

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

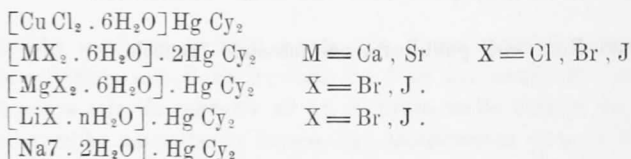
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Forme d'idratazione labili fissate mediante una base organica* (1). Nota I di G. A. BARBIERI e F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

N. S. Kurnakow nella sua Memoria sulle relazioni tra il colore e la costituzione dei sali doppi alogenati (2) ha messo incidentalmente in rilievo che negli ammoniacati e nei sali idrati l'atomo metallico lega più stabilmente a sè le molecole di ammoniaca e di acqua, o ne attrae un numero maggiore quando a detti ammoniacati o idrati si uniscono speciali agenti fissatori, come il cloruro platinoso e il cianuro di mercurio.

I fatti più significativi presi in esame dal Kurnakow sono i seguenti. Il composto  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  perde facilmente ammoniaca, mentre il composto  $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3] \text{PtCl}_2$  è molto più stabile. L'ammoniacato di cloruro di argento più ricco in ammoniaca, nelle condizioni ordinarie di pressione e temperatura, è  $2 \text{AgCl} \cdot 3 \text{NH}_3$ , mentre esiste un cloroplatinato  $[\text{AgCl} \cdot 2 \text{NH}_3] \text{PtCl}_2$ . Coll'etilendiammina il cloruro di argento forma il composto  $(\text{AgCl})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 (\text{NH}_2)_2$ , mentre si ha il cloroplatinato  $[\text{AgCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 (\text{NH}_2)_2] \text{PtCl}_2$ . Per gli idrati il Kurnakow cita i seguenti composti di sali metallici idrati col cianuro di mercurio, dai quali risulta evidente che il cianuro di mercurio può rafforzare od esaltare la capacità d'idratazione dell'atomo metallico.



Il Kurnakow, fondandosi sull'analogia ch'esiste tra ammoniacati e idrati, ha interpretato l'azione fissatrice del cloruro platinoso e del cianuro di mercurio come un'azione *isolatrice*. Gli idrati e gli ammoniacati che si possono ottenere allo stato solido soltanto uniti coi suddetti composti, preesisterebbero liberi in soluzione. Il cloruro platinoso e il cianuro di mercurio, combinandosi con essi, darebbero origine a complessi più stabili o meno solubili e quindi isolabili allo stato solido.

Questa interpretazione del Kurnakow non dovrebbe sembrare strana ora che rivive la teoria chimica delle soluzioni (3). Ormai si ammette dai più che nelle soluzioni esistono composti molecolari tra solvente e sostanza sciolta,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica della L. Università di Ferrara.

(2) Z. f. anorg. Ch, 17 (1898) 221.

(3) P. Walden, Rivista di scienza, 1907, vol. II, 262.

alcuni isolabili allo stato solido, altri no. Secondo l'Abegg<sup>(1)</sup> anche nelle soluzioni acquose, dalle quali la sostanza sciolta si separa anidra, non si può escludere la presenza di idrati.

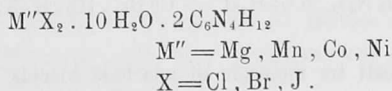
E poichè i composti molecolari sono senza dubbio della stessa natura dei composti chimici, è logico prevedere che come è possibile fissare allo stato solido, mediante sali alcalini, ammoniaca o basi organiche, molti composti chimici labili ch'esistono liberi soltanto in soluzione ad es. il tricloruro di Manganese, il tetracloruro di Cerio, il nitrito cobaltoso, il parossido di Cromo, varî bicromati di metalli pesanti ecc., così sia possibile isolare dalle loro soluzioni i composti molecolari labili, facendoli entrare a far parte di opportuni composti ancora più complessi.

Esiste dunque, oltre ai metodi fisico-chimici, una via puramente chimica di studiare gli idrati esistenti in soluzione. Noi ci siamo messi per questa via, e da più di due anni andiamo eseguendo numerose ricerche coll'intento di applicare all'isolamento dei composti molecolari labili gli artifici che vennero impiegati per i composti chimici labili.

