

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Fisica. — *Ricerche spettrali sull'arco fra carboni a piccole pressioni.* Nota del dott. M. LA ROSA, presentata dal Corrispondente D. MACALUSO.

Fisica terrestre. — *Il terremoto del 24 gennaio 1912 nelle Isole Jonie e sua velocità di propagazione.* Nota di G. AGAMENONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Chimica. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura.* Nota di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Contributo alla conoscenza dell'analogia tra il rame e l'argento* ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'analogia prevista dal sistema periodico tra i composti del rame e quelli dell'argento venne accertata finora soltanto tra alcuni sali dell'argento monovalente e i corrispondenti sali rameosi. La comparazione non poteva estendersi ai sali rameici mancando qualunque composto ben definito dell'argento bivalente. L'esistenza stessa della forma bivalente per l'argento è sempre stata ritenuta dai più molto problematica. Mendeleeff considerava l'ossido argentario AgO come un vero perossido analogo al perossido di sodio ⁽²⁾ e recentemente uno strenuo difensore del sistema periodico B. Brauner ha creduto di poter interpretare l'ossido argentario come un ossido salino ⁽³⁾, $4 \text{AgO} = \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}_3$.

In alcune ricerche precedenti io ho dimostrato che l'ossido argentario non appartiene al tipo dell'acqua ossigenata ⁽⁴⁾; che i sali di argento sciolti

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

⁽²⁾ Principes de chimie: tome II, 458.

⁽³⁾ Berichte d. Chem. Gesel. XL (1907), 3371.

⁽⁴⁾ Rend. Accad. Lincei XV (1906), 503.

in presenza di un eccesso di bicarbonato potassico e di pirofosfato alcalino vengono ossidati dai persolfati a composti, nei quali il rapporto fra argento e ossigeno attivo corrisponde a quello richiesto per composti dell'argento bivalente ⁽¹⁾; e infine ho avuto la ventura di isolare allo stato solido il primo sale dell'argento bivalente, il persolfato argentario e piridina ⁽²⁾ che ha la formula: $\text{AgS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{Py}$.

Questo singolare composto si ottiene facilmente aggiungendo a freddo a una soluzione di persolfato potassico (8 mol.) una soluzione di nitrato di argento (1 mol.) in piridina (6 mol.). Il liquido si colora dapprima in giallo poi in aranciato, e infine s'intorbida per la formazione di una polvere giallo-aranciata che al microscopio risulta costituita da cristallini trasparenti prismatici per lo più riuniti in aggregati felciformi.

L'analisi, e in special modo il dosamento dell'ossigeno attivo di questo composto, e inoltre tutto il suo comportamento chimico, stanno a provare che in esso l'argento è contenuto nella forma bivalente.

In occasione di altre ricerche sui persolfati dei metalli bivalenti ⁽³⁾, venne da me in seguito descritto il composto $\text{CuS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{Py}$ di costituzione simile a quella del persolfato argentario e che si ottiene in modo analogo.

Mi parve interessante, quale contributo alla conoscenza dell'analogia tra il rame e l'argento, ricercare se anche nella forma bivalente detti elementi fossero isomorfogeni, cioè se fra i composti su ricordati esistesse, oltre alla analogia di costituzione, somiglianza cristallografica.

Il composto di rame, che è turchino-violetto, si presenta in cristallini prismatici a base rombica: il composto argentario si ha qualche volta in aghi e più spesso in aggregati cristallini. Purtroppo le misure delle costanti cristallografiche, tanto per l'uno che per l'altro composto, non sono possibili per l'estrema piccolezza dei loro cristalli.

Per decidere se in due composti erano isomorfi, restava quindi, unica via, il metodo di Retgers ⁽⁴⁾, cioè bisognava tentare la preparazione di cristalli di miscela approfittando della circostanza favorevole che i due composti sono diversamente colorati.

Ma anche l'applicazione del metodo di Retgers al nostro caso presentava difficoltà non lievi. Non era possibile preparare cristalli di miscela facendo evaporare soluzioni miste dei due composti per la ragione ch'essi sono praticamente insolubili in acqua.

Bisognava quindi prepararli contemporaneamente in seno allo stesso liquido. Ma qui s'incontrava la difficoltà che i composti si formano con velocità diversa.

⁽¹⁾ Rend. Accad. Lincei XVI (1907), 72.

⁽²⁾ Atti del Reale Istituto Veneto (1911), LXX, parte II, 899.

⁽³⁾ Zeitsch. f. anorg. Ch. LXXI (1911), 347.

⁽⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. VIII, 6.

Mentre il composto di rame si separa quasi subito appena si aggiunge ad una soluzione concentrata di persolfato un sale di rame e piridina, quello di argento si separa soltanto dopo che è avvenuta l'ossidazione dell'argento alla forma bivalente. Questa ossidazione avviene a freddo e in pochi minuti, ma è prevedibile l'inconveniente che il sale argenteo o una parte di esso si separi dalla soluzione soltanto dopo che tutto il sale di rame sia già cristallizzato.

