

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Di una nuova serie di ammoniacati solidi.* Nota di G. POMA ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Come è noto, l'acqua, l'ammoniaca ed altre numerose basi azotate presentano la tendenza ad associarsi con ioni scarsamente elettroaffini per dar luogo a composti complessi, che assai spesso, in condizioni fisiche opportune, possono esistere tanto allo stato solido che in soluzione.

Lo studio delle proprietà di tali composti, dei loro modi di formazione e dei loro limiti di solubilità presenta un notevole interesse, giacchè tali questioni si riconnettono con problemi sui quali oggi converge la generale attenzione dei chimici e che si riferiscono alla valenza, alla affinità ed allo stato dei corpi in soluzione. Gli idrati e gli ammoniacati infatti, fornirono a Werner gli esempi più dimostrativi su cui fondare la sua teoria sulla valenza, ed essi si prestano nel miglior modo per la determinazione dei numeri di coordinazione ⁽²⁾; d'altro lato, parecchi autori sono propensi a ritenere che la formazione di complessi tra solvente e soluto sostenga una parte di singolare importanza, nel processo della dissociazione elettrolitica ⁽³⁾.

Per le ragioni ora esposte, credo non sia cosa priva affatto di interesse il descrivere una serie di ammoniacati da me preparata, di un tipo non ancora descritto nella letteratura, i quali partecipano ad un tempo del carattere dei composti complessi e di quello dei sali doppi.

Gli ammoniacati si formano per la unione di una o più molecole di ammoniaca con un catione metallico; nulla ancora si sa di preciso circa l'esistenza di ammoniacati solidi dovuti all'unione di ammoniaca con ioni negativi ⁽⁴⁾. Il numero delle molecole di ammoniaca che possono far parte di ammoniacati solidi è variabilissimo per uno stesso sale e dipende, oltre che dalla natura dei sali impiegati, dalle modalità di preparazione e dalle condizioni fisiche alle quali sono sottoposti. Parecchi autori hanno potuto valutare la stabilità di questi sali complessi, così per esempio Isambert ⁽⁵⁾ misurò la tensione gassosa dell'ammoniaca negli ammoniacati solidi, Matignon ⁽⁶⁾ ed altri determinarono i loro calori di formazione.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

⁽²⁾ Werner, *Neuere Auschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie.* S. 108.

⁽³⁾ Ciamician, *Ztschr. phys. Chemie* 6, 403 [1890]; 69, 96 [1909]; Werner, *Zeitschr. phys. Chemie* 3, 296; 20, 1; Konovaloff, *Wied. Ann.*, 11, 161; Carrara, *Gazz.*, 37, I, 525, ed altri.

⁽⁴⁾ Abegg's *Handbuch der anorg. Chemie*, III, B. III, Abt. S. 76.

⁽⁵⁾ *Compt. rend.*, 66, 1259.

⁽⁶⁾ *Compt. rend.*, 123, 103.

I metodi di preparazione di questi complessi fino ad ora impiegati sono essenzialmente due: L'uno di essi consiste nel far passare sul sale solido una corrente d'ammoniaca gassosa; l'altro, nel cristallizzare l'ammoniaco dalle soluzioni acquoso-ammoniacali del sale corrispondente; talvolta è opportuno di facilitare la precipitazione del complesso, aggiungendo alla soluzione alcool etilico. Il metodo da me seguito è completamente diverso.

PARTE SPERIMENTALE.

Versando a poco a poco ed agitando energicamente, in cinquanta centimetri cubici di una soluzione concentrata di ammoniaca acquosa resa satura di ioduro potassico, quindici centimetri cubici di soluzione a circa il venti per cento di solfato di nichel, si ottiene un precipitato voluminoso, colorato, in viola pallido, di cristallini microscopici, che si depongono rapidamente al fondo del recipiente. Il liquido sovrastante rimane incolore; esso non contiene neppure in tracce nè acido solforico, nè nichel, ciò che dimostra essere la precipitazione rispetto ad essi, quantitativa.

