

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 derivati di un cloruro complesso di oro e fosforo* (1). Nota di MARIO LEVI-MALVANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel corso degli ultimi cinquant'anni furono, a diverse riprese, preparate varie combinazioni di tricloruro e di pentacloruro di fosforo con cloruri metallici, considerate sempre dai loro autori come composti doppi, in cui il cloruro di fosforo avesse funzione acida elettronegativa, e il cloruro metallico funzione basica elettropositiva. Recentemente A. Rosenheim e i suoi allievi hanno mostrato come nel caso dei cloruri di platino e di fosforo, preparati dallo Schutzenberger, i supposti composti doppi debbano invece considerarsi come sostanze di costituzione identica a quella delle ammine del platino, e come l'atomo bivalente di questo metallo mostri nei derivati del cloruro plato-fosforoso il suo solito numero di coordinazione, quattro. Io ho creduto non privo d'interesse riprendere lo studio dei derivati della combinazione del cloruro auroso col tricloruro di fosforo, preparata dal Lindet nel 1887 (Ann. d. chim. et d. phys. [6] 11, pag. 177) tanto più che, mentre pel platino e per altri metalli bivalenti, trivalenti e tetravalenti esistono ricche serie di composti complessi in rapporti genetici ben determinati, per l'oro e per altri atomi metallici monovalenti ad esso analoghi, come l'argento e il rame, i complessi sono scarsi e sporadici. Ho dunque ripreparato il cloruro auro-fosforoso e il suo derivato con alcool metilico con metodi che permettessero la lavorazione di maggiori quantità di sostanza e rendimenti migliori che non quelli possibili coi metodi del Lindet. La determinazione crioscopica in benzolo, del peso molecolare del derivato metilico, mostra che gli compete la formola semplice $\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{OCH}_3)_3$, e che in soluzione benzenica a temperatura bassa è poco ionizzato. Il suo comportamento in soluzione acquosa ed alcoolica e l'esistenza d'un derivato cloroplatinico, dimostrano l'esistenza d'un catione complesso monovalente, $\text{Au} \cdot \text{P}(\text{OCH}_3)_3'$. La poca stabilità di questo catione mi condusse a riprendere lo studio d'un interessante composto già ottenuto da Cahours e Gal per azione riducente della trietilfosfina sulla soluzione alcoolica di cloruro aurico. Questo cloruro di auro-trietilfosfina $[\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] \text{Cl}$ ha comportamento in tutto analogo al cloruro di aurofosfito di metile, ma è molto più stabile, e si comporta veramente come un sale complesso, in cui l'oro è celato ai suoi reagenti ordinari.

Pel passaggio dallo stato tri- allo stato monovalente dell'atomo d'oro non ho trovato nella letteratura altro esempio analogo a quello della trietil-

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

fosfina. Ho constatato che questa azione riducente sul cloruro aurico è propria di tutti i composti del fosforo trivalente. Mentre tutti gli ordinari riducenti del cloruro aurico precipitano subito il metallo; i composti del fosforo trivalente lo riducono a cloruro auroso e si combinano con questo. Ho fatto in proposito le seguenti esperienze:

1° La soluzione gialla di cloruro aurico in etere anidro è decolorata istantaneamente dall'aggiunta di qualche goccia di tricloruro di fosforo: svaporando con precauzione si ottengono gli aghi incolori del composto Au Cl. P Cl^3 .

2° L'etere trimetilfosforoso riduce la soluzione alcoolica di cloruro aurico, precipitando il cloruro di aurofosfito di metile. Così questo composto è stato ottenuto non solo per sintesi diretta, ma anche per riduzione.

3° La soluzione alcoolica di trifenilfosfina riduce la soluzione alcoolica di cloruro aurico precipitando il cloruro di auro-trifenilfosfina. Questo composto è stato preparato in una certa quantità, e studiato. La determinazione crioscopica del peso molecolare ha confermato i risultati ottenuti dal cloruro di aurofosfito di metile e la formula: $[\text{Au. P}(\text{C}^6\text{H}^5)^3] \text{Cl}$.

