

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 ferriurea* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

W. J. Sell (2) ottenne nel 1882, per azione del cloruro di cromile sull'urea, il composto $\text{Cr}'''\text{Cl}(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 6\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dal quale per doppio scambio preparò molti altri composti ben cristallizzati (nitrato, solfato, cloruro, bromuro, ioduro, carbonato ecc.) anch'essi corrispondenti alla formula generale $\text{Cr X}_3 \cdot 6\text{CON}_2\text{H}_4$.

La costituzione di questi composti venne messa in chiaro soltanto nel 1902 da A. Werner (3). Le sei molecole di urea sono, secondo Werner, coordinate attorno all'atomo di cromo così come le molecole di acqua negli aquosali di cromo e le molecole di ammoniaca nelle cromiammine. Le molecole di urea sarebbero legate al cromo per valenze secondarie di ossigeno e non di azoto e quindi i composti di cromiurea sarebbero da avvicinarsi più ai sali idrati che alle metallammine.

Questo modo di vedere ebbe una conferma nel fatto osservato dal Pfeiffer (4) che il cloruro di cromiurea può venir preparato facendo agire a caldo l'urea sulla soluzione di cloruro cromatico cioè per diretta sostituzione di molecole di acqua con molecole di urea.

Per la stretta analogia che gli aquosali del ferro trivalente presentano con quelli del cromo mi parve logico pensare che il ferro potesse dare dei composti corrispondenti a quelli di cromiurea. Tali composti di ferro sono stati da me ottenuti. Essi presentano coi composti di cromiurea perfetta analogia chimica e cristallografica. Il perclorato di ferriurea è solubile allo stato solido e in ogni rapporto nel perclorato di cromiurea, e lo stesso va ripetuto per il cloruro, il nitrato, il permanganato, il bicromato.

La costituzione proposta per i sali di cromiurea è quindi da attribuirsi anche a quelli di ferriurea cioè bisogna ammettere in essi un complesso $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$. Coll'esistenza di questo complesso sta in accordo il colore anormale che presentano i composti di ferriurea. Essi sono verdi-azzurri allo stato solido e in soluzione concentrata.

Le differenze che si notano tra i composti di ferriurea e quelli di cromiurea sono soltanto di ordine quantitativo. I primi si ottengono dai sali ferrici idrati spostando l'acqua con l'urea a freddo: i secondi si possono

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Ferrara.

(2) Proc. Roy. Soc. 33 (1882) 267; 45 (1889), 321.

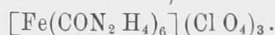
(3) Ann., 322 (1902), 296

(4) Ber., 36 (1903), 1926.

ottenere dai sali cromici idrati nello stesso modo ma soltanto con prolungato riscaldamento. Ciò prova a mio parere che l'acqua nei sali idrati di ferro è assai meno saldamente legata all'atomo metallico che non nei sali idrati di cromo.

Il complesso $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$ è meno stabile del complesso $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$ infatti le soluzioni diluite dei sali di ferriurea sono gialle, con ammoniaca danno idrato ferrico anche a freddo e non si poterono ottenere col ferro composti corrispondenti all'idrato e al carbonato di cromiurea