

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Sui composti di sali idrati con basi organiche* ⁽¹⁾.
(*Ditionati, solfati, tiosolfati*). Nota di F. CALZOLARI, presentata
dal Socio G. CIAMICIAN.

Nelle ricerche eseguite da G. A. Barbieri e da me sui composti che molti sali idrati formano con l'esametilentetrammina e con la caffeina ⁽²⁾ vennero riscontrate certe regolarità riguardo al numero delle molecole di queste basi che entrano in detti composti. I sali dei metalli trivalenti (cerio, lantanio, neodimio, ittrio ed erbio) e dei metalli bivalenti (calcio, stronzio, bario, magnesio, manganese, ferro, cobalto, nichel) finora sperimentati assumono tutti due molecole della base organica ad eccezione dei solfocianuri di ferro, cobalto e nichel, che oltre che con due molecole di esametilentetrammina possono combinarsi con una sola molecola e del ioduro di stronzio che oltre che con due può combinarsi con quattro molecole della stessa base.

I sali di sodio e di litio (ioduro di litio, solfocianuro di sodio, perchlorato di sodio) si combinano invece con una sola molecola di base organica e i composti che derivano dai solfocianuri di potassio e ammonio contengono due molecole del sale per una della base.

I sali finora sperimentati erano in gran parte ad acidi monobasici (cloridrico, bromidrico, iodidrico, solfocianico, perchlorico, nitrico, nitroso): di sali ad acidi bibasici vennero studiati soltanto i bicromati ed i persolfati.

Io ho pensato di estendere le ricerche a sali di altri acidi bibasici e precisamente ai ditionati, solfati e tiosolfati di magnesio, manganese, ferro, cobalto e nichel per vedere se la natura dell'anione poteva esercitare una influenza sul numero delle molecole di base che entrano nel composto di addizione. I risultati delle mie ricerche provano che tale influenza esiste. Mentre tutti i ditionati si combinano con due molecole di esametilentetrammina o di caffeina, i solfati ed i tiosolfati assumono una sola molecola di esametilentetrammina.

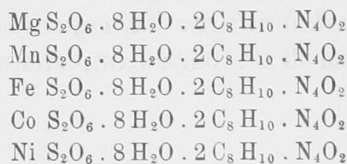
Riporto nella tabella seguente le formole dei composti di addizione descritti in questa Nota mettendo di fronte ad esse quelle dei rispettivi sali idrati.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica dell'Università di Ferrara, diretto dal prof. G. A. Barbieri.

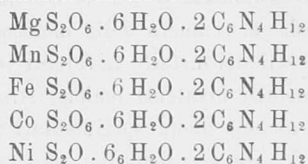
⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1910, II, 584; 1911, I, 119; 1911 I, 161-164; 1912, I, 563; Gazzetta Chim. ital., XLII, II, 15; Zeit. f. anorg. Ch., 71 (1911), 347.

*Composti di addizione
con basi organiche.*

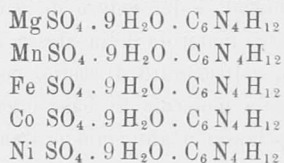
Ditionati con caffeina



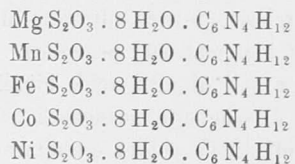
Ditionati con esametilentetrammina



Solfati con esametilentetrammina

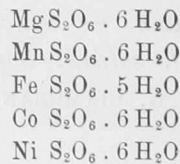


Tiosolfati con esametilentetrammina

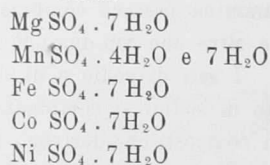


Sali idrati.

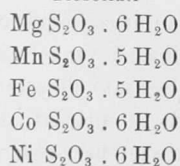
Ditionati



Solfati



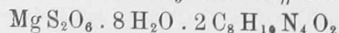
Tiosolfati



Dall'esame di questi composti risulta che anche in essi si verifica la regolarità già riscontrata in tutti i composti di sali idrati con l'esametilentetrammina e con la caffeina finora descritti. Il numero di molecole di acqua contenute nel composto d'addizione è di rado eguale quasi sempre maggiore di quello delle molecole contenute nel sale idrato isolabile nelle condizioni ordinarie.