Il catione auro-trifenilfosfina si è mostrato più stabile ancora del catione auro-trietilfosfina, e il sale ha fornito non solo un derivato cloroplantinico, ma anche un solfato; questo risultato è notevole in quanto dimostra bene la funzione basica derivata al catione dalla presenza del composto fosforoso, perchè, com'è noto, non si conoscono sali ossigenati dell'oro monovalente.

Stabilito il tipo di questi complessi, era interessante da studiarsi la loro tendenza ad una maggior complessità. La loro estrema solubilità a freddo in piridina pareva indicare un'attitudine ad accogliere questa base nel catione, ma l'esperienza non confermò questa previsione, perchè le soluzioni piridiniche si conservano inalterate e ridanno i sali com'erano stati disciolti: la piridina pare quindi agire come un semplice solvente. Invece l'ammoniaca si combina facilmente nella proporzione di due molecole ad una molecola di cloruro complesso. Già Lindet aveva preparato $\text{Au Cl. P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3. 2\text{NH}^3$.

Io ho preparato il cloruro di auro-amino-fosfito di metile, e il cloruro di auro-amino-trietilfosfina. Il cloruro di auro-amino-trifenilfosfina non si potè ottenere, perchè il cloruro di auro-trifenilfosfina è assolutamente insolubile nell'ammoniaca. Ora è da notarsi che questi derivati ammoniacali sono molto instabili in soluzione, e tanto più instabili quanto più stabile è il catione aurofosforoso da cui derivano: il catione auro-trifenilfosfina che è molto più stabile de' suoi omologhi pare addirittura incapace di assorbire ammoniaca.

L'instabilità di questi derivati ammoniacali si può ricondurre ad una regola generale ammessa dal Werner pei composti coordinativamente non saturi, i quali mostrano bensì in alcuni casi tendenza ad uno stato di maggior

saturazione, ma i composti più saturi che se ne ottengono sono sempre molto instabili.

Cloruro auro-fosforoso $[\text{Au} \cdot \text{P Cl}^3] \text{Cl}$.

Sulla preparazione del cloruro auroso è da notarsi che riesce molto più agevole partendo dal cloruro aurico giallo, ottenuto per concentrazione della soluzione d'oro in acqua regia che non dal cloruro bruno, che si trova in commercio, il quale scaldato pure con precauzione si riduce volentieri in oro. La riduzione si fa bene in capsula di porcellana immersa in bagno d'olio. Per ottenere cloruro auroso più puro che sia possibile conviene disidratare il cloruro aurico giallo fuso in un liquido rosso-bruno a 170-180°, e solo quando si è ottenuta una massa di cristallini rosso-bruni anidri, portare la temperatura a 220°. Mantenendo questa temperatura e polverizzando con una spatola i grumoli di cloruro aurico si ottiene rapidamente cloruro auroso giallo-canarino. Non bisogna prolungare l'azione del calore oltre il necessario, perchè il cloruro auroso non è affatto stabile a 200°. Anzi questa sua facilità a ridursi per l'azione prolungata, anche di un mite calore, rende difficile la preparazione sintetica di composti complessi, quantunque esso vi dimostri una certa tendenza. Versando ammoniaca sul cloruro auroso, questo in parte si riduce, in parte si converte in una polvere bianca; se appena si scalda tutto quanto se ne va in oro.

Io ho sottoposto il cloruro auroso all'azione di ossido di carbonio secco, scaldando verso i 100°. Ottenni un sublimato di cristallini incolori lucenti, ma in così piccola quantità da non invitare a proseguirne lo studio.

Simile risultato ebbi dall'azione di corrente di ossido di carbonio su cloruro auroso sospeso in tetracloruro di carbonio, e dall'azione di una soluzione di piridina in tetracloruro di carbonio.

Il cloruro auroso si scioglie invece molto bene in triclорuro di fosforo. Lindet preparava il cloruro aurofosforoso in tubo chiuso scaldando a 150°. È invece molto più comodo sciogliere direttamente il cloruro auroso in triclорuro di fosforo in un pallone di vetro, e si può lavorare naturalmente molto maggior quantità di sostanza. Occorre solo osservare che il triclорuro di fosforo sia privo di pentacloruro, altrimenti si ottiene il composto giallo al massimo $\text{Au Cl}^3 \cdot \text{P Cl}^5$.

