

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

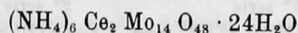
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Risulta dunque che per una molecola di ossido ceroso sono contenuti nel composto sei molecole di ammoniaca, quattordici di anidride molibbdica e ventisette di acqua.

Il cero-molibdato di ammonio può quindi essere rappresentato con la formola:



per la quale si calcola:

	NH ₃	Ce ₂ O ₃	Mo O ₃	H ₂ O
%	3,49	11,20	68,73	16,58

Lantano-molibdato di ammonio. — Questo composto venne preparato analogamente al cero-molibdato. Si presenta in cristalli trasparenti, bianchi, con lievissima tinta gialliccia.

L'analisi ne fu eseguita seguendo i procedimenti sopra indicati e diede dei risultati abbastanza concordanti con la formola $(\text{NH}_4)_6 \text{La}_2 \text{Mo}_{14} \text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$:

	NH ₃	La ₂ O ₃	Mo O ₃	H ₂ O + NH ₃
Calcolato %	3,49	11,09	68,82	20,10
Trovato "	3,72	11,00	68,37	20,89

Bisogna notare che il prodotto sottoposto all'analisi conteneva circa il 0,4 % di cloruro di ammonio.

Chimica. — *Sulle probabili formole di costituzione dei ferronitrosolfuri* (1). Nota di I. BELLUCCI e P. DE CESARIS, presentata dal Socio CANNIZZARO.

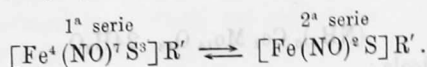
Nell'ultima nostra Nota (2) abbiamo riassunto i risultati da noi ottenuti nelle demolizioni sia dei nitrosolfuri della 1^a serie $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^2]\text{R}'$ che di quelli della 2^a serie $[\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S}]\text{R}'$, ed abbiamo in base a quelli riconfermato la nostra convinzione che questi sali complessi non possano essere considerati come derivati del ferro trivalente, ma sibbene come composti di tipo ferroso.

A portare altra luce sulla costituzione dei ferronitrosolfuri ci sembra ora opportuno di rivolgere l'attenzione all'importante e reciproco passaggio che così facilmente si verifica fra i nitrosolfuri delle due serie, tanto più che dai fatti che si osservano in tale scambievole passaggio, in unione con quelli stabiliti nelle nostre demolizioni su ricordate, noi crediamo di potere fin d'ora dedurre per questi sali delle ipotesi circa la loro formola di costituzione.

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

(2) Questi Rendiconti, 17 (2), 424 (1908).

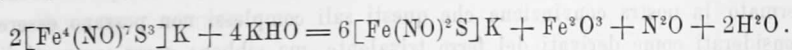
È noto che i nitrosolfuri della 1^a serie, per azione degli idrati alcalini in soluzione, a caldo, si trasformano in quelli della 2^a serie, e viceversa questi possono con grande facilità, sotto l'influenza ad es. dell'anidride carbonica, ritornare al tipo primitivo:



Questo passaggio che si presenta tanto più interessante, data la facilità con la quale può avvenire, era stato nelle sue linee generali osservato dallo stesso Roussin, lo scopritore dei ferronitrosolfuri, e quindi nuovamente ripreso in esame dagli autori che successivamente si sono occupati di questi sali. Convien però giungere fino a Pawel (1), che è stato il primo a stabilire la composizione esatta dei ferronitrosolfuri secondo le formole che oggidì adottiamo, per trovare ben descritto l'andamento delle reazioni e dei fatti che si osservano nel passaggio scambievole ora ricordato. Ed è in verità grande merito di Pawel l'aver formulato due equazioni che rappresentano esattamente la trasformazione mutua dei due tipi di nitrosolfuri. Dato questo punto che si presenta di massimo interesse per la costituzione di tali composti, e dato che Pawel (loc. cit.) riporta queste due equazioni con l'apparenza di una semplice interpretazione teorica (giacchè egli non accenna ad averle controllate sperimentalmente), è sembrato a noi necessario di verificare quantitativamente ed in tutti i loro lati l'andamento delle due reazioni suddette, e quindi implicitamente l'esattezza o meno delle equazioni stabilite dal Pawel.

Abbiamo a tal uopo eseguite, con la maggiore esattezza che ci era consentita, delle indagini quantitative, tenendo di mira non solo le quantità dei rispettivi nitrosolfuri dalle quali si partiva e quelle a cui si giungeva, ma determinando anche quantitativamente i prodotti secondari delle due reazioni. Come conclusione di tali nostre indagini non possiamo che confermare pienamente l'esattezza delle equazioni seguenti stabilite dal Pawel.

