinazioni fisico-chimiche, le quali ultime possono essere di svariata natura.

Ho eseguito in proposito alcune determinazioni crioscopiche in acqua, spingendomi fino a fortissime diluizioni (0,16 gr. di sostanza per 100 grammi, vale a dire adoperando una soluzione più diluita di un $\frac{N}{150}$).

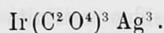
I risultati ottenuti da tali determinazioni sono riassunti nel seguente specchio:

DETERMINAZIONI CRIOSCOPICHE IN ACQUA SUL SALE D'ARGENTO.

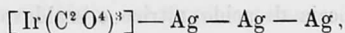
Grammi di solvente	Grammi di sostanza	Grammi di sostanza per 100 gr. di solvente	Abbassamento osservato	Peso molecolare
19,34	0,0414	0,1605	0,02	202,8
—	0,1104	0,42:0	0,05	216,4
—	0,1772	0,9121	0,08	216,6

$$\text{Teoria} = \frac{780,8}{4} = 195,2 \quad \text{Media} = 211,9$$

Da tali determinazioni risulta un peso molecolare medio di 211,9, valore che corrisponde a circa la quarta parte del peso molecolare, quale si calcola per il sale

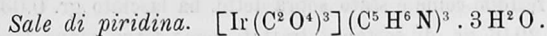


Tale risultato dimostra, come è noto, che il sale di argento trovasi in soluzione acquosa scisso in quattro ioni:



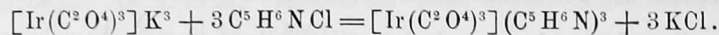
vale a dire nell'anione complesso iridoossalico e nei tre ioni argentici.

Le determinazioni crioscopiche eseguite dimostrano inoltre in linea generale che gli iridoossalati da me ottenuti, non subendo a forti diluizioni una decomposizione idrolitica, sono senza dubbio da ascrivere tra i veri sali complessi, come avevo accennato nella parte generale del presente lavoro.



Importanti sono i sali che l'acido iridoossalico fa colle basi organiche. Di questi ne ho potuti ottenere diversi e tutti ben cristallizzati, ma mi limito qui a descrivere il solo sale di piridina, ottenuto anch'esso da quello

di potassio $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ per doppio scambio col cloridrato di piridina. Si può notare a questo punto che la piridina non agisce quando è sotto forma di base libera, ma è necessario, per farla entrare in combinazione, che sia salificata con un acido che le ceda il suo idrogeno, per formare il sale del tipo ammonio $\text{C}^5\text{H}^6\text{N}$, o piridonio, col quale allora facilmente avviene il doppio scambio



Saturata dunque la piridina con acido cloridrico, l'ho fatta reagire a freddo sulla soluzione acquosa satura di iridoossalato potassico. Il liquido risultante, filtrato e concentrato a debole calore a bagno maria, lascia abbondantemente cristallizzare dapprima il cloruro potassico formatosi nella reazione. La concentrazione deve essere spinta fino ad ottenere un liquido vischioso e densissimo, che viene posto in un essiccatore nel vuoto. Dopo circa un giorno comincia a cristallizzare il sale di piridina. Occorre filtrare alla pompa per liberare il sale dal liquido vischiosissimo che lo accompagna, si lava poi nel filtro stesso con poca acqua fredda.

Così ottenuto il sale di piridina si presenta sotto forma di sottilissime laminette esagonali di color rosso-arancio, splendenti, untuose al tatto e solubilissime nell'acqua.

Cogli acidi diluiti è stabile anche a caldo, ma cogli acidi concentrati presto si decompone. Cogli alcali svolge piridina e si forma il sale complesso corrispondente alla base introdotta, ma scaldando lungamente precipita l'ossido d'iridio che poi si ridiscioglie nell'eccesso di reattivo.

Scaldato su lamina di platino, il sale di piridina, fonde svolgendo densi fumi, poi brucia e lascia un residuo costituito da iridio metallico splendente. Cristallizza con tre molecole di acqua che perde a 115° .

Nell'analisi, fu prima determinata l'acqua di cristallizzazione scaldando una certa quantità del sale nella stufa ad aria fino a peso costante; dopo aggiungevo qualche goccia di acido nitrico e scaldavo gradatamente fino a calcinazione completa, pesavo poi il residuo costituito dall'iridio, come ho detto per gli altri sali.