Per 10 gr. di cloruro auroso è opportuno impiegare 700 gr. di triclорuro di fosforo; la reazione va condotta al riparo dall'umidità, comincia già a freddo, e procede rapidamente facendo bollire leggermente il liquido in pallone munito di refrigerante a ricadere. Per raffreddamento le pareti del pallone si tappezzano d'un fitto tessuto di aghi lunghi brillanti incolori. Concentrando con precauzione il liquido si ottiene tutto il composto disciolto.

Siccome Rosenheim e Löwenstamm avevano ottenuto $\text{Pt Cl}^2 \cdot \text{P Cl}^3$ per azione diretta di triclорuro di fosforo su bicloruro di platino, e $\text{Pt Cl}^2 \cdot 2\text{P Cl}^3$

per azione di quattro molecole di tricloruro sciolto in tetracloruro di carbonio, feci anch'io un'analoga prova con tetracloruro di carbonio una volta e con benzolo un'altra, ma non ottenni altro che Au Cl. P Cl^3 .

Per l'analisi decantavo un po' di liquido caldo in un pesafiltro tarato, lasciavo cristallizzare per raffreddamento, versavo via il liquido, e ne asportavo le ultime tracce con acido carbonico secco; pesavo, e immergevo il pesafiltro aperto in una bevuta contenente acqua alcalina. I risultati concordano con quelli di Lindet e danno la formola Au Cl. P Cl^3 .

	Calcolato %	Trovato	
Au	53,24	53,03	53,10
Cl	38,37	38,65	38,54
P	8,37	8,05	—

Cloruro di auro-fosfito di metile $[\text{Au. P}(\text{OCH}^3)^3]\text{Cl}$.

Lindet lo otteneva per azione diretta di alcool metilico su cloruro aurofosforoso: la reazione troppo violenta dà un cattivo rendimento, perchè una parte di sostanza si riduce in oro. Rendimento quantitativo si ha sciogliendo in etere il cloruro aurofosforoso e aggiungendo goccia a goccia alcool metilico. Per evaporazione dell'etere in corrente d'aria si ottiene una massa di cristalli aghiformi, incolori a lucentezza sericea. Lo stesso composto si può precipitare coll'acqua dalla soluzione eterea od alcoolica in pagliette lucenti. Questo preparato, filtrato alla pompa e seccato tra carta da filtro non si conserva perfettamente, mentre i cristalli ottenuti direttamente si conservano in recipiente chiuso assolutamente inalterati, anche alla luce, per vari mesi. Il composto fonde inalterato a 100-101° e ricristallizza per raffreddamento: scaldato sopra la temperatura di fusione bolle e si decompone completamente con residuo d'oro. A freddo l'acqua non lo decompone che molto lentamente, l'acqua tiepida lo scioglie senza decomposizione, e per raffreddamento riprecipitano i cristalli aghiformi. Scaldato a lungo con acqua, si riduce completamente in oro che conserva la forma dei cristallini del cloruro, cosicchè si ha sul fondo della bevuta una massa di cristallini oro-lucenti.

È solubile in alcool metilico ed etilico, in etere, in benzolo, in cloriformio, in acido acetico e in tetracloruro di carbonio, e da quest'ultimo cristallizza in aghi bellissimi lunghi parecchi centimetri.

È solubilissimo in ammoniacca e in piridina a freddo.

L'analisi eseguita disaggregando con carbonato sodico-potassico, conferma i risultati di Lindet e porta alla formola $\text{Au Cl. P}(\text{OCH}^3)^3$

	Calcolato %	Trovato	
Au	55,26	55,35	55,05
Cl	9,96	9,37	10,12
P	8,69	8,55	—

Le determinazioni di peso molecolare furono eseguite in benzolo in cui il sale è solubilissimo a freddo.

I^a Determinazione.

Peso del solvente = gr. 18,740.
Congelamento del solvente (2 volte) = 5°,57.
Peso della sostanza = gr. 1,707.
Congelamento della soluzione (2 volte) = 4°,50.

II^a Determinazione.