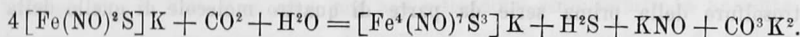
Il passaggio dei nitrosolfuri della prima serie a quelli della seconda per opera degli idrati alcalini a caldo, avviene secondo il processo seguente (2):



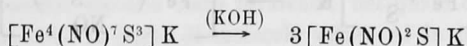
(1) Berichte, 15, 2600 (1882).

(2) L'attribuire al sale della seconda serie la formola semplice potrebbe sembrare che stia contro la dimostrazione data da K. A. Hofmann (Zeitschr. f. Anorg., 9, 295, 1895) che agli eteri organici corrispondenti spetta un peso molecolare doppio del più semplice supponibile. Noi facciamo osservare a questo riguardo che la grandezza molecolare degli eteri non deve e non può essere sempre confusa con quella dei sali e degli acidi corrispondenti. L'acido fluoridrico in soluzione acquosa ha peso molecolare semplice, e formola semplice hanno anche i fluoruri alchilici e alcalini; ma quando si neutralizzi l'acido fluoridrico con gli alcali o lo si metta a reagire con ossido di mercurio, esso si comporta come H_2Fl_2 . Agli ipofosfati alcalini spetta in soluzione la molecola doppia $\text{X}'_4\text{P}_2\text{O}_6$,

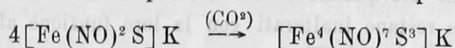
Il passaggio inverso dai nitrosolfuri della seconda serie a quelli della prima, per opera della anidride carbonica in soluzione acquosa, avviene secondo l'equazione:



Riassumendo tali reazioni si ha: quando si passa dalla prima alla seconda serie

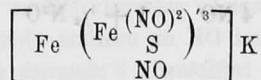


si separa un atomo di ferro allo stato ferrico e si svolge un atomo di azoto come N_2O ; quando invece si passa dalla seconda alla prima serie



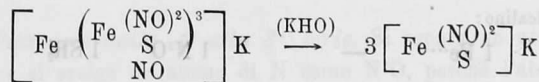
si svolge un atomo di zolfo come acido solfidrico, si eliminano un atomo di azoto ed uno di potassio con formazione di iponitrito potassico, e due altri atomi di potassio si trasformano in carbonato.

Dall'andamento di tali reazioni reciproche, che avvengono così facilmente, risulta in modo ben chiaro come il nitrosolfuro della seconda serie $[\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S}] \text{K}$ debba formare parte integrante di quello della prima serie, ossia, più precisamente, considerando le proporzioni delle rispettive molecole di nitrosolfuro che intervengono nei due passaggi ora accennati, si deduce che tre anioni $[\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S}]'$ della seconda serie devono trovarsi nel nitrosolfuro della prima serie $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3] \text{K}$. Tale fatto non può trovare migliore espressione se non ammettendo per l'appunto che tre anioni monovalenti $[\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S}]'$ stiano a funzionare da radicali alogenici nell'interno della molecola $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3] \text{K}$, secondo la formola:



formola che interpreta molto bene, come ora vedremo, i mutui passaggi dall'una all'altra serie di nitrosolfuri.

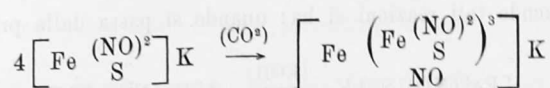
Infatti, per azione della potassa, da una molecola del nitrosolfuro della prima serie se ne formano tre di quello della seconda serie, giacchè i tre anioni $\left(\text{Fe} \begin{array}{c} (\text{NO})^2 \\ \text{S} \end{array} \right)'$ si distaccano inalterati, venendo salificati dalla potassa:



mentre l'etere dimetilico ha la formola $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3$. Gli iodati alcalini hanno peso molecolare semplice, mentre nelle soluzioni di acido iodico esistono rapporti piuttosto complicati tra HIO_3 e $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_6$. Le relazioni tra acidi, sali ed eteri non sono perciò le più semplici immaginabili, e nulla quindi impedisce di attribuire al nitrosolfuro di potassio della seconda serie la formola $[\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S}] \text{K}$, malgrado che all'etere etilico spetti l'altra $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2](\text{C}^2\text{H}_5)^2$.

mentre si separa l'atomo di ferro isolato (come Fe^2O^3) e si svolge l'NO isolato (allo stato di N^2O).

