

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

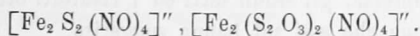
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Sui ferronitrososolfuri* (1). Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella mia prima comunicazione sui sali di Roussin (2), io sostenni che con grande probabilità questi fossero sali ferrici, e che in essi il gruppo nitrosilico agisse con una valenza alogenica, e appartenesse all'acido iponitroso: basandomi su di una nuova scissione che mi condusse ad iponitrito di argento. In una seconda Nota (3) osservai che data la mancanza di certe proprietà riducenti nell'acido iponitroso, come avevo accertato, rispetto all'ione ferrico, il problema della costituzione dei nitrososolfuri si presentava sotto un aspetto nuovo. Il potere riducente, da me notato, dei sali di Roussin rispetto ai sali ferrici, in ambiente acido, quando si agisca eliminando lo solfo sotto forma di solfuro insolubile, assumeva un'importanza speciale, per le deduzioni che se ne potevano trarre sulla costituzione dei nitrososolfuri. E, come allora mi ero proposto, ho proseguito lo studio quantitativo della scissione, degl'eptanitrososolfuri con i sali di argento, in mezzo acido.

Fin da quando si riconobbe per opera di Pavel l'esistenza di un radicale acido, di un anione complesso, nei sali di Roussin, molti autori supposero che nei nitrososolfuri l'aggruppamento NO fungesse da monovalente. Dallo stesso Pavel (4); da Michaelis (5) che ammise pure il ferro allo stato trivalente; e più modernamente anche da Marie e Marquis (6). Tutti si basarono però su pure considerazioni formali, senza alcun dato sperimentale; e tanto meno distinsero se l'aggruppamento nitrosilico supposto monovalente appartenesse all'acido iponitroso, HON:NOH, o se esistesse in una forma propria, caratteristica, dei nitrososolfuri. Tutti gli autori furono concordi nell'ammettere che il solfo agisse, da bivalente, come nei solfuri comuni. A questa ipotesi conducono: la facile formazione di acido solfidrico per trattamento con acidi; la formazione di solfuri dei metalli pesanti per doppio scambio, in ambiente acido e alcalino; le relazioni degli eteri, nella serie tetra, con i solfuri organici (7). Infine la funzione bivalente del solfo nei tetranitrososolfuri è pure illustrata dalle analogie fra i due tipi (8):



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

(2) Questi Rendiconti, vol. XVI (1907), pag. 542.

(3) Ibidem, pag. 658.

(4) O. Pavel, Berichte, XV (1882) II, pag. 2600.

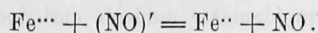
(5) Michaelis, Graham-Otto Lehrb. der anorg. Chemie, vol. IV, 1, pag. 728 (5ª ediz.).

(6) Comptes Rendus, 122, (1896), pag. 137.

(7) O. Pavel, loc. cit., pag. 2609.

(8) R. A. Hofmann O. F. Wiede, Zeit. anorg. Chemie, 8 (1895), pag. 318.

Il punto più saliente del problema della costituzione dei nitrososolfuri è quello della funzione dei gruppi nitrosilici: anche ammesso che i quattro atomi di ferro dell'eptanitrososolfuro  $RFe_4S_3(NO)_7$  siano ferrosi, costituendo essi con l'atomo metallico R, monovalente, un complesso di nove valenze positive, e potendo il solfo saturarne solo sei, le altre tre dovranno essere saturate dall'aggruppamento  $(NO)_7$ . Io ho dimostrato che questo gruppo può produrre acido iponitroso; ma anche in condizioni opportune con un eccesso di un sale ferrico, sette molecole di biossido di azoto (<sup>1</sup>). Tutto ciò fa ritenere che in realtà ossigeno ed azoto siano collegati atomo ad atomo: ma quei gruppi nitrosilici che esercitano una valenza alogenica,  $(NO)'$ , per produrre biossido di azoto devono subire un'ossidazione, così si spiega l'ufficio dell'eccesso di sale ferrico occorrente, secondo l'equazione:



Una tale ossidazione non la patisce l'acido iponitroso: qui si presenta la questione principale, dell'azoto, nei sali di Roussin. Si devono ammettere aggruppamenti NO monovalenti capaci di generare iponitriti e di ridurre i sali ferrici a ferrosi. Dal grado di ossidazione degli atomi di ferro dipende solo il numero dei gruppi nitrosilici che agiscono da monovalenti: nel caso che tutti quattro gli atomi di ferro sieno ferrici, tutti sette avranno una funzione analoga. Io ho supposto che i nitrososolfuri fossero sali ferrici, escludendo che in essi fossero contenute delle molecole di biossido di azoto di addizione, come altrimenti si dovrebbe ammettere. Già in via assoluta si deve riconoscere, che il ferro sia per lo meno in parte trivalente: gli eptanitrososolfuri con i cianuri metallici producono nitroprussati; con la fenilidrazina, riducente, ossido ferrico. Ma resistono all'idrossilamina, all'idrazina, a molti riduttori (<sup>2</sup>): e la fenilidrazina conduce ad ossido ferrico e all'etere  $(C_6H_5)_2Fe_2S_2(NO)_4$ . L'aggruppamento tetra si ottiene comunemente da quello epta per azione degli alcali a caldo, ciò che rende molto probabile che esso sia completamente ferrico.

Recentemente I. Bellucci e P. De-Cesaris (<sup>3</sup>) ammisero che i sali di Roussin fossero in gran parte ferrosi, basandosi su di un confronto istituito, fra il loro comportamento con l'acido cloridrico e quello dei solfosali ferrosi e ferrici ordinari. Il solfuro ferrico produce sale ferroso, deponendo solfo, riducendosi il ferro a ferroso: nei sali di Roussin si ha solo un lieve deposito di solfo. Ma in tutto questo confronto non si tenne conto dell'azoto,

(<sup>1</sup>) Cambi, loc. cit., pag. 547.

(<sup>2</sup>) I. Bellucci e P. De-Cesaris, questi Rendiconti, vol. XVI, pag. 741.

La resistenza ai riduttori non contraddice l'ipotesi che i sali di Roussin siano completamente ferrici. Ammettendo che anche solo in parte essi siano ferrici, bisogna riconoscere che in realtà il ferro trivalente in essi contenuto resiste ai riducenti.

(<sup>3</sup>) Loc. cit.

e delle proprietà riducenti dei gruppi nitrosilici contenuti nei nitrososolfuri: l'idrogeno solforato potrà sfuggire riducendo solo una parte del ferro (1). Tali proprietà riducenti risultavano da una mia esperienza descritta nella mia prima Nota (2). Facendo agire il sale potassico di Roussin, su di un eccesso di solfato di argento a caldo, in ambiente acido, io notai la formazione completa di solfato ferroso in soluzione: precipitando il solfo come solfuro di argento. Dunque escludendo l'azione riducente dell'idrogeno solforato.

Ho ripetuto queste esperienze, seguendo il processo quantitativamente. Ponendo in un palloncino un eccesso di solfato di argento con acido solforico diluito; scacciata l'aria per ebollizione in corrente di anidride carbonica, ho fatto sgocciolare a caldo la soluzione del nitrososolfuro  $KFe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$ , preparato e purificato con i metodi ben noti. Durante la reazione ho fatto gorgogliare nel liquido rapidamente anidride carbonica; infine ho riscaldato all'ebollizione per scacciare gli ossidi di azoto formati. Nel liquido filtrato, per togliere qualsiasi influenza del solfuro di argento, che però ho notato essere trascurabile in molti casi, ho dosato il ferro con il permanganato. Espongo qui i risultati di alcune delle esperienze seguite:

- I. gr. 0,4188 di nitrososolfuro hanno consumato gr. 0,02267 di ossigeno.
- II. gr. 0,4972 di nitrososolfuro hanno consumato gr. 0,02696 di ossigeno.

Calcolando come ferro, ferroso, per ogni molecola  $KFe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$  corrispondono:

- I. ad atomi di ferro 3,97; II. ad atomi di ferro 3,98.

La riduzione del ferro può considerarsi quindi quantitativa. Ho anche notato facendo avvenire la reazione in maniera più tumultuosa, variando la temperatura, l'acidità, che il ferro poteva in alcuni casi subire una riduzione parziale: questo riprova che una gran parte dei gruppi nitrosilici, monovalenti, può sfuggire nel doppio scambio all'ossidazione e generare acido iponitroso, che produrrà nelle mie esperienze protossido di azoto (3).