L'azoto fu determinato come azoto elementare, col metodo Dumas.

Ecco ora i risultati analitici dell'iridoossalato di piridina:

I. 0,1407 gr. di sostanza hanno perduto a 115° gr. 0,0104 di acqua; calcinato il residuo come è stato sopra detto, ha lasciato gr. 0,0358 di iridio.

II. 0,2946 gr. di sostanza trattati come sopra hanno lasciato un residuo di gr. 0,0755 di iridio.

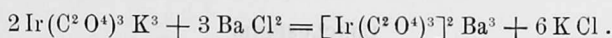
III. 0,1407 gr. di sostanza hanno perduto gr. 0,0102 di acqua, lasciando poi un residuo di iridio metallico di gr. 0,0361.

IV. 0,3717 gr. di sostanza hanno fornito cc. 16,5 di azoto equivalenti a gr. 0,020748.

Calcolato per [Ir(C ² O ⁴) ³](C ² H ⁶ N) ³ . 3H ² O		Trovato			
		I	II	III	IV
Ir	25,68	25,44	25,65	25,65	—
3 N	5,60	—	—	—	5,55
3 H ² O	7,19	7,39	—	7,24	—

Iridoossulato di Bario. [Ir(C²O⁴)³]² Ba³. 5 H²O.

Quando si versa in una soluzione concentrata e fredda di iridoossalato potassico una soluzione di cloruro di bario, si forma tosto un denso precipitato che si depono rapidamente ed il liquido sovrastante resta quasi incolore. La reazione che ha luogo è la seguente:



Questo precipitato è l'iridoossalato di bario. Lavato ed asciugato si presenta sotto forma di una polvere micro-cristallina impalpabile di colore giallo chiaro; è pochissimo solubile nell'acqua calda, cogli acidi concentrati si decompone rapidamente. Non fonde, brucia con piccola esplosione e lascia un residuo spugnoso costituito da iridio e carbonato baritico. L'analisi fu fatta in due diverse maniere. Nella prima si scioglieva il sale di bario a caldo, aiutando la soluzione con acido cloridrico; appena questa era completa, si precipitava il bario con la quantità strettamente necessaria di acido solforico; dopo riscaldamento si filtrava il precipitato per un filtro tarato e si pesava il bario allo stato di solfato; il filtrato veniva evaporato e quindi calcinato in crogiolo di porcellana per poi dosare l'iridio allo stato metallico.

D'altra parte, pesato il sale in crogiolo tarato, veniva riscaldato fino a peso costante in stufa ad aria, per dosare l'acqua di cristallizzazione; il crogiolo veniva in seguito lentamente riscaldato fino a calcinazione completa; poi con acido cloridrico diluito si asportava il bario allo stato di cloruro e si pesava al solito come solfato, nel crogiolo restava il solo iridio.

Ecco ora i risultati analitici del sale baritico.

I. 0,5293 gr. di sostanza scaldati a 125° hanno perduto gr. 0,0336 di acqua.

II. 0,3270 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,0890 di iridio; ed hanno fornito gr. 0,1603 di solfato di bario.

III. 0,3377 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,0915 di iridio.

IV. 0,6626 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,1792 di iridio ed hanno fornito grammi 0,3328 di solfato di bario equivalenti a gr. 0,2004 di bario.

V. 0,5957 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,1617 di iridio; fornendo poi gr. 0,2969 di solfato di bario equivalenti a gr. 0,1747 di bario.

VI. 0,6423 gr. di sostanza hanno perduto a 125° gr. 0,0416 di acqua; ed hanno fornito gr. 0,3200 di solfato di bario equivalenti a gr. 0,1883 di bario.

Riferendo i dati a 100 parti di sostanza si ha:

Calcolato per [Ir(C ² O ⁴) ³ Ba ² · 5 H ² O	Trovato					
	I	II	III	IV	V	VI
2 Ir	—	27,21	27,09	27,04	27,14	—
3 Ba	—	28,85	—	29,56	29,33	29,32
5 H ² O	6,34	—	—	—	—	6,47

CONCLUSIONE.

Dalle molteplici esperienze riferite risulta dunque chiaramente che l'iridio nella sua forma trivalente, dà, come altri metalli, nella stessa forma di combinazione, ossalati complessi molto stabili.