Peso del solvente = gr. 17,630.
Congelamento del solvente = 5°,57.
Peso della sostanza = gr. 1,824.
Congelamento della soluzione = 4°,30.

Peso molecolare:

Calcolato	Trovato
356,65	425
	384

Tanto la soluzione acquosa fatta con acqua tiepida con molta precauzione che la soluzione alcoolica e la benzenica fatte a freddo, mescolate rispettivamente con soluzione di nitrato d'argento in acqua e in alcool danno un abbondante precipitato di cloruro d'argento.

Il sale come già si è detto è poco stabile riducendosi facilmente in oro per azione anche solo dell'acqua calda.

La soluzione acquosa satura a caldo si comporta nel modo seguente:

Decolora la soluzione gialla di acido bromidrico versatovi goccia a goccia;

precipita in fini fiocchi con bromuro alcalino;

precipita in bianco con ioduro alcalino riducendosi quasi subito in oro;

precipita con cianuro di potassio, con ferrocianuro e con ferricianuro;

con cromato di potassio o con bicromato dopo alcune ore lascia deporre un precipitato di piccoli aghi incolori;

con fosfato sodico non precipita;

con soluzione di acido cloroplatinico dà dopo poco un abbondante precipitato di fini aghi leggermente colorati in giallo.

Questo fu raccolto e analizzato:

	Calcolato per	Trovato	
	[Au. P(OCH ₃) ₃] ³ PtCl ₃		
Au	37,56	37,32	37,45
Pt	18,55	18,43	18,63
Cl	20,20	19,96	19,89

Il sale solido è sciolto da acido solforico concentrato freddo con sviluppo di cloro: la soluzione diluita con acqua dà un precipitato di aghi incolori, che però sono poco stabili. sicchè l'analisi non diede risultati conclusenti.

Cloruro di auro-trietilfosfina $[\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}^2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$.

È molto comodo da preparare perchè, come si disse, la trietilfosfina riduce il cloruro aurico sciolto in alcool etilico a cloruro auroso e si combina con questo, permettendo così di evitare la preparazione noiosa del cloruro auroso. La reazione della trietilfosfina sul cloruro aurico avviene in due fasi: prima precipita un composto giallo in forma di polvere finissima pesante, che probabilmente è un derivato del cloruro aurico, poi questo composto si ridiscioglie per dare una soluzione incolore la quale contiene il complesso di cloruro auroso e trietilfosfina. È da osservarsi che operando in soluzione alcoolica diluita non si ottiene il composto giallo, e la riduzione avviene egualmente bene; pure bene avviene quando si fa cadere goccia a goccia la soluzione aurica in soluzione alcoolica di trietilfosfina. Bisogna però sempre operare a temperatura ordinaria: scaldando si svolgono fumi bianchi di acido cloridrico e la reazione procede troppo oltre precipitando l'oro metallico. Concentrando la soluzione a bagno maria a mite calore e poi nel vuoto su acido solforico cristallizza abbondantemente una sostanza in lunghi aghi incolori bellissimi.

La stessa sostanza per aggiunta d'acqua alla soluzione alcoolica precipita in fiocchi ed alla pompa si raccoglie una massa candida sericea che al microscopio si mostra costituita da piccoli prismi sottili.

La sostanza fonde nettamente a 80° in un liquido incolore trasparente; seguitando a scaldare si decompone senza sublimare e lascia come residuo tutto l'oro.

L'analisi eseguita col solito metodo diede i seguenti risultati che stabiliscono la formula: $\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{C}^2\text{H}_5)_3$.

	Calcolato	Trovato	
Au	56,23	56,28	56,18
Cl	10,12	10,23	10,07
P	8,84	8,65	8,54

La sostanza è molto più stabile dei derivati alcoolici corrispondenti: lasciata all'aria per molti giorni non mostra traccia di decomposizione.

È solubile a freddo in alcool etilico e metilico, in etere, in benzolo, in cloroformio e in acido acetico; un po' solubile in tetracloruro di carbonio, e da questo solvente cristallizza in aghi lunghi parecchi centimetri, filiformi, raggruppati a mazzo.

È solubilissima a freddo in piridina e in ammoniacca.