Il precipitato venne filtrato alla pompa, lavato con ammoniaca acquosa, con alcool e con etere, poscia, posto tra carta bibula, venne seccato a lieve calore.

Una prima analisi qualitativa permise di riconoscere che esso, oltre al nichel ed all'acido solforico, conteneva iodio, ammoniaca e potassio.

Una porzione pesata dell'ammoniaco solido venne sciolta in acido acetico e portata al segno con acqua distillata in un matraccino tarato da cento centimetri cubici. In diverse parti aliquote del liquido così preparato, vennero determinati quantitativamente, e poscia riferiti a cento centimetri cubici, i costituenti trovati prima, ad eccezione del potassio, che venne calcolato per differenza. Il nichel venne precipitato da una soluzione fortemente ammoniacale per via elettrolitica, usando un anodo rotante, l'ammoniaca venne determinata volumetricamente dopo averla spostata con soda contenente una piccola quantità di solfuro sodico, l'iodio e l'acido solforico coi metodi ordinari.

Ecco i risultati analitici così ottenuti:

In gr. 4.3794 di ammoniaco solido erano contenuti:

		Trovato %	Teorico per $\text{SO}_4\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{KI}$ %
di I	gr. 1.8752	42.88	43.12
" Ni	" 0.4332	9.89	9.97
" NH_3	" 0.7525	17.18	17.33
" SO_4	" 0.7070	16.15	16.30
" K	" 0.5817 (calcolato)	13.28 (calcolato)	13.28
	Gr. 4.3496	99.32	100,00

per ottenere un risultato così soddisfacente, ho dovuto prima analizzare parecchi campioni di questo ammoniacato, ottenendo sempre risultati molto concordanti, sebbene meno buoni di questi ora riferiti. Per togliere tutte le impurità che l'ammoniacato trascina con sè, è necessario lavarło fuori filtro con ammoniaca acquosa, con alcool e con etere e poscia seccarlo a lievissimo calore. In quest'ultima operazione è necessario procedere con la massima cautela, perchè un riscaldamento o eccessivo o troppo prolungato, produrrebbe assai facilmente perdite di ammonica e liberazione di iodio.

In condizioni perfettamente analoghe, ma saturando la soluzione ammoniacale con bromuro o con cloruro potassico, invece che con ioduro, ho ottenuti i corrispondenti ammoniacati doppi, bromurati o clorurati, che alla analisi risultarono essere della stessa forma di quello precedentemente descritto.

A questo tipo di sali spetta dunque la formula:



nella quale X sta ad indicare un atomo di cloro, di bromo o di iodio.

Tutti tre questi sali sono violetti, però posseggono intensità di colorazione diversa, così quello contenente cloro è più intensamente colorato di quello contenente bromo ed entrambi più di quello contenente iodio. Essi sono igroscopici, tendono a perdere ammoniaca assorbendo in sua vece dell'acqua, mentre il loro colore passa dal violetto al verde. La precipitazione avviene in modo quantitativo, sia per il nichel, che per l'acido solforico, quando si impiega ioduro o bromuro potassico ammoniacale, non così nel caso del cloruro.

Dopo di aver ottenuti i risultati di questa natura impiegando solfato di nichel, ho voluto sperimentare in analoghe condizioni coi solfati di cobalto, di rame, di zinco e di cadmio e con soluzioni ammoniacali sature di IK.

Nel primo caso ho ottenuto un precipitato leggermente colorato in rosa; nel filtrato, che era incolore, non ho trovato nè cobalto nè acido solforico.

Lasciato a sè, il precipitato accennava ad ossidarsi, assumendo una colorazione prima azzurra e poi bruna, contemporaneamente si liberava iodio. Per questo fatto non ho potuto seccarlo perfettamente; questa è probabilmente la ragione per cui i risultati analitici sono meno concordanti coi teorici, di quelli già esposti per l'ammoniacato doppio, ottenuto col solfato di nichel.