DITIONATI.

Ditionato di magnesio-caffeina



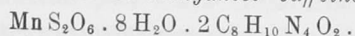
Questo composto si prepara facendo sciogliere la caffeina in una soluzione concentrata di ditionato di magnesio ottenuto per doppio scambio da

solfato di magnesio e ditionato di bario. Bisogna che il ditionato si trovi in grande eccesso rispetto alla caffeina (circa 4-6 mol. del sale per 1 mol. di caffeina) altrimenti insieme col composto di addizione si separa della caffeina.

Per lenta evaporazione della soluzione si ottengono cristalli prismatici aghiformi, incolori. Trattati con acqua si decompongono, come tutti i composti d'addizione della caffeina, con separazione della base cristallizzata.

Calcolato	Mg	3,39	N	15,63
Trovato	Mg	3,50	N	15,69

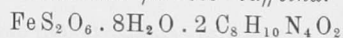
Ditionato di manganese-caffeina



Si prepara come il precedente composto di magnesio. Aghetti incolori.

Calcolato	Mn	7,35	N	15,00
Trovato	Mn	7,51	N	14,87

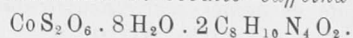
Ditionato ferroso-caffeina.



Si separa dalle soluzioni di ditionato ferroso (4 mol.) e caffeina (1 mol.) per lenta evaporazione su acido solforico sotto forma di cristallini prismatici che all'aria ingialliscono.

Calcolato	Fe	7,46	N	14,97
Trovato	Fe	7,62	N	14,65

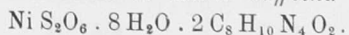
Ditionato di cobalto-caffeina



Si prepara come il precedente. Cristallini aghiformi debolmente colorati in roseo.

Calcolato	Co	7,84	N	14,91
Trovato	Co	7,68-7,89	N	14,64-14,79

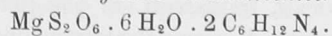
Ditionato di nichel-caffeina



Cristallini verdognoli isomorfi con quelli del composto precedente.

Calcolato	N	14,92
Trovato	N	14,80

Ditionato di magnesio-esametilentetrammina



Questo composto e quelli corrispondenti di manganese, ferro, cobalto, nichel si ottengono facendo agire l'esametilentetrammina (4 mol.) in soluzione acquosa sopra le soluzioni dei ditionati (1 mol.). Se s'impiegano soluzioni sature a freddo la separazione del composto d'addizione è istantanea:

se invece s'impiegano soluzioni non molto concentrate la separazione avviene lentamente e si ottengono cristalli grandi e ben formati.

Calcolato	Mg	4,24	N	19,56
Trovato	Mg	4,46-4,31	N	19,87

Ditionato di manganese-esametilentetrammina
 $MnS_2O_6 \cdot 6H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$.

Polvere bianca cristallina.

Calcolato	Mn	9,10	N	18,57
Trovato	Mn	9,12	N	18,59

Ditionato ferroso-esametilentetrammina
 $FeS_2O_6 \cdot 6H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$.

Polvere cristallina bianca verdognola.

Calcolato	Fe	9,24	N	18,54
Trovato	Fe	9,02	N	18,36

Ditionato di cobalto-esametilentetrammina
 $CoS_2O_6 \cdot 6H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$.

Cristalli regolari trasparenti rosso-rosei. Si ottennero cristalli misti di questo composto con quelli di nichel e di magnesio.

Calcolato	Co	9,70	N	18,45
Trovato	Co	9,60-9,72	N	17,93-18,26

Ditionato di nichel-esametilentetrammina
 $NiS_2O_6 \cdot 6H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$.

Cristalli verdi simili cristallograficamente ai precedenti.

Calcolato	Ni	9,66	N	18,46
Trovato	Ni	9,98	N	18,10

SOLFATI.

Solfato di magnesio-esametilentetrammina
 $MgSO_4 \cdot 9H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$.