Gli iridoossalati da me ottenuti corrispondono al tipo generale Me''' (C²O⁴)³ R³ che è il tipo più comune degli ossalati complessi dei metalli trivalenti. Nell'iridio sembra perciò sinora mancare il tipo inferiore Me''' (C²O⁴)² R che il Rosenheim (1) ha ad esempio trovato per l'Al''', Fe''', Cr'''.

Resta ora a vedere se è possibile ottenere degli ossalati complessi della forma bivalente; certo la potenza riduttrice dell'acido ossalico non sarà più sufficiente e si dovrà ricorrere all'aiuto di qualche altra sostanza a potere riducente più energico.

Sarebbe anche molto interessante stabilire, se è possibile, l'esistenza di ossalati complessi derivati dall'Ir^{IV}, del tipo cioè Ir (C²O⁴)³ R². Ma piuttostochè di tipo puro è prevedibile l'esistenza di ossalati misti dell'Ir^{IV}, la cui preparazione è possibile avvenga per addizione di radicali acidi agli ossalati da me preparati e derivati dall'Ir'''.

Attualmente sto tentando l'azione dell'acido nitroso sopra gli iridoossalati Ir (C²O⁴)³ M³; il che può condurre a due risultati, o rimanere nel tipo trivalente dell'iridio, ovvero passare ad ossalonitriti dell'Ir^{IV}. Però il comportamento specialmente del platino, fa prevedere che si riuscirà difficilmente a preparare ossalati puri o misti dell'iridio tetravalente. In ciò, del resto, l'iridio seguirebbe il comportamento di molti altri metalli fra cui, per rimanere nell'8° gruppo il Pt ed il Pd, che non hanno ossalati complessi derivati dalla forma superiore di ossidazione, ma soltanto dalla loro forma bivalente.

(1) Zeitschr. f. Anorg. t. XI, pagg. 225 e 226.

Contemporaneamente alle ricerche che sto compiendo nell'indirizzo sopra esposto, rivolgo specialmente la mia attenzione all'intento di ottenere l'acido libero $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{H}^3$, come è stato ottenuto quello $\text{Pd}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{H}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ dal Loiseleur (1). Se riuscirò, come spero, ad isolare l'acido tribasico, sarà questo uno dei pochissimi esempi di stabilità offerti da acidi complessi polibasici, e si presterà certamente a molte considerazioni sia dal lato teorico che sperimentale.

Chimica. — *Diffusione di elettroliti in soluzione acquosa e nelle gelatine* (2). Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER.

In una precedente Comunicazione furono esposti i risultati di esperienze eseguite in collaborazione col prof. G. Bruni (3), allo scopo di studiare il modo come diffondono attraverso la gelatina elettroliti di varia natura. In quel nostro lavoro ci fu dato di controllare e di confermare alcune eleganti esperienze eseguite da Buscalioni e Purgotti e rese pubbliche negli Atti dell'Istituto botanico della R. Università di Pavia.

Esponemmo allora le ragioni che ci portavano ad una diversa interpretazione del fenomeno che riguarda la formazione di setti separati, quando nei tubi di gelatina si incontrano due sali capaci di reagire tra di loro, formando due precipitati insolubili (come è il caso del solfato di argento col cloruro di bario). Quegli sperimentatori, tratti forse in inganno da una fortuita corrispondenza numerica nei valori rappresentanti il cammino percorso dalle soluzioni, credettero di scorgere in questo fenomeno elementi sufficienti per appoggiare la ipotesi della diffusione indipendente degli ioni e ne deducevano una loro legge che avrebbe permesso di calcolare il cammino fatto dai singoli ioni e di stabilire così il punto preciso in cui tali precipitati si dovevano formare; applicavano cioè, in altre parole, agli ioni in soluzione la legge di Bunsen sulla diffusione dei gas, affermando che la loro velocità di diffusione è inversamente proporzionale alla radice quadrata del loro peso.

(1) Compt. Rend. t. CXXXI, pag. 262.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano.

(3) *Sulla diffusione degli elettroliti*. R. Accad. Lincei, XV, 5, 11 (1906). Io ringrazio il prof. Bruni alla cui iniziativa è dovuta questa ricerca e che gentilmente ha messo a mia disposizione una parte del materiale occorrente; ed il direttore della Scuola prof. Koerner della cui ospitalità usufruisco, e che ha seguito sempre con interesse lo svolgersi di questi lavori.