Invece di ricorrere come il Kurnakow a sali fissatori, abbiamo provato se delle basi organiche potevano compiere lo stesso ufficio.

La base organica che si mostrò più appropriata a tale intento fu l'esametilentetrammina che abbiamo fatto reagire su moltissimi sali metallici in soluzione acquosa.

A differenza della piridina, della chinolina e di tutte le altre basi che reagendo sui sali idrati spostano e sostituiscono l'acqua, l'esametilentetrammina combinandosi coi sali metallici ne esalta il grado di idratazione analogamente a quanto fa il cianuro di mercurio. Coi cloruri, bromuri e ioduri di Magnesio, Manganese, Cobalto e Nickel noi abbiamo ottenuto una serie di composti cristallizzati corrispondenti alla formola generale:



Che in essi almeno una parte dell'acqua sia legata all'atomo metallico è provato dal colore dei composti di Cobalto e di Nickel ch'è quasi identico a quello dei corrispondenti sali esaidrati, ed è confermato dal fatto che il composto di Cobalto, per disidratazione, da rosso-viola diventa turchino, e quello di Nickel da verde diventa giallo. Ciò che si deduce per i composti di Cobalto e di Nickel si può estendere ai composti corrispondenti di Magnesio e di Manganese che con essi hanno perfetta somiglianza chimica e cristallografica.

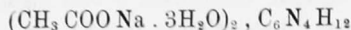
Noi vorremmo ora dimostrare che l'esametilentetrammina non è legata all'atomo metallico centrale, ma si addiziona alle molecole dei sali idrati

(1) Z. f. anorg. Ch. (1899) 491.

esistenti in soluzione. I fatti che ci sembrano favorevoli a questa ipotesi sono i seguenti:

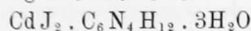
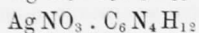
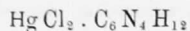
1° il composto che il cloruro di Cobalto anidro forma coll'esametilentetrammina e nel quale certamente la base è legata al metallo, è turchino;

2° esiste un composto formato dall'esametilentetrammina coll'acetato di Sodio



nel quale non è da ammettere che la base sia legata al Sodio;

3° Se si fa agire l'esametilentetrammina sopra sali che danno idrati poco ricchi in acqua o che si hanno sempre anidri, si ottengono dei composti con poca acqua o anche anidri.



Dunque l'acqua non entra sempre nel composto e nella stessa misura quando v'entra l'esametilentetrammina. Ci sembra, quindi, più ovvio ammettere che l'idratazione maggiore o minore del composto con l'esametilentetrammina dipenda dall'idratazione maggiore o minore del sale in soluzione.

Sono stati descritti dal Blau <sup>(1)</sup> vari composti di sali metallici con la  $\alpha\alpha$ -dipiridile e coll' $\alpha$ -fenantrolina, che come i nostri composti contengono molte molecole di acqua: ma in quelli l'acqua ha certamente una funzione diversa che in questi. Ciò è provato dal colore dei composti di cobalto e di nickel.

$\text{Ni Br}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni Br}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
sono rossi;

$\text{Co Br}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Co Br}_2 \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
sono gialli.

In questi composti tre molecole di una base biacida sono legate direttamente all'atomo metallico centrale, e ne neutralizzano le sei unità di coordinazione, mentre l'acqua si trova nella sfera esterna.

I composti di Blau si possono considerare come idrati di amminosali: i nostri sono probabilmente ammine di sali idrati.

#### PARTE SPERIMENTALE.

I composti descritti in questa Nota vennero ottenuti facendo reagire la esametilentetrammina (da 2 a 4 mol.) in soluzione acquosa concentrata sopra i cloruri, bromuri, ioduri di magnesio, manganese, cobalto, nickel (1 mol.)

(<sup>1</sup>) Monatshefte f. Chemie, 19, 647.

pure in soluzione concentrata (circa al 20 %). Spesso la separazione dei composti non è istantanea: se ne provoca facilmente la cristallizzazione agitando il liquido o sfregando le pareti interne del recipiente con una bacchetta di vetro. Invece dei joduri metallici si è trovato più comodo impiegare soluzioni di acetati o solfati metallici contenenti un eccesso di joduro di sodio.