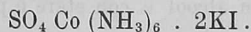
L'analisi dell'ammoniacato ottenuto con soluzione acquosa di CoSO_4 e con soluzione ammoniacale satura di IK, ha dato i seguenti risultati:

In gr. 8.0132 di ammoniacato erano contenuti:

			Trovato %	Teorico per $\text{SO}_4 \text{Co} (\text{NH}_3)_6 \cdot 2\text{KI}$ %
di I	gr. 3.372		42.08	43.0
" Co	" 0.8195		10.23	10.01
" NH_3	" 1.3520		16.90	17.30
" SO_4	" 1.307		16.32	16.30

come già nel caso dell'ammoniacato doppio del nichel, così anche in questo, ho creduto inutile dosare il potassio.

Questo risultato dimostra all'evidenza, come anche in questo caso, l'ammoniacato ottenuto, sia un sale doppio della formula:



Operando con soluzione ammoniacale satura di BrK invece che con quella di IK, ho ottenuto risultati perfettamente analoghi.

Mescolando una soluzione acquosa di solfato rameico con una ammoniacale satura di IK, si ottiene un precipitato intensamente azzurro, molto instabile; non fu possibile lavarlo, sia perchè esso è assai solubile nelle stesse soluzioni acquose sature di ammoniaca, sia perchè con alcool e con etere si decompone. Analogamente ai casi precedenti, i risultati analitici fanno ritenere che la formula del composto così ottenuto, sia:



Ho avuto risultati simili anche impiegando i solfati di cadmio e di zinco, su di essi però non ho ancora esaurito le mie ricerche.

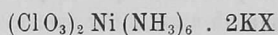
Mi è sembrato utile stabilire se era possibile ottenere ammoniacati doppi del tipo di quelli ora descritti, quando si sostituisse ai solfati dei metalli pesanti fin qui adoperati, altri sali solubili in acqua, ma provvisti di un anione diverso. Ho così preparato una soluzione abbastanza concentrata di clorato nicheloso, e l'ho versata, con le precauzioni sopra ricordate, in una soluzione acquoso-ammoniacale satura di ioduro potassico; ho ottenuto in tal modo un precipitato cristallino di aspetto perfettamente simile a quello ottenuto prima usando il solfato di nichel. Dopo di averlo filtrato alla pompa, l'ho lavato con acqua ammoniacale, con alcool e con etere e l'ho seccato a lieve calore. Ho sciolto una porzione pesata del prodotto in acido solforico assai diluito e l'ho portata al segno in un matraccino da 100 centimetri cubici. L'analisi fu da me condotta nello stesso modo seguito prima, soltanto mi fu necessario eseguire immediatamente la titolazione dell'ione iodio, giacchè la presenza dell'acido clorico causava rapidamente la ossidazione dell'acido iodidrico, mentre per riduzione dall'acido clorico, si andava formando acido cloridrico. Dopo di aver titolato, col metodo Volhard, l'acido iodidrico; per determinare l'acido clorico alcalinizzavo fortemente una parte aliquota della soluzione primitiva con idrato sodico, al liquido aggiungevo una certa quantità di lega di Devarda e poscia riscaldavo su bagnomaria per alcune ore; dopo avere acidificato con H_2SO_4 e filtrato, titolavo insieme gli ioni cloro e iodio e per differenza calcolavo la quantità di acido clorico presente. Eseguii analogamente la preparazione e l'analisi del prodotto, anche quando, invece delle soluzioni ammoniacali sature di IK, usai quelle di bromuro o di cloruro potassico ottenendo i corrispondenti ammoniacati doppi, bromurato o clorurato.

L'analisi di un campione di quest'ultimo ha dato i seguenti risultati:

In gr. 5.6284 di ammoniacato secco erano contenuti:

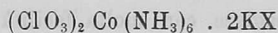
	Trovato %	Teorico per $(\text{ClO}_3)_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_6 \cdot 2\text{KCl}$ %
di Cl' (ione) gr. 0.7974	14.47	14.87
" Ni " 0.6830	12.13	12.30
" NH_3 " 1.1850	21.05	21.39
" ClO'_3 " 1.9300	34.30	35.03

L'analisi degli altri due ammoniacati contenenti bromo e iodio, diede risultati soddisfacenti, simili a quelli ora riportati: mi è quindi lecito affermare che nelle sopra esposte condizioni, si ottengono i tre ammoniacati doppi della formula:



Anche in questo caso si ottiene quantitativamente la precipitazione del sale di nichel impiegato, soltanto quando si usino soluzioni ammoniacali di ioduro e di bromuro potassico.