È insolubile nell'acqua a freddo, un po' solubile a caldo; bollita con acqua non si decompone; fonde sott'acqua, scioglie e ricristallizza per raffreddamento.

Ha tutti i caratteri di un sale complesso molto stabile; l'oro non è precipitato dai reagenti ordinari, dall'acido solforoso e dall'acido ossalico che dopo un'azione molto prolungata a caldo.

L'acido cloridrico concentrato scioglie la sostanza, la quale riprecipita indecomposta per aggiunta d'acqua. L'acqua regia la decompone con difficoltà a caldo. La soluzione di potassa la scioglie a caldo senza decomporla, e questo pure dimostra la grande stabilità del complesso oro-trietilfosfina. Infatti in casi analoghi di complessi di atomi metallici con piridina o simili la potassa scaccia con gran facilità la piridina.

L'acido nitrico concentrato caldo invece distrugge la trietilfosfina e demolisce così la molecola complessa precipitando tutto l'oro.

L'acido solforico concentrato scioglie la sostanza a freddo con sviluppo di cloro: l'aggiunta d'acqua provoca un precipitato di fini aghi incolori. La soluzione alcoolica di acido cloroplatinico provoca nella soluzione alcoolica della sostanza un precipitato di lunghi aghi. Per aver avuto tra mani sempre piccole quantità di questo sale complesso, quantunque tanto il solfato che il cloroplatinato fossero bellissimi non li potei analizzare.

La soluzione acquosa si comporta in tutto come la soluzione del cloruro di auro-fosfito di metile: solo i precipitati sono pel cloruro di auro-trietilfosfina più netti e più stabili.

Anche qui le soluzioni alcoolica e benzolica fatte a freddo danno subito un abbondante precipitato per aggiunta di soluzione alcoolica di nitrato di argento.

Cloruro di auro-trifenilfosfina $[\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}^6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$.

Questo composto si ottiene non meno facilmente del corrispondente colla trietilfosfina. La trifenilfosfina fu preparata secondo Michaelis e si ottenne in bei cristalli incolori fusibili a 78°. Una soluzione alcoolica di trifenilfosfina cadendo goccia a goccia in una soluzione alcoolica di cloruro aurico la decolora e precipita subito gran quantità di cristallini prismatici incolori. Concentrando la soluzione filtrata a bagno maria non si ottengono più altro che quantità minime di sostanza. Adoperando gr. 3 di cloruro aurico bruno sciolti in 10 gr. di alcool e 5 gr. di trifenilfosfina pure sciolti in 10 gr. di alcool etilico si ottengono 5 gr. di cloruro di auro-trifenilfosfina, cioè un rendimento quantitativo, quando si abbia cura di procedere a freddo. Anche qui, come nel caso della trietilfosfina, il meccanismo della riduzione è connesso colla formazione di una sostanza gialla: questa si può ottenere arrestando l'aggiunta di trifenilfosfina prima del viraggio della soluzione e aggiungendo acqua; la sostanza precipita in pagliette di color giallo-vivo

lucente. Il cloruro di auro-trifenilfosfina al microscopio si mostra costituito da prismi isolati, regolarissimi, tronchi.

Presenta un grado di stabilità maggiore che non il corrispondente composto di trietilfosfina.

Infatti è stabilissimo all'aria: scaldato in tubetto di vetro non mostra punto di fusione, comincia ad annerire verso 180° e si decompone intieramente verso 230°. Scaldato a fiamma diretta fonde decomponendosi istantaneamente, emette vapori bianchi e lascia un residuo d'oro metallico.

La sostanza è insolubile in acqua a freddo e a caldo, un po' solubile in alcool da cui cristallizza in bei prismi lucenti, discretamente solubile in tetracloruro di carbonio, solubilissima a freddo in benzolo anidro e in cloroformio.

È insolubile a freddo e a caldo in ammoniacca, solubilissima invece a freddo in piridina.

L'analisi diede i seguenti risultati, che concordano con la formola: $\text{AuCl.P}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$.

	Calcolato	Trovato	
Au	39,84	39,05	40,10
Cl	7,16	7,22	6,95
P	6,26	6,44	6,12

Le determinazioni di peso molecolare furono eseguite in benzolo.

I^a determinazione.