Dapprima ho tentato di ovviare a questo inconveniente aggiungendo solfato di rame e piridina alla soluzione di persolfato potassico (previamente addizionata di nitrato di argento e piridina) soltanto quando detta soluzione aveva raggiunto il massimo della colorazione aranciata cioè quando era imminente la cristallizzazione del composto argenteo. Numerosi tentativi eseguiti a concentrazioni diverse mi mostrarono però in seguito ch'è possibile ottenere buoni risultati, cioè prodotti omogenei, anche introducendo contemporaneamente il sale di rame e quello di argento nella soluzione di persolfato, purchè si operi con soluzioni diluite. Impiegando una soluzione di persolfato potassico all'uno per cento, il persolfato di rame-piridina non si separa subito: si ha una soluzione soprassatura molto stabile e si può approfittare di questo ritardo per fare avvenire in seno al liquido stesso l'ossidazione dell'argento. Così da soluzioni diluite, e variando il rapporto tra argento e rame, ho potuto ottenere una serie di soluzioni solide cristalline, diversamente colorate (dall'aranciato, al giallo-grigio, al giallo-verdastro, al verde-oliva, al verde-azzurro) ognuna delle quali esaminata al microscopio risulta omogenea per forma e colore.

L'esistenza di questi cristalli di miscela sta a dimostrare l'isomorfismo tra i due composti in questione.

I cristalli misti molto ricchi in rame sono verdi azzurri, ben formati, e ricordano nell'aspetto il composto puro di rame; mentre quelli molto ricchi in argento sono aranciati e si presentano in aggregati a somiglianza del composto argenteo.

Tutti i cristalli misti sono abbastanza stabili allo stato di secchezza: lasciati invece a contatto dell'acqua madre subiscono, come il composto argenteo, una completa riduzione e si ridisciolgono.

Com'era facile prevedere, l'analisi dei cristalli misti confermò ch'essi sono da considerare come miscele del composto rameico col composto argenteo.

Dall'analisi di un campione giallo-verdastro ancora un po' umido si ebbero i seguenti risultati:

gr. 2,1304 di sostanza fornirono gr. 0,2664 di cloruro di argento e gr. 0,0952 di ossido rameico;
gr. 0,3282 di sostanza fornirono gr. 0,2226 di solfato di bario;

gr. 1,0014 di sostanza, previa riduzione con solfato ferroso, diedero per distillazione con soda caustica gr. 0,4423 di piridina che venne titolata acidimetricamente.

Da questi risultati si calcola per il rapporto atonico $\frac{Ag}{Cu}$ il valore di $\frac{1}{0,6438}$, e per il metallo misto Ag (Cu) contenuto nei cristalli il peso atomico medio 90,27. Da ciò consegue che il rapporto $\frac{Ag(Cu)}{SO_4} = \frac{1}{2,02}$ e quello $\frac{Ag(Cu)}{Py} = \frac{1}{3,92}$.

Come si vede questi rapporti corrispondono alla formula:



Chimica. — *Composti di sali alcalini e alcalino-terrosi con basi organiche* (1). Nota di F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mentre sono stati preparati moltissimi idrati e parecchi ammoniacati di sali alcalini e alcalino-terrosi, si conoscono pochi composti di questi sali con sostanze organiche a carattere basico. Nella letteratura sono descritti alcuni composti di sali alcalini con l'urea (2) e con la tiourea (3), e recentemente Pfeiffer (4) ha descritto due composti formati dalla piridina coi sali di potassio e di sodio dell'acido complesso cromipiridinsolfocianico. Sono molto noti per il loro impiego terapeutico il composto che il benzoato di sodio forma colla caffeina — che secondo le ricerche recenti di Pellini (5) esisterebbe soltanto in soluzione, mentre allo stato solido sarebbe una miscela dei componenti — e il composto di acetato di sodio ed esametilentetrammina, noto in terapia sotto il nome di cistopurina.

In continuazione delle ricerche eseguite in questo Laboratorio sui composti di sali idrati con l'esametilentetrammina (6) e con la caffeina (7), ho fatto reagire con queste basi diversi sali alcalini e alcalino-terrosi.

(1) Dessaignes J., 1857 pag. 545; Werther, J. pr., 35, 5.

(2) Rosenheim e Loewenstamm, Z. f. anorg. Chem., 34, 73.

(3) Ber. deutsch. chem. Ges., 39, (1906), 2124.

(4) Questi Rendiconti, 1910, I, 239, 333.

(5) Barbieri e Calzolari, Rend. Accad. Lincei, 1910, II, 584; 1911, I, 119, 164; Barbieri e Lanzoni, ibid. 1911, I, 161.

(6) Calzolari, Atti del R. Istituto veneto di Scienze e Lettere, LXX, II, 937.

(7) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica dell'Università di Ferrara, diretto dal prof. G. A. Barbieri.