

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. — *Contributo alla conoscenza delle ferriammine* (1).

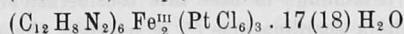
Nota di G. A. BARBIERI e G. PAMPANINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'analogia tra il ferro trivalente e il cobalto e il cromo trivalenti, che apparisce molto stretta nel campo dei sali doppi, non potè ancora esser messa in evidenza in quello dei composti coll'ammoniaca e colle basi organiche, perchè finora sono stati descritti soltanto pochissimi composti ferrici comparabili alle cobaltiammine e alle cromiammine.

Si conosce un composto $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ che si ottiene facendo passare l'ammoniaca gazona sul cloruro ferrico sublimato (2). Esso appartiene, almeno formalmente, al tipo delle esammine e può venire considerato come analogo ai composti $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. La sua stabilità è però assai piccola. Trattato con acqua dà tosto idrato ferrico.

Appartengono allo stesso tipo le ferriammine ottenute dal Blau (3) ossidando i composti che i sali ferrosi formano con l' α - α dipiridile $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, e con l' α -fenantrolina $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$.

I composti dei sali ferrosi con queste basi sono rossi. Le loro soluzioni trattate con acido nitrico concentrato o con acqua di cloro o con permanganato e acido solforico diventano azzurre. L'acido cloroplatinico isola dalle soluzioni azzurre i seguenti composti ferrici:



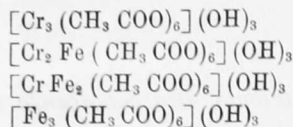
che si presentano in cristalli verdi. Tanto il dipiridile che la fenantrolina sono basi biacide: perciò bastano tre molecole di queste basi per saturare le sei valenze di coordinazione dell'atomo di ferro. Queste singolari ferriammine sono molto instabili. Le loro soluzioni azzurre per azione della luce e dei più deboli riducenti diventano rosse. Il ferro trivalente in esse contenuto tende a diventar bivalente. Il Blau chiamò questi composti pseudoferrici, perchè non possono venir ottenuti facendo agire le suddette basi direttamente sui sali ferrici.

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

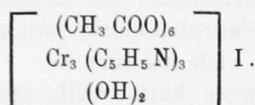
(2) A. S. Miller, Am. 17, 570.

(3) Monatshefte f. Chemie, 19, 647 (1898).

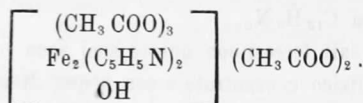
R. F. Weinland ⁽¹⁾ ha descritto recentemente le seguenti esaacetatobasi:



che danno cloroplatinati fra loro isomorfi. I sali della base esa-acetato-tricromica trattati con piridina si trasformano in sali di una base ancora più complessa, nella quale agli atomi di cromo sono coordinati tre molecole di piridina. Il ioduro di questa base ha la formula:



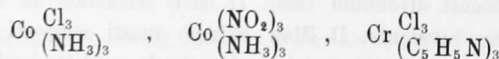
Operando analogamente sulla base esa-acetato-triferrica il Weinland ha ottenuto dei composti ferrici contenenti piridina, ma che non sono analoghi ai composti di cromo. Essi corrispondono ad una triacetatobase contenente soltanto due atomi di ferro e due molecole di piridina. Il biacetato di questa base ha la formula:



Noi abbiamo pensato che l'analogia tra ferro e cromo avrebbe forse potuto manifestarsi in amminosali di tipo più semplice e ci siamo proposti di preparare delle ferritriammine in base alle considerazioni seguenti.

Dalla teoria della coordinazione ⁽²⁾ è previsto che quando in un sale MX_n (in cui M è un metallo n-valente) si coordinano ad M 6-n basi mono-acide si ottiene un composto non scindibile in ioni.

Per gli elementi trivalenti le ammine incapaci di ionizzarsi devono quindi essere le triammine. I fatti confermano la teoria. I triacido triammino sali del cobalto trivalente e del cromo, ad es.:



non sono degli elettroliti e in generale sono insolubili o poco solubili nell'acqua.

⁽¹⁾ Berichte, 41, 3236 (1908); 42, 2997-3881 (1899); 43, 2144 (1910); Z. f. anorg. Ch. 67, 167 (1910).

⁽²⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf. d. Gebiete d. anorg. Ch., pp. 115-124.

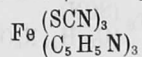
Data la grande tendenza dei sali ferrici a idrolizzarsi, è evidente che, fra i loro composti con basi organiche, i meno difficilmente isolabili devono essere quelli che, non essendo nè ionizzati, nè solubili, possono meglio sottrarsi all'azione demolitrice dell'acqua.

