

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. — *Sui sali di Roussin* (1). Nota V di I. BELLUCCI e P. DE CESARIS, presentata dal Socio S. CANNIZZARO,

In una Nota pubblicata recentemente (2) abbiamo dimostrato che ai nitrosolfuri della prima serie compete un peso molecolare semplice, corrispondente alla formola generale $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{R}'$, traendo tale conclusione dai valori trovati per λ nella conducibilità elettrica del nitrosolfuro sodico.

Stabilito questo punto essenziale ci è sembrato necessario, prima di procedere oltre nelle nostre indagini, di confermare la formola suddetta, ricercando la quantità di ossigeno che viene consumata da una molecola di nitrosolfuro. In presenza di un ossidante appropriato (nel nostro caso il permanganato) ed in condizioni opportune, la molecola del nitrosolfuro va incontro ad una demolizione ed ossidazione totale, di modo che la quantità di ossigeno consumata non può fornirci alcun criterio circa il grado di ossidazione dei singoli componenti, ma può soltanto darci una indicazione sicura se nella molecola stessa sia o no contenuto qualche atomo di idrogeno.

Il conoscere con sicurezza questo ultimo dato non appariva invero superfluo, giacchè non era affatto improbabile che nella molecola così complessa dei nitrosolfuri, la quale si genera in condizioni tanto poco definite, fossero presenti uno o due atomi di idrogeno che potevano facilmente essere sfuggiti nelle combustioni analitiche, di per sè stesse abbastanza difficili e delicate.

Allo scopo suddetto noi abbiamo eseguito in opportune condizioni delle titolazioni con permanganato, sopra il nitrosolfuro potassico, ottenuto purissimo per ripetute cristallizzazioni dall'acqua.

Ecco i risultati ottenuti:

- I. Gr. 0,09738 di $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}, \text{H}_2\text{O}$ hanno consumato gr. 0,06948 di ossigeno.
II. Gr. 0,06492 di $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}, \text{H}_2\text{O}$ hanno consumato gr. 0,04608 di ossigeno.

Da questi dati si ricava che la molecola $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}, \text{H}_2\text{O}$ consuma nella sua totale ossidazione:

	I.	II.
Atomi di ossigeno	26,1	26,07

mentre teoricamente, affinchè tutti gli elementi che la costituiscono giungano al loro grado massimo di ossidazione (come ci siamo assicurati che sono

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

(2) Bellucci e Carnevali. Questi Rendiconti, XVI, 584, 1907.

pervenuti nelle titolazioni da noi eseguite) si richiedono 26 atomi di ossigeno. Con ciò si esclude che la molecola dei nitrosolfuri contenga dell'idrogeno e resta confermato che essa realmente corrisponde alla composizione $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{R}'$.

Stabilito che ai nitrosolfuri della prima serie appartiene un peso molecolare semplice e confermato per diverse vie che essi con sicurezza corrispondono alla composizione rappresentata dalla formola $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{R}'$, non resta che ad inoltrarsi nello studio della costituzione di questi sali così complessi.

È evidente come la questione fondamentale sulla quale si impernia la costituzione dei nitrosolfuri, si basi sul grado di ossidazione che spetta ai quattro atomi di ferro, ed a tale proposito troviamo anzitutto opportuno ricordare alcune proprietà, riferentisi ai nitrosolfuri, da noi già descritte in Note precedenti. Abbiamo infatti dimostrato ⁽¹⁾ che due energici riduttori, quali l'idrazina e l'idrossilammina, non agiscono sulla molecola del nitrosolfuro $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Na}$, $2\text{H}_2\text{O}$, in ambiente debolmente alcalino, se non formando i rispettivi nitrosolfuri di idrazina e di idrossilammina. Ancora più recentemente abbiamo osservato ⁽²⁾ che una soluzione del sale $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$, H_2O in alcool etilico (al 99 %) si conserva perfettamente inalterata se esposta in vaso chiuso alla luce solare diretta, anche per la durata di più giorni.

A tali fatti, che denotano di per sè soli la completa resistenza che offre la molecola dei nitrosolfuri di fronte a potenti agenti riduttori, siamo ora in grado di aggiungerne altri da noi osservati, i quali vengono non solo a corroborare quelli ora ricordati, ma gettano di per se stessi una gran luce sul grado di ossidazione che dovrà attribuirsi agli atomi di ferro dei nitrosolfuri.