Nel passaggio inverso si ha invece formazione di una molecola di nitrosolfuro della prima serie da parte di quattro molecole di quello della seconda:

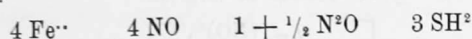


durante il quale passaggio, sempre in perfetto accordo con i risultati sperimentali, si ha che dei quattro anioni della seconda serie che prendono parte alla reazione, tre restano inalterati con la loro funzione alogenica, mentre il quarto anione $\left[\text{Fe} \begin{array}{c} (\text{NO})^2 \\ \text{S} \end{array} \right]'$, perdendo un gruppo NO ed un atomo di zolfo va a costituire, col residuo della sua molecola, il nucleo dei nitrosolfuri della prima serie.

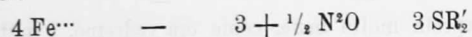
La formola suddetta, la quale deriva direttamente dalle importanti relazioni che corrono fra i nitrosolfuri delle due serie, deve ora essere discussa circa il grado di ossidazione da attribuirsi ai singoli elementi che la costituiscono. Per illuminarci su questa via è necessario che noi rammentiamo i risultati ottenuti nelle varie demolizioni a cui abbiamo sottoposti i nitrosolfuri delle due serie (vedi ultima nostra Nota, loc. cit.), giacchè è logico che le interpretazioni che possono darsi devono essere in accordo con quelli.

Dalla demolizione dell'anione $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]$ risultano:

in ambiente acido:

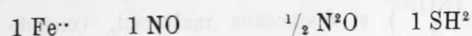


in ambiente alcalino:

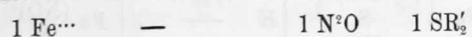


Dalla demolizione dell'anione $[\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S}]$ risultano:

in ambiente acido:



in ambiente alcalino:

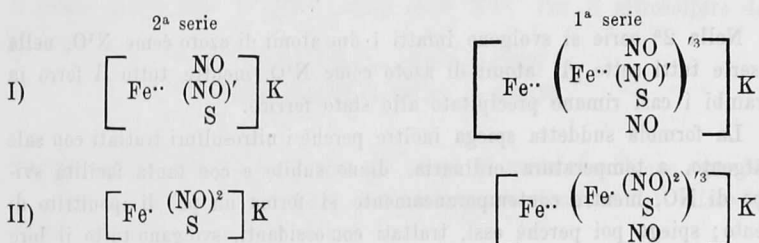


Ponendo in disparte lo zolfo che è sicuramente di forma solfidrica, non rimangono a discutersi che il grado di ossidazione degli atomi di ferro e la funzione dei gruppi NO. Riflettendo che il primo deve trovarsi in intima dipendenza con quest'ultima, noi riteniamo più agevole e sicuro affrontare la questione dal lato del grado di ossidazione degli atomi di ferro, dalla

risoluzione finale del quale problema è da attendersi la spiegazione ultima della costituzione dei nitrosolfuri.

Per tutte le numerose ragioni che abbiamo esposto specialmente nell'ultima nostra Nota (loc. cit.) noi non riteniamo ammissibile la presenza del ferro ferrico nei nitrosolfuri. Eliminando quindi questo grado di ossidazione, la questione rimane limitata al ferro ferroso, ad ammettere cioè che il ferro dei nitrosolfuri sia allo stato bivalente, nel quale caso la funzione dei gruppi NO sarebbe in parte di molecole sature ed in parte di radicali alogenici. Si può tuttavia fare anche l'ipotesi che una parte del ferro si trovi in un grado minimo di ossidazione, finora non rivelato, vale a dire nella forma monovalente; secondo tale ipotesi, la quale, non deve apparire eccessivamente azzardata, sarebbe allora concesso di attribuire a tutti i gruppi NO la funzione di molecole sature.

Secondo il nostro modo di vedere non rimane quindi che da scegliere fra questi due tipi di formole:



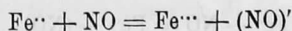
Come vedesi, secondo la formola I il nitrosolfuro della 2^a serie $[\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S}]\text{K}$ contiene un NO alogenico ed uno con funzione di molecola satura; quello della 1^a serie contiene un NO isolato come molecola satura. Secondo la formola II in entrambi i nitrosolfuri tutti gli NO sono considerati come molecole sature ed il solo zolfo esplica la funzione alogenica.