- Peso del solvente = gr. 19,250.
- Congelamento del solvente (2 volte) = 5°,55.
- Peso della sostanza = gr. 1,532.
- Congelamento della soluzione = 4°,80.

II^a determinazione.

- Peso del solvente = gr. 16,350.
- Congelamento del solvente = 5°,55.
- Peso della sostanza = gr. 1,937.
- Congelamento della soluzione = 4°,40.
- Peso molecolare:

	Calcolato	Trovato
	494,6	524
	—	532

Gli acidi cloridrico e nitrico diluiti, l'acido cloridrico concentrato e la soluzione di potassa a caldo non decompongono il sale nè lo sciolgono.

L'acido nitrico concentrato a caldo demolisce completamente la molecola precipitando tutto l'oro.

Per azione dell'acqua regia che contenga poco acido nitrico, il sale assorbe cloro e si muta in una sostanza cristallina gialla che probabilmente appartiene alla stessa serie di quella che si forma nella prima fase di riduzione del cloruro aurico per opera della trifenilfosfina.

Nelle soluzioni alcoolica e benzenica fatte a freddo, alcune gocce di soluzione alcoolica di nitrato d'argento danno subito un abbondante precipitato di cloruro d'argento.

La soluzione alcoolica fornisce per azione dell'acido cloroplatinico sciolto in alcool lunghi prismi leggermente colorati in giallo, che rispondono alla formula: $[\text{Au. P}(\text{C}^6\text{H}^5)^3]^+ \text{Pt Cl}^6$.

	Calcolato	Trovato	
Au	29,74	29,33	29,61
Pt	14,69	14,42	14,36
Cl	16,04	—	15,92

Ma il prodotto più notevole che si ottenne dal cloruro di auro-trifenilfosfina fu un solfato prodotto in begli aghi incolori per soluzione del sale in acido solforico concentrato a freddo, e successiva aggiunta d'acqua.

L'analisi porta alla formula: $[\text{Au. P}(\text{C}^6\text{H}^5)^3]^+ \text{SO}^4$.

	Calcolato	Trovato	
Au	38,88	38,55	38,62
SO ⁴	9,46	9,18	9,21

Derivati ammoniacali.

Come si è detto, tutti e tre i cloruri complessi studiati sono solubilissimi a freddo in piridina, e questo parrebbe indicare tendenza alla formazione di complessi con questa base organica: allo stato solido però non è stato possibile ottenerli. La soluzione piridinica del cloruro di auro-fosfito di metile si decompone a bagno maria, e a temperatura ordinaria non cristallizza.

Le altre due ridanno a bagno maria e a temperatura ordinaria i cloruri complessi ben cristallizzati. Tutte e tre poi le soluzioni piridiniche per aggiunta d'acqua riprecipitano i sali indecomposti. Nessun risultato pure si ebbe dall'azione di piridina sui complessi sciolti in etere o in tetracloruro di carbonio.

Si ottengono invece con una certa facilità i composti ammoniacali del cloruro di auro-fosfito di metile e del cloruro dell'auro-trietilfosfina. Il cloruro di auro-trifenilfosfina, come si è detto, è insolubile affatto in ammoniaca.

Il cloruro di auro-amino-fosfito di metile: $\text{Au} \cdot \text{P}(\text{OCH}_3)_3 \cdot (\text{NH}_3)_2 \text{Cl}$ si può precipitare facendo gorgogliare gas ammoniacco secco in una soluzione satura di cloruro di auro-fosfito di metile in tetracloruro di carbonio anidro: ma siccome questa soluzione ha una piccola concentrazione, così in contatto coll'ammoniaca si intorbida appena. Si può invece preparare a caldo una soluzione concentrata e conservarla fino a temperatura ordinaria inalterata. In questa soluzione soprasatura a freddo il gas ammoniacco provoca un abbondante precipitato bianco fioccoso. Più facilmente si prepara il composto ammoniacale da una soluzione di cloruro di auro-fosfito di metile in ammoniaca. Questa non deve concentrarsi a bagno maria, perchè a quella temperatura l'ammoniaca si svolge prima che la sostanza si sia deposta.