Una soluzione acquosa del sale $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$, H_2O (concentraz. 2 %) posta a bollire e fatta attraversare durante l'ebollizione da una rapida corrente di acido solfidrico, o di anidride solforosa, per oltre un'ora, non ha dato alcun manifesto fenomeno di alterazione e col raffreddamento ha lasciato in entrambi i casi deporre l'originario sale potassico, in condizioni tali di purezza da poterlo senz'altro adoperare per l'analisi. Rimanendo sempre, come è logico, nel campo dei composti del ferro ricordiamo che in identiche condizioni, di fronte a tali riduttori, non resiste il ferricianuro potassico, uno dei sali più stabili e più complessi che annoveri la chimica minerale, mentre all'opposto il prussiato giallo rimane inalterato nel suo tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cy}^6]\text{R}'_4$. Nè, per le conoscenze che si hanno attualmente, si può attribuire ai nitrosolfuri un grado di complessità e quindi di stabilità superiore a quello dei

(1) Bellucci e Cecchetti, Gazz. Chim. It., 37 (I), 162 (1907).

(2) Bellucci e Carnevali, loc. cit., pag. 590.

ferricianuri, nei quali entra il radicale alogenico (CN), il formatore più tipico di anioni complessi.

Abbiamo anche verificato che neppure altri energici riduttori quali l'idrosolfito sodico, la formalina, ecc. aggiunti ad una soluzione bollente del sale $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$, H_2O producono alcuna alterazione. Le conoscenze generali che si hanno a tal riguardo portano a credere che se i potenti riduttori da noi sperimentati si fossero trovati di fronte nella molecola dei nitrosolfuri ad atomi di ferro allo stato ferrico, avrebbero dovuto con ogni probabilità produrre delle manifeste alterazioni. Del resto, se questi fatti di per sè soli non bastassero ad ammettere che il ferro per lo meno in massima parte sia contenuto nei nitrosolfuri allo stato ferroso, possono certamente con più efficacia dimostrarlo le esperienze che ora passiamo a descrivere ⁽¹⁾.

Lo stato di ossidazione degli atomi di ferro dipende in parte dal modo con cui trovansi collegati i tre atomi di solfo nella molecola $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{R}'$. Per decidere se lo solfo si trovi realmente tutto allo stato di solfuro, abbiamo riscaldato una nota quantità del sale $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$, H_2O con acido cloridrico sufficientemente concentrato, entro un palloncino nel quale si manteneva costantemente una atmosfera di anidride carbonica. Il nitrosolfuro dopo una ebollizione di circa dieci minuti, e dopo aver svolto abbondantemente acido solfidrico, era totalmente passato in soluzione *con il caratteristico colore verdognolo dei sali ferrosi*, lasciando il liquido lattescente per piccole quantità di solfo rimaste in sospensione. Quando più non si svolgevano tracce di acido solfidrico, si aggiunsero alla soluzione lattescente (la quale non conteneva acido solforico) poche gocce di acido nitrico che resero subito limpido il liquido colorandolo nel giallo caratteristico dei sali ferrici. Scacciato l'eccesso di acido, si dosò per pesata l'acido solforico formatosi, dopo avere eliminato il ferro.

I. Gr. 0,7393 di $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$, H_2O → gr. 0,0791 BaSO_4
 II. Gr. 0,7014 di " " → gr. 0,0587 BaSO_4

dai quali dati, riferendosi a 100 p. di nitrosolfuro, si ha:

	I.	II.
Solfo	1,47	1,15

⁽¹⁾ È noto, soprattutto per merito di Pawel, che, trattando a caldo con idrati alcalini un nitrosolfuro della prima serie $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{R}'$ si separa da ogni molecola di questi un atomo di ferro, allo stato di sesquiossido idrato, sotto forma di polvere rossa pesante e talora anche di lamelle lucenti, mentre contemporaneamente si svolge un atomo di azoto allo stato di N_2O . L'atomo di ferro che si separa allo stato ferrico preesiste come tale nella molecola? O non è piuttosto un atomo di ferro allo stato ferroso che viene nell'atto della precipitazione ossidato da un gruppo NO, il quale si riduce e si svolge per l'appunto allo stato di N_2O ?

vale a dire della quantità totale di solfo (16,37 %) contenuta nel nitrosolfuro potassico, solo una piccola parte non si svolge come acido solfidrico, rimanendone indietro allo stato elementare una quantità di gran lunga inferiore anche a quella che si calcola per un solo atomo di solfo (5,46 %).