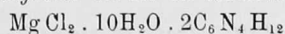
I composti con l'esametilentetrammina possono in generale venir cristallizzati dall'acqua e spesso si ottengono in cristalli grandi, ben formati, facilmente misurabili. I composti di manganese in soluzione e specie a caldo si alterano a poco a poco con separazione di idrato manganoso.

La solubilità dei composti con l'esametilentetrammina è minore di quella dei rispettivi sali idrati: per lo stesso metallo la solubilità diminuisce con l'aumentare del peso atomico dell'alogeno. Non sono deliquescenti: possono venire seccati fra carta bibula. Lasciati all'aria secca in presenza di disidratanti perdono un poco della loro acqua di cristallizzazione. La tendenza a sfiorire è abbastanza sensibile nei cloruri, minore nei bromuri, quasi nulla nei joduri che sono stabili all'aria e alla luce.

L'analisi di questi composti non presentò difficoltà speciali. L'esametilentetrammina venne dosata acidimetricamente come ammoniaca previa idrolisi con acido solforico e distillazione con soda. Gli alogeni vennero dosati volumetricamente secondo il metodo Volhard.

Trattandosi di composti ad elevato peso molecolare, ed aventi una certa tendenza a sfiorire, non fu sempre possibile calcolare con sicurezza, in base ai risultati analitici, il numero delle molecole di acqua in essi contenute. Nei casi dubbi per verificare se una sostanza aveva lo stesso grado d'idratazione di un'altra di composizione accertata, ci siamo serviti delle relazioni di isomorfismo ch'esistono fra i nostri composti, e abbiamo anche sperimentato la formazione tra loro di soluzioni solide. Le misure cristallografiche, che verranno in seguito riportate, furono eseguite nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Padova dal prof. dott. E. Billows che sentitamente ringraziamo.

*Cloruro di magnesio idrato ed esametilentetrammina*



Cristalli tabulari, incolori, jalini. Classe di simmetria:  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclinic).

Costanti  $a:b:c = 0,8321:1:0,8573$

$\alpha = 125^\circ.43'$ ;  $\beta = 50^\circ.21'$ ;  $\gamma = 123^\circ.56'$

Calcolato per		Trovato
$\text{Mg Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	$\text{Mg Cl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	
Mg 4,37	4,52	4,42
Cl 12,76	13,20	13,02-12,68
N 20,17	20,85	20,30



Grützner (1) ha descritto un composto  $MgCl_2 \cdot 9H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$  in cristalli triclinali che probabilmente è identico al nostro. Egli l'ha trovato con meno acqua, forse perchè l'ha ottenuto precipitando con alcool una soluzione di cloruro di magnesio ed esametilentetrammina. L'alcool può aver agito come disidratante.

Noi abbiamo accertato che il nostro composto contiene dieci molecole di acqua, dimostrandolo isomorfo con i composti corrispondenti di cobalto e di nickel, che in base all'analisi sono da ritenersi con certezza decaidrati. Se in una soluzione satura a caldo del composto di cloruro di magnesio ed esametilentetrammina si aggiungono piccole quantità del composto



o del composto



in modo da colorare debolmente la soluzione, si ottengono per raffreddamento dei cristalli lievemente colorati in roseo o in verde. Questi cristalli sono soluzioni solide. Il loro contenuto in cloro, per essere la sostanza estranea presente in piccola quantità — non venne riscontrato diverso da quello del composto puro di magnesio.

*Cloruro di manganese idrato ed esametilentetrammina*



Cristalli minuti di un colore lievissimamente carnicino: abbastanza stabili; le loro soluzioni specie a caldo si alterano con separazione di idrato manganoso che tosto si ossida.

	Calcolato	Trovato
Mn	9,37	9,26-9,38
Cl	12,10	12,09
N	19,12	18,52

Anche questo composto forma soluzioni solide col precedente composto di magnesio.