Ma il potere riducente dei gruppi NO dei nitrososolfuri si manifesta in modo anche più caratteristico. Facendo reagire un'eptanitrososolfuro su un eccesso di solfato ferrico e di solfato di argento in presenza di acido solforico, si

(1) I tetranitrososolfuri producono con acido cloridrico soluzioni limpide (Bellucci e De-Cesaris, *ibidem*) quindi l'idrogeno solforato sfugge senza venire menomamente ossidato. Si dovrebbero altrimenti considerare i tetranitrososolfuri come sali puramente ferrosi: ma essi generano in ambiente lievemente acido gl'eptanitrososolfuri, che contengono indubbiamente del ferro ferrico. L'azione degli acidi, come dimostrano le mie esperienze, può favorire solo la riduzione del ferro.

(2) *Loc. cit.*, pag. 547.

(3) Ho osservato talvolta a freddo, in queste misure, separazione di argento metallico, ma ho constatato che era dovuta all'azione del solfato ferroso formatosi su quello d'argento.

ha uno svolgimento quantitativo di biossido di azoto, con formazione di sette atomi ferrosi per ogni molecola di sale; e si produce solfuro di argento.

Ho fatto agire come nelle esperienze su descritte l'eptanitrososolfuro  $KFe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$ , su la miscela di solfato di argento, di solfato ferrico, preparato esente da acido nitrico e da sale ferroso, e acido solforico diluito. Oltre il sale ferroso formatosi, ho dosato anche il solfuro di argento, per controllo: riassumo alcuni risultati delle molte esperienze seguite.

- I. gr. 0,1800 di eptanitrososolfuro consumarono gr. 0,01696 di ossigeno.
- II. gr. 0,2236 di eptanitrososolfuro consumarono gr. 0,02105 di ossigeno.
- III. gr. 0,2060 di eptanitrososolfuro consumarono gr. 0,01997 di ossigeno, e dettero gr. 0,2614 di solfuro di argento.

Per ogni molecola  $KFe_4S_3(NO)_2 \cdot H_2O$

	I.	II.	III.
atomi di ferro	6,91	6,90	7,10
atomi di solfo	—	—	3,00

Ho ripetuto i dosaggi di biossido di azoto <sup>(1)</sup>, e usando sali purissimi ho ottenuto risultati esattamente quantitativi; per controllo ho dosato il ferro ferroso formatosi in soluzione <sup>(2)</sup>.

I. gr. 0,1169 di nitrososolfuro fornirono cc. 33,0 di biossido di azoto a mm. 758 di pressione e alla temperatura di 16°.

II. gr. 0,1212 di nitrososolfuro fornirono cc. 33,2 di biossido di azoto a mm. 758 di pressione e alla temperatura di 8°.

La soluzione da cui si era svolto il gas ha consumato gr. 0,01152 di ossigeno.

Calcolando sette atomi di ferro per ogni molecola  $KFe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$

	I.	II.
NO in cento parti, calcolato 35,82 trovato	35,69	35,62
Fe in cento parti, calcolato 66,63 trovato	—	66,35

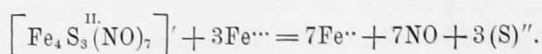
Il gas misurato veniva completamente assorbito dalla soluzione di solfato ferroso.

Per mettere ancora in evidenza l'ufficio del solfato ferrico ho dosato il gas che si svolge quando si faccia reagire il sale di Roussin sul solo solfato di argento. In questa reazione col nitrato di argento io ho isolato, l'anno scorso, iponitrito di argento, quindi si deve svolgere protossido di azoto sotto

<sup>(1)</sup> Loc. cit., pag. 547.

<sup>(2)</sup> I dosaggi di biossido di azoto vennero eseguiti con un apparecchio Schulze-Tiemann munito di canna a mercurio. Il nitrososolfuro veniva introdotto lentamente per mezzo di un imbuto a rubinetto affilato a punta capillare, alla temperatura di 40°-50°.

l'azione dell'acido solforico (1). In questo caso il gas sarà un miscuglio di biossido e di protossido di azoto, essendo il ferro ferrico in difetto. Il volume del gas svoltosi era infatti molto inferiore alla quantità calcolata come biossido di azoto. La diminuzione di volume è resa tanto più notevole per la solubilità del N<sub>2</sub>O nell'acqua, è variabile a seconda delle condizioni di esperienza: il gas svolto viene assorbito solo in parte dalla soluzione di solfato ferroso. Tutto ciò riconferma che la produzione di sette molecole di NO è necessariamente collegata con la formazione di sette ioni ferrosi. La reazione che il complesso delle mie misure nettamente definiscono, può essere rappresentata, prescindendo anche da ogni ipotesi sul grado di ossidazione del ferro degl'eptanitrososolfuri nella maniera seguente:



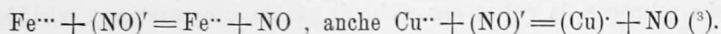
Evidentemente nella mia ipotesi tutti sette gli atomi di ferro verrebbero ridotti dai sette gruppi (NO)'.