Da ciò può con sicurezza dedursi che tutti tre gli atomi di solfo trovansi nei sali di Roussin allo stato di solfuri e la piccola quantità di solfo che rimane indietro allo stato elementare, se vuole attribuirsi ad ossidazione prodotta da ferro ferrico sopra l'acido solfidrico, può solo riferirsi al massimo ad uno soltanto dei quattro atomi di ferro del nitrosolfuro, facendo però astrazione dal comportamento dei sali di Roussin di fronte ai riduttori.

Per formarci un criterio un poco esatto su tale punto così interessante, noi abbiamo preparato per via secca i due solfosali $\text{Fe}_2\text{S}_3, \text{SK}_2$ e $2\text{FeS}, \text{SK}^2$, seguendo le indicazioni dettate da Schneider che fu il primo ad ottenerli (1) e mercè le quali si hanno con splendido aspetto cristallino e si appalesano all'analisi in stato di grande purezza. Questi due solfosali, l'uno, come vedesi derivato dal sesquisolfuro Fe_2S_3 , l'altro dal solfuro FeS , trattati con acido cloridrico concentrato a temperatura ordinaria ed in atmosfera inerte si sciolgono completamente, il primo con forte separazione di solfo, il secondo rendendo appena lattescente il liquido. Essi vennero trattati a caldo con acido cloridrico, in atmosfera di anidride carbonica, nelle stesse precise condizioni nelle quali avevamo agito col nitrosolfuro. Lo solfo non svoltosi come acido solfidrico e rimasto dopo lunga ebollizione nell'interno del palloncino fu ossidato con acido nitrico e pesato come solfato di bario.

Gr. 0,5822 di $\text{Fe}_2\text{S}_3, \text{SK}_2$ dettero in tal modo gr. 0,5556 di BaSO_4 donde si deduce:

	Trovato	Calcolato per $\text{Fe}_2\text{S}_3, \text{SK}_2$
Solfo	13,10	40,30

vale a dire, nel caso del solfosale ferrico rimane indietro circa un terzo dello solfo totale, a causa evidentemente dell'ossidazione dell'acido solfidrico per opera del cloruro ferrico. Al contrario il solfosale ferroso $2\text{FeS}, \text{SK}_2$ non ha lasciato indietro nelle stesse condizioni che una quantità molto piccola di solfo, niente affatto paragonabile alla forte quantità liberatasi dal solfosale ferrico.

Ponendo in raffronto le quantità di solfo liberatesi nelle esperienze ora ricordate, compiute sul sale $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$ e sui solfosali $\text{Fe}^2\text{S}^3, \text{SK}^2$ e $2\text{FeS}, \text{SK}^2$, risulta molto chiara l'analogia di comportamento fra il nitrosolfuro ed il solfosale ferroso, ed in accordo con quello che sopra abbiamo

(1) Pogg. Annal., 136, 460 (1869).

detto appare chiaramente come il ferro nei sali di Roussin debba trovarsi, per lo meno in massima parte, allo stato ferroso (1).

Per quanto è sicuro che tutto lo zolfo trovisi nel sale $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}, \text{H}_2\text{O}$ allo stato di solfuro, altrettanto però non è facile stabilire se anche il potassio sia direttamente collegato con lo zolfo, ovvero questo sia unito completamente al ferro. Noi vogliamo tuttavia ricordare qualche dato di fatto che può illuminarci intorno a tale punto.

Il nitrosolfuro $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}$ trattato a caldo, in atmosfera di anidride carbonica, con acido cloridrico concentrato svolge come si è detto il suo zolfo allo stato di acido solfidrico. Se invece nelle identiche condizioni esso si tratta con acido acetico non si ha affatto sviluppo di acido solfidrico. Ciò appare strano se si pensa che il corrispondente nitrosolfuro della seconda serie $[\text{Fe}(\text{NO})^2\text{SK}]^2$, che è logico ritenere si aggiri nella stessa orbita di complessità di quello della prima serie, dà invece abbondante sviluppo di acido solfidrico se egualmente trattato con acido acetico. È stato indubbiamente provato dai lavori di Pawel e di K. A. Hoffmann che la base, nei nitrosolfuri della seconda serie, è attaccata direttamente allo zolfo, mentre per quelli della prima serie non si sa nulla di positivo a tal riguardo, giacchè tutti i tentativi di sintesi diretti ad ottenere eptanitrosolfuri alchilici non hanno mai approdato a nulla. Ciò farebbe ritenere che nei nitrosolfuri $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{R}'$ la base non sia attaccata allo zolfo (2) in accordo col fatto che l'acido acetico non svolge da essi acido solfidrico, mentre lo svolge dai nitrosolfuri della seconda serie ed anche in parte dai due solfosali $\text{Fe}^2\text{S}^2, \text{SK}_2$ e $2\text{FeS}, \text{SK}_2$, per quanto ottenuti per via ignea.