Anzitutto abbiamo tentato di preparare un composto ferrico analogo al composto di cromo $\text{Cr} \begin{matrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3 \end{matrix}$ ottenuto dal Pfeiffer (¹), trattando a caldo il cloruro di cromo anidro con piridina in eccesso. Sul cloruro ferrico anidro abbiamo fatto agire diverse basi organiche in varie condizioni, ma finora i risultati non sono stati soddisfacenti. Risultati migliori abbiamo ottenuti sostituendo al cloruro ferrico il solfocianuro ferrico. Quest'ultimo si combina facilmente con diverse basi organiche (piridina, chinolina, antipirina) formando dei composti cristallizzati nei quali ad ogni molecola di solfocianuro sono legate tre molecole di base organica.

I composti da noi ottenuti hanno quindi una composizione analoga a quella del composto di Pfeiffer. Ad esso rassomigliano anche per la loro solubilità in vari solventi organici: alcool, acetone, benzolo, nitrobenzolo ecc. L'acqua non li scioglie ma decompone lentamente il composto di antipirina e più rapidamente quello di piridina e quello di chinolina.

Fondandoci sulla somiglianza ch'esiste tra questi composti e quello di cromo ci pare logico ammettere che, come in quest'ultimo, anche in essi le molecole della base organica siano legate per coordinazione all'atomo metallico. Essi sarebbero dunque delle ferritriammine.

Solfocianuro ferrico-piridina.



Questo composto venne dapprima ottenuto trattando con piridina una soluzione concentrata di allume ferrico e solfocianuro di ammonio (questo ultimo in eccesso) nel rapporto di tre molecole di piridina per un atomo di ferro. Dal liquido rosso-sangue si separa un olio verde-scuro che poi cristallizza. Il composto preparato in tal modo non è completamente solubile in acetone, perchè contiene dell'idrato ferrico. Si trovò in seguito più conveniente operare in soluzione eterea. Si esaurisce con etere una miscela di cloruro ferrico e solfocianuro di potassio e alla soluzione eterea si aggiungono tre molecole di piridina per un atomo di ferro. Il composto in queste condizioni si separa lentamente in forma di cristalli verde-scuro che tappezzano le pareti interne del recipiente. Dopo circa mezz'ora si decanta il liquido etereo divenuto quasi incolore: si staccano i cristalli e si seccano fra carta bibula. Essi odorano lievemente di piridina. Alla luce si alterano lentamente

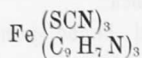
(¹) Z. f. anorg. Ch., 24. 270 (1900); 55, 97 (1907).

acquistando un odore disgustoso. Sono solubilissimi in acetone con colorazione rosso-bruna: meno solubili in alcool, poco in etere pure con colorazione rossa. In benzolo, toluolo, nitrobenzolo si sciolgono pochissimo ma con intensa colorazione violetta.

Per l'analisi di questo composto l'acido solfocianico venne determinato volumetricamente secondo Volhard: la piridina venne distillata con soda caustica e dosata acidimetricamente.

Calcolato per $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$		Trovato
Fe	11,96	12,04
SCN	37,29	37,10
Piridina	59,75	40,50 — 49,65 — 49,92.

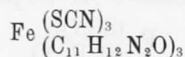
Solfocianuro ferrico-chinolina.



Venne ottenuto da una soluzione eterea di solfocianuro ferrico per aggiunta di chinolina. È perfettamente analogo al composto precedente: i cristalli sono quasi neri.

Calcolato per $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot (\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3$		Trovato
Fe	9,05	9,40 — 9,12
SCN	28,22	28,42 — 28,36

Solfocianuro ferrico-antipirina.



Si ottiene facilmente tanto operando in soluzione acquosa che in soluzione alcoolica. Dalla prima si separa in forma di polvere cristallina rosso-mattone, dalla seconda in cristalli rosso-scuri che però triturati danno una polvere rosso-mattone. Questo composto è insolubile in acqua: molto solubile in acetone e in alcool metilico, meno in bromoformio, nitrobenzolo.

L'acido solfocianico venne dosato per pesata come solfocianuro di argento. Il metodo Volhard non è applicabile in questo caso perchè l'antipirina dà coi sali ferrici una colorazione rosso-sangue che ricorda quella del solfocianuro ferrico.

Calcolato per $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot (\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_3$		Trovato
Fe	7,04	7,12 — 6,94
SCN	21,92	21,56 — 21,63.