Ripetendo analogamente il procedimento descritto con clorato cobaltoso, si ottengono gli ammoniacati della formula:



in cui X sta a rappresentare un atomo di iodio o di bromo.

In questo caso però non ho potuto ottenere l'ammoniacato contenente cloro e ciò concordemente a quanto ho potuto osservare allorchè operavo con solfato cobaltoso. Non ho ancora studiato la formazione di ammoniacati doppi preparati partendo dai clorati di rame, di zinco e di cadmio.

Finalmente ho cercato di ottenere sali doppi partendo dal nitrato o dal cloruro di nichel, ma fino ad ora i risultati furono negativi. Operando nel solito modo si ottengono bensì precipitati analoghi nell'apparenza a quelli già descritti, ma all'analisi essi risultarono concordemente essere ammoniacati semplici della formula:



Sarà interessante stabilire, per la reazione di cui mi occupo, quale influenza abbia, sulla formazione di questi ammoniacati, la natura degli ioni dei sali usati per prepararli. Nel corso di queste ricerche, per esempio, non ho ancora potuto preparare ammoniacati che al posto di X contengano un anione che non sia un alogeno, d'altra parte ho osservato che se invece delle soluzioni ammoniacali di un sale aloide di potassio, si impiegano quelle contenenti un sale corrispondente di sodio o di litio, l'ammoniacato doppio si forma con molto maggior difficoltà.

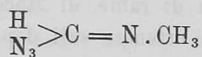
Finalmente credo opportuno mettere in rilievo che la qui descritta reazione, oltre condurre alla preparazione di numerosi ammoniacati doppi, non ancora conosciuti, permette di prepararne altri già noti, con un metodo assai più rapido e comodo di quelli attualmente in uso. Ho osservato infatti che saturando con un sale alcalino terroso assai solubile, una soluzione di ammoniaca concentrata e versando in questa la soluzione acquosa di un nitrato o di un cloruro di un metallo pesante che in soluzione formi facilmente degli ammoniacati, precipita assai spesso un ammoniacato semplice contenente il metallo pesante e l'anione del sale assai solubile, sciolto prima in ammoniaca. Siccome in tutte queste esperienze ho sempre operato con ammoniaca concentrata in grande eccesso, così ho sempre ottenuto i composti esaaminici.

In una Nota che verrà pubblicata quanto prima, cercherò di completare lo studio di queste reazioni.

Chimica. — *Azione dell'acido azotidrico sulla metil-carbilammina. Sintesi di omologhi del tetrazolo* ⁽¹⁾. Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

L'acido azotidrico reagisce con molta facilità con gli isonitrili. Dall'azione di esso sulla metil-carbilammina io ho ottenuto un composto che all'analisi è risultato essere formato dall'unione di una molecola di acido azotidrico con una molecola di isonitrile $N_3H.CNCH_3$.

Però questa sostanza, data la sua stabilità, non può essere considerata come un composto di addizione



perchè in tale caso, trattata con l'acqua, dovrebbe eliminare acido azotidrico e con gli acidi scomporsi nell'ammina corrispondente ed in acido formico, mentre essa non accenna a scomporsi nemmeno dopo lunga ebollizione. Dagli alcali però la sostanza viene completamente scissa in CO_2 , metilammina, NH_3 e azoto; una decomposizione analoga a quella che avviene col tetrazolo.

Nella reazione quindi fra l'acido azotidrico e la metil-carbilammina solamente come prodotto intermedio si deve ammettere il composto di addizione $N_3H.CNCH_3$, perchè la facile reazionabilità del gruppo triazo

—N $\begin{array}{c} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{array}$ dà luogo immediatamente ad una condensazione intramolecolare

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico di Palermo.