È notevole l'azione del solo solfato rameico confrontata con quella del solo solfato di argento; facendolo agire nelle stesse condizioni in soluzione debolmente acida.

Gr. 0,1224 di eptanitrososolfuro potassico dettero cc. 34,0 di biossido di azoto a mm. 758 di pressione e a 11°.

NO per cento calcolato 35,82 trovato 35,73.

E ho ottenuto in numerose prove sempre risultati quantitativi. In questo caso l'ossidante deve essere il rame stesso, che come solfuro passa facilmente a rameoso (2), e si avrà oltre la reazione:



Tutto quanto ho esposto riconferma che nei sali di Roussin non è contenuto il residuo dell'acido iponitroso (ON:NO)''; bisogna ammettere in essi un'altra forma di aggruppamento (NO)', monovalente, capace di partecipare, anche contemporaneamente, a due reazioni: generare acido iponitroso da un lato, e dall'altro, sotto l'azione di ossidanti diversi produrre biossido di azoto. L'ipotesi più semplice sarebbe ammettere un aggruppamento nitrosilico analogo a quello dei nitrosoderivati, R.NO, della chimica organica: ma i nitrososolfuri presentano grande resistenza a numerosi reattivi che facilmente agiscono su quelli. Tale resistenza potrebbe forse paragonarsi alla stabilità dei nitriti cobaltici complessi. In tale ipotesi i nitrososolfuri sarebbero derivati dalla diossiammoniaca; che produce per polimerizzazione acido ipo-

(1) Per la scissione  $\text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_2 = \text{H}_2 \text{O} + \text{N}_2 \text{O}$ .

(2) Brauner, Chem. News, n. 74, 99.

(3) Questa è un'antica esperienza di Roussin. Annales, 52 (3) (1858), 291.

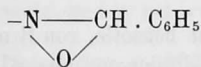
nitroso, e forse possiede, come accennano le riduzioni compiute da certi corpi che cedono il nitrossile, un potere riducente notevole.

La stranezza e la caratteristica dei ferronitrososolfuri risiede nella forma speciale di combinazione dell'azoto, che in essi esiste. Lo studio di questo tipo di combinazione inorganica dell'azoto, che le mie esperienze hanno messo in evidenza, io intendo proseguirlo: sia cercando di porre in maggior luce l'aggruppamento (NO)' nei nitrososolfuri in genere, e nei composti affini; sia cercando di estendermi ad altri composti del ferro, come di altri elementi (1).

**Chimica.** — *Azione della Idrossilammina libera sulla Santonina* (2). Nota di LUIGI FRANCESCONI e GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Nella precedente Nota furono descritti i composti che si ottengono per azione dell'idrossilammina sulla santonina; nella presente riportiamo i primi risultati dello studio di essi.

Come E. Bamberger e L. Rudolf (3) hanno dimostrato, nelle idrossilamminossime i gruppi idrossilamminici si combinano con la benzaldeide e danno il benzalderivato della formola



e tanto i suddetti quanto i gruppi ossimici reagiscono con il cloruro di benzoile e danno i benzoilderivati. Noi abbiamo perciò sottoposto all'azione di questi reattivi i nostri prodotti al fine di dimostrarne la costituzione.

#### SANTONINIDROSSILAMMONIO-IDROSSILAMMINOSSIMA.

##### *Benzalderivato.*

Si sospendono g. 2 di santoninidrossilammonio-idrossilamminossima in poco alcool metilico, si porta all'ebollizione e si va aggiungendo a poco a poco benzaldeide fino a che non si ha soluzione limpida. A questo modo s'impiega, rispetto alle quantità equimolecolari, un eccesso di benzaldeide.

(1) Ho scelto il nome di nitrososolfuri, in luogo di quello di nitrosolfuri, per lo stato di riduzione in cui si trova l'azoto del gruppo NO di questi corpi rispetto a quello dei nitroprussati.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Cagliari.

(3) Berichte XL, pag. 2236.