Esaminiamo questi due tipi di formole per vedere se essi soddisfano a tutto l'insieme delle conoscenze che sino ad oggi si hanno sui ferronitrosolfuri.

Formola I.

Secondo tale formola si spiegano tutti i fatti fondamentali sinora osservati.

1°. *Passaggio dalla 1^a alla 2^a serie.* Si separa un atomo di ferro come Fe^2O^3 e si svolge un atomo di N come N^2O , perchè l'atomo $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ isolato riduce in ambiente alcalino l'NO isolato:

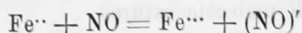


mentre i tre radicali $(\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S})'$ danno tre molecole di nitrosolfuro della 2^a serie $[\text{Fe}(\text{NO})^2\text{S}]\text{K}$.

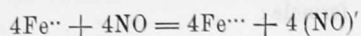
2°. *Passaggio dalla 2ª alla 1ª serie.* Quattro molecole di nitrosolfuro della 2ª serie vanno a costituirne una della 1ª serie. Da una molecola $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]\text{K}$ si elimina un $(\text{NO})'$, un atomo di zolfo, e l'atomo $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ che rimane va insieme alla molecola satura di NO, a costituire il nucleo dei nitrosolfuri della 1ª serie.

3°. *Demolizioni in ambiente acido.* L'accordo con l'esperienza è completo. Il nitrosolfuro della 2ª serie svolge un azoto come NO ed uno come N°O ; quello della 1ª serie quattro atomi di azoto come NO e tre come N°O . Tutto il ferro rimane disciolto allo stato ferroso.

4°. *Demolizione in ambiente alcalino.* In ambiente alcalino il ferro ferroso riduce la molecola satura NO ad N°O , passando tutto a ferrico. Per la 2ª serie si ha:



per la 1ª serie:



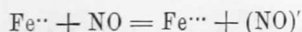
Nella 2ª serie si svolgono infatti i due atomi di azoto come N°O , nella 1ª serie tutti sette gli atomi di azoto come N°O , mentre tutto il ferro in entrambi i casi rimane precipitato allo stato ferrico.

La formola suddetta spiega inoltre perchè i nitrosolfuri trattati con sale di argento, a temperatura ordinaria, diano subito e con tanta facilità sviluppo di NO, mentre contemporaneamente si forma un po' di iponitrito di argento; spiega poi perchè essi, trattati con ossidanti, svolgano tutto il loro azoto sotto forma di NO, giacchè l'azione ossidante si esplica su gruppi alogenici $(\text{NO})'$ che passano ad NO.

Formola II.

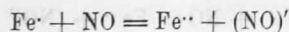
Pure con tale formola si spiegano tutti i fatti fondamentali finora osservati.

1°. *Passaggio dalla 1ª alla 2ª serie.* Si separa un atomo di ferro allo stato di $\text{Fe}^{\circ}\text{O}^3$ e si svolge un atomo di azoto come N°O , perchè l'atomo $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ isolato riduce in ambiente alcalino il gruppo NO isolato:



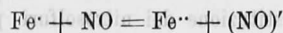
mentre si formano tre molecole di nitrosolfuro della 2ª serie.

2°. *Passaggio dalla 2ª alla 1ª serie.* Una molecola $[\text{Fe} \begin{smallmatrix} (\text{NO})_2 \\ \text{S} \end{smallmatrix}]\text{K}$ perde un atomo di solfo, e subendo il processo:

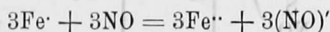


fornisce un atomo di ferro bivalente, dando luogo alla formazione di iponitrito, e conservando una molecola satura di NO.

3°. *Demolizioni in ambiente acido.* In ambiente acido il ferro monovalente riduce l'NO saturo ad (NO)'. Difatti per il nitrosolfuro della 2ª serie si ha:

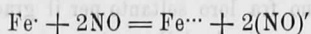


e quindi dalla sua demolizione risulta Fe[·], un azoto come NO ed uno come N²O. Per il nitrosolfuro della 1ª serie si ha:

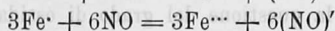
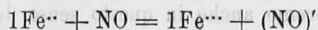


e si hanno infatti 4Fe[·], quattro atomi di azoto come NO e tre come N²O.