Si ottiene facendo agire la base in soluzione concentrata sulla soluzione pure concentrata di solfato. Per lenta evaporazione dell'acqua madre si ottengono cristalli ben formati, trasparenti. Si può ricristallizzare inalterato. Anche impiegando un eccesso di esametilentetrammina si ottiene sempre il composto con una sola molecola di base.

Calcolato	Mg	5,75	S	7,58	N	13,26
Trovato	Mg	5,84	S	7,62	N	13,34

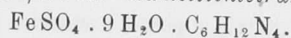
Solfato di manganese-esametilentetrammina



Cristalli ben formati, incolori, trasparenti. Vennero ottenuti cristalli misti di questo composto con quelli di nichel.

Calcolato	Mn	12,12	N	12,36
Trovato	Mn	12,21	N	12,19

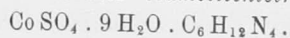
Solfato ferroso-esametilentetrammina



Per ottenere il prodotto puro e ben cristallizzato bisogna fare reagire la soluzione di esametilentetrammina previamente bollita sulla soluzione di solfato ferroso fuori del contatto dell'aria. Ciò si ottiene o proteggendo la soluzione con uno strato di etere di petrolio o facendo avvenire la reazione in corrente d'idrogeno. I cristalli all'aria ed alla luce si alterano diventando giallastri ed opachi.

Calcolato	Fe	12,30	N	12,34
Trovato	Fe	12,18	N	12,65

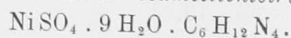
Solfato di cobalto-esametilentetrammina



Cristalli rosso-rosei trasparenti ben formati: forma cristalli misti col corrispondente composto di magnesio.

Calcolato	Co	12,89	N	12,25
Trovato	Co	13,04-12,80	N	12,31

Solfato di nichel-esametilentetrammina

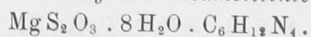


Grossi cristalli verde smeraldo isomorfi con quelli del composto precedente.

Calcolato	N	12,26
Trovato	N	12,39

TIOSOLFATI.

Tiosolfato di magnesio-esametilentetrammina



Grammi 10 di solfato di magnesio (1 mol.) e gr. 20 di tiosolfato di sodio si sciolgono insieme in 40 cc. d'acqua. A questa soluzione si aggiungono circa gr. 22 di esametilentetrammina (4 mol.) sciolti pure in 40 cc. di acqua.

Si separano lentamente cristalli incolori romboedrici.

Calcolato	Mg	5,78	S	15,25	N	13,32
Trovato	Mg	5,81	S	15,02	N	13,38

Tiosolfato di manganese-esametilentetrammina



Se nella preparazione di questo composto si opera come per quello precedente assieme al prodotto d'addizione si ottengono degli iposolfiti doppi. Per avere il prodotto di addizione puro è necessario partire da una soluzione di tiosolfato di manganese preparata macinando in mortaio del tiosolfato di bario solido con la soluzione della quantità calcolata di solfato di manganese. Al liquido filtrato si aggiunge soluzione concentrata di esametilentetrammina in ragione di 4 mol. per 1 mol. di tiosolfato di manganese. Si ha tosto separazione di cristallini colorati debolmente in roseo, che all'aria imbruniscono. Sono solubilissimi in acqua. Dalle soluzioni acquose si separa per riscaldamento solfuro e idrato di manganese.

Calcolato	Mn	12,17	N	12,42
Trovato	Mn	11,98	N	12,79

Tiosolfato ferroso-esametilentetrammina



Si ottiene come il composto di magnesio facendo reagire le soluzioni fuori del contatto dell'aria. Cristallini bianchi verdognoli, che all'aria si alterano rapidamente diventando prima di color verde-scuro poi gialli.

Calcolato	Fe	12,35	N	12,39
Trovato	Fe	12,14	N	12,07

Tiosolfato di cobalto-esametilentetrammina



Cristallini rosei, inalterabili all'aria.

Calcolato	Co	12,95	S	14,08	N	12,31
Trovato	Co	12,71-12,97	S	13,94	N	12,65-12,33

Tiosolfato di nichel-esametilentetrammina



Si prepara come il composto di magnesio: cristalli di color verde-smeraldo.

Calcolato	Ni	12,90	N	12,31
Trovato	Ni	12,92	N	12,38