La cristallizzazione del composto avviene benissimo invece a freddo, da una soluzione molto concentrata che si prepara molto facilmente versando poche gocce d'ammoniaca sui cristalli di cloruro di auro-fosfito.

Lavorando invece con una soluzione diluita c'è pericolo che questa esali tutta l'ammoniaca prima che la soluzione concentrata abbia deposto il composto solido. Si vede quindi che la sostanza è in soluzione acquosa fortemente idrolizzata.

Dalla soluzione alcoolica satura di gas ammoniacco in cui il cloruro di auro-fosfito è pure molto solubile, non ottenni il derivato ammoniacale neanche a freddo.

Preparato in un modo o nell'altro, filtrato alla pompa e asciugato tra carta da filtro il nuovo composto è una polvere bianca che al microscopio appare costituita da cristalli prismatici grandi ricurvi raggruppati per la base. Osservando al microscopio una goccia di soluzione ammoniacale si vedono deporsi cristallizzazioni caratteristiche a foglia di felce a filamenti finissimi. Queste forme sono specifiche dei due derivati ammoniacali e distinguono nettamente le soluzioni che li contengono da quelle che contengono i due cloruri meno complessi, i quali cristallizzano sempre in forma di prismi aghiformi diritti, isolati.

Il cloruro di auro-amino-fosfito di metile fonde nettamente a 75°-76.

L'analisi diede i seguenti risultati che stanno colla formola:



	Calcolato	Trovato	
Au	50,48	50,66	50,58
Cl	9,06	9,22	9,18
N	7,16	7,04	6,95

Il sale solubilissimo in ammoniaca è invece poco solubile in acqua, il che indica un processo di idrolizzazione. È tanto poco stabile in soluzione

acquosa che l'aggiunta di qualche goccia di acido cloridrico precipita il cloruro di auro-fosfito di metile.

La soluzione acquosa dà un precipitato per aggiunta di acido cloroplatinico, ma l'analisi di questo precipitato non diede risultati concludenti, parendo piuttosto indicare un miscuglio di cloroplatinato della base aurosa e di cloroplatinato d'ammonio.

Il sale solido si conserva bene. L'acido cloridrico concentrato lo decompone precipitando tutto l'oro. L'acido solforico concentrato freddo lo scioglie con sviluppo di cloro.

Il cloruro di auro-amino-trietilfosfina $[\text{Au} \cdot \text{P}(\text{C}^2\text{H}_5)_3 \cdot (\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$, si ottiene cogli stessi metodi che il suo omologo sopra descritto.

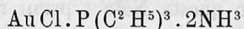
Il precipitato fioccoso ottenuto dall'azione di gas ammoniacale su cloruro di auro-trietilfosfina in tetracoloro di carbonio si poté cristallizzare dall'alcool etilico. Una goccia di soluzione alcoolica portata sotto il microscopio mostrava prismi incolori, lunghi, ricurvi, raggruppati a foglie di felce. La sostanza in tubetto di vetro non mostra punto di fusione ma si decompone a partire da 90° e annerisce oltre i 150° .

Gr. 0,3560 di sostanza in stufa ad acqua hanno perso gr. 0,216 di peso, in stufa ad aria a 125° altri gr. 0,0022, a 145° altri gr. 1,011. Quindi a 100° avevano già perso più di quanto corrisponda ad una molecola di ammoniacale.

A 125° comincia a sublimare sul coperchio del crogiuolo una sostanza bianca lucente. Tenendo il crogiuolo sui 150° sublima parte della sostanza, il resto si decompone con residuo d'oro. Scaldando invece bruscamente al rosso la sostanza fonde in un liquido nerastro che bolle emettendo vapori bianchi.

L'analisi del sublimato mostra che contiene oro, ma probabilmente anche cloruro d'ammonio e non dà risultati concludenti.

L'analisi invece della sostanza cristallizzata concorda colla formola:



	Calcolato	Trovato	
Au	51,27	50,96	51,62
Cl	9,21	9,34	9,32
N	7,28	6,92	6,98

Il cloruro di auro-amino-trietilfosfina non è meno instabile del cloruro di auro-amino-fosfito di metile; è poco solubile nell'acqua, e la soluzione è precipitata per aggiunta di acido cloridrico.