4°. *Demolizioni in ambiente alcalino.* In ambiente alcalino il ferro si ossida a ferrico a spese dei gruppi NO. Per il nitrosolfuro della 2ª serie si ha:

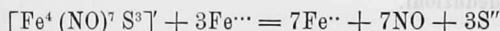


e difatti risulta Fe[·] e tutto l'azoto come N²O. Per il nitrosolfuro della 1ª serie:

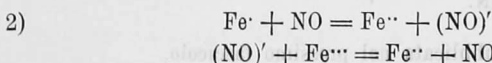
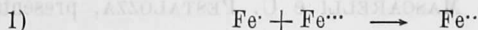


risultano infatti 4Fe[·] e tutti sette gli atomi di azoto si svolgono come N₂O.

Con la formola II si spiega parimenti perchè l'anione dei nitrosolfuri eserciti un'azione riducente. Ad es.:

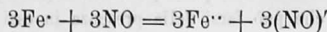


Tendendo il ferro in ambiente acido a stabilirsi a Fe[·] è naturale che avvenga uno dei seguenti due processi, diretto od indiretto:



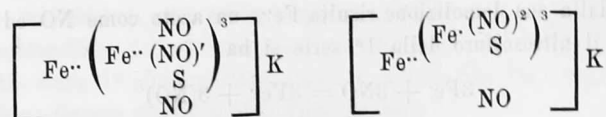
Nel 1° caso i 3Fe sono ossidati direttamente da 3Fe[·] a 3Fe[·], dando in complesso 6Fe[·]. Nel 2° caso i 3Fe sono ossidati da 3Fe[·] a 3Fe[·] indirettamente per mezzo dell'NO. In entrambi i processi risultano 6Fe[·] che si sommano all'atomo Fe[·] preesistente nella molecola del nitrosolfuro, formando in complesso 7Fe[·] mentre tutto l'azoto si svolge sotto forma di NO, come vuole l'esperienza.

Con la stessa formola si spiega anche perchè nel trattamento con un sale di argento si formi una certa quantità di iponitrito di argento. Data la grande potenza riduttrice che è logico attribuire al Fe[·], anche a temperatura ordinaria si ha:



i quali (NO)' giustificano la formazione di una certa quantità di iponitrito di argento, mentre il resto dell'NO si svolge inalterato.

Come si vede la costituzione dei nitrosolfuri può essere rappresentata da due formole diverse



ciascuna delle quali per conto suo dà pienamente spiegazione dei risultati che finora l'esperienza ci ha fornito. Entrambe le formole derivano da uno stesso schema di struttura che a noi è stato suggerito direttamente dall'esperienza e differiscono fra loro soltanto per il grado di ossidazione degli atomi di ferro⁽¹⁾. Lo stato attuale delle nostre conoscenze su questi composti non ci permette di decidere facilmente tra le due formole. Alla risoluzione ultima del problema occorrerà certamente il sussidio di nuovi fatti sperimentali e noi indirizzeremo anche in questo senso le nostre indagini. Ma lasciando in disparte la questione del grado di ossidazione del ferro, a noi interessa soprattutto far rilevare che lo schema generale della struttura dei nitrosolfuri dovrà indubbiamente rimanere quale noi lo abbiamo fissato, deducendolo dai rapporti che legano fra loro i sali della 1^a e della 2^a serie. Noi ci proponiamo di poter confermare quanto prima con nuove esperienze queste nostre deduzioni.

Chimica. — *Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati. (Equilibrio nel sistema fenolo-cicloesano).* Nota di L. MASCARELLI e U. PESTALOZZA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

⁽¹⁾ L'ammettere l'esistenza di composti del ferro monovalente non deve a parer nostro presentare alcuna difficoltà, specie oggi che assistiamo alla rivelazione continua di nuove forme di combinazioni esplicate dagli elementi. Sembra invero che al disotto della forma limite sia possibile, per molti di essi, il passaggio graduale attraverso a tutte le forme inferiori di combinazione; tutto sta nello imbattersi o nel ricercare le condizioni, certamente eccezionali o delicate, nelle quali possono a noi manifestarsi delle forme che comunemente ci sfuggono.

L'esistenza di composti del tipo Fe X' non deve quindi a priori apparire affatto eccezionale, ed è naturale che il ferro, in tale stato di ossidazione, agisca da potente riduttore, come abbiamo visto che fa nei nitrosolfuri anche a temperatura ordinaria. Dato poi l'ambiente fortemente riducente nel quale prendono origine questi sali non deve apparire strana la supposizione che può farsi della presenza in essi del ferro monovalente.