A queste nostre considerazioni che tenderebbero a ritenere i tre atomi di zolfo legati tutti direttamente al ferro noi non possiamo però attribuire che quel grado di probabilità imposto dalle poche conoscenze che ancora si hanno al riguardo, specialmente per quello che concerne il passaggio reciproco fra i nitrosolfuri delle due serie.

Da quanto sopra abbiamo esposto risulta:

1°. Ai nitrosolfuri della prima serie spetta la formola semplice $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{R}'$ ed è escluso realmente che essi contengano qualche atomo di idrogeno.

(1) Abbiamo anche eseguito analoghe esperienze col nitrosolfuro della 2ª serie $\text{Fe}(\text{NO})^2\text{SK}$. Questo, trattato con acido cloridrico non troppo diluito, in ambiente di gas inerte, dopo una sufficiente ebollizione fornisce un liquido perfettamente limpido e col nettissimo colore verde, proprio dei sali ferrosi.

(2) A tale proposito vogliamo anche ricordare che l'epta-nitrosolfuro di piombo lascia passare completamente il piombo in soluzione quando viene trattato a caldo ed in atmosfera inerte con acido cloridrico diluito (1:5).

2°. La completa resistenza di tali nitrosolfuri di fronte ai più energici riduttori, mentre d'altra parte essi sono sensibilissimi all'azione degli ossidanti, insieme alle altre particolarità su ricordate, fanno ritenere che in essi gli atomi di ferro trovinsi se non tutti, in massima parte, allo stato ferroso.

3°. I tre atomi di solfo contenuti nella molecola $\text{Fe}^+(\text{NO})^2\text{S}^3\text{R}'$, esistono allo stato di solfuro e secondo quanto finora si conosce si sarebbe inclinati a ritenerli tutti legati agli atomi di ferro.

Giova riflettere che siamo ancora ai principî dello studio dei sali di Roussin e le ricerche da noi compiute non sono che un modesto ed iniziale contributo intorno a tale questione. Noi crediamo che piuttosto di rivolgere l'attenzione e le ricerche soltanto sulla molecola dei nitrosolfuri convenga allargare in vari sensi le basi sperimentali, poichè altrimenti si correrebbe il rischio di rimanere in un circolo vizioso, soprattutto per il fatto che la molecola stessa demolendosi mette in libertà agenti facili ad essere ossidati a fianco di altri egualmente facili ad essere ridotti, donde la difficoltà di ricavare criteri sicuri e precisi.

Tuttavia, nonostante le difficoltà che presenta, lo studio dei sali di Roussin dovrà essere coltivato sempre con più lena poichè da esso potranno derivarsi nuovi e preziosi criteri circa la funzione di alcuni gruppi, intorno a cui regna ancora grande o completa incertezza. Come sprone a questo studio stanno le suggestive parole dettate dal sommo Mendelejeff nei suoi Grundlagen: « Die Eisennitrososulfide gehören zu den Stickstoffverbindungen, die « noch wenig untersucht sind, die aber mit der Zeit warscheinlich ein sehr « werthvolles Material zur Erforschung der Natur dieses Elementes abgeben « werden. Diese Verbindungen zeigen mit den gewöhnlichen salzartigen Ver- « bindungen der Mineralchemie eine so geringe Aehnlichkeit wie auch die or- « ganischen Kohlenstoffverbindungen, aber ihre Erforschung verspricht « die Entdeckung neuer Gebiete ».

Chimica. — *Sui persolfuri d'idrogeno* (1). Nota di G. BRUNI e A. BORGO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I. PARTE STORICA.

Le nostre conoscenze intorno ai composti persolforati dell'idrogeno sono ancora assai incomplete, nonostante l'interesse teorico che queste sostanze presentano, sia in sè, sia per le loro relazioni coi polisolfuri metallici. Dai non numerosi lavori che si trovano nella letteratura chimica su questo argomento, non risulta nemmeno in modo sicuro se esista un solo o più persolfuri d'idrogeno.

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