*Cloruro di cobalto idrato ed esametilentetrammina*

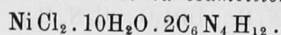


Lamelle cristalline rosso-violette: tenute nel vuoto sull'anidride fosforica perdono tutta la loro acqua diventando intensamente turchine. Anche le soluzioni solide col composto di magnesio per disidratazione diventano azzurre.

	Calcolato	Trovato
Cl	12,01	11,84
N	18,89	18,78

(1) Archiv der Pharm. 236<sub>170</sub>.

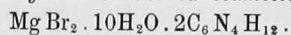
*Cloruro di nickel idrato ed esametilentetrammina*



Cristalli laminari, verdi. Per diridratazione, in stufa, diventano prima gialli, poi violetti

	Calcolato	Trovato
Cl	12,02	11,91
N	19,00	19,07

*Bromuro di magnesio idrato ed esametilentetrammina*

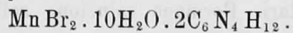


Scaglie quasi quadrate incolori jaline di dimensioni da  $\frac{1}{2}$  mm<sup>2</sup> a 4 mm<sup>2</sup> circa. Classe di simmetria:  $\omega_6$  (olosimmetrica del sistema monoclinico. Costanti  $a:b:c = 0,9022:1:0,5111$   $\beta = 90^\circ,40'$

	Calcolato per		Trovato
	$\text{MgBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	$\text{MgBr}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	
Mg	3,77	3,88	3,81
Br	24,80	25,52	25,12
N	17,39	17,89	17,82

Vennero attribuite a questo composto dieci molecole di acqua perchè isomorfo coi composti corrispondenti di nickel e di cobalto che sono decaidrati. L'isomorfismo fu dimostrato colla formazione di soluzioni solide analogamente a quanto venne descritto per il composto di cloruro di magnesio ed esametilentetrammina. Inoltre dalle costanti cristallografiche risulta che il composto del bromuro di magnesio è isomorfo col composto formato dal ioduro di magnesio, che verrà descritto più avanti e che contiene dieci molecole di acqua.

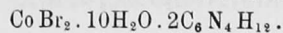
*Bromuro di manganese idrato ed esametilentetrammina*



Cristalli quasi incolori.

	Calcolato	Trovato
Br	23,67	23,43
N	16,60	16,49

*Bromuro di cobalto idrato ed esametilentetrammina*



Cristalli rosso-violetti.

	Calcolato	Trovato
Br	23,53	23,45
N	16,50	16,61

*Bromuro di nickel idrato ed esametilentetrammina*  
 $\text{Ni Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

Laminette verdi.

	Calcolato	Trovato
Br	23,54	23,49

*Joduro di magnesio idrato ed esametilentetrammina*  
 $\text{Mg J}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

Cristalli jalini incolori di lunghezza variabile da millimetri 1 a 7. Abito tabulare secondo  $\{010\}$  e allungato lievemente secondo  $[001]$ . Classe di simmetria:  $\omega_6$  (olosimmetrica del sistema monoclini). Costanti

$$a:b:c = 0,8802:1:0,495 \quad \beta = 90^\circ,1'$$

Questi cristalli sono isomorfi con quelli del composto  $\text{Mg Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

	Calcolato per		Trovato
	$\text{Mg J}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	$\text{Mg J}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	
Mg	3,29	3,37	3,32
J	34,37	35,24	34,60-34,44-34,82
N	15,18	15,56	15,31-15,09

*Joduro di manganese idrato ed esametilentetrammina*  
 $\text{Mn J}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

Polvere cristallina bianca.

	Calcolato	Trovato
J	33,00	33,07
N	14,57	14,48

*Joduro di cobalto idrato ed esametilentetrammina*  
 $\text{Co J}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

Cristalli rosei tabulari. Formano soluzione solida con i cristalli del composto  $\text{Mg J}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

	Calcolato	Trovato
J	32,83	32,60
N	14,50	14,67

*Joduro di nickel idrato ed esametilentetrammina*  
 $\text{Ni J}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

Cristalli verde smeraldo. Isomorfi con quelli dei composti corrispondenti di cobalto e di magnesio.

	Calcolato	Trovato
J	32,84	32,50
N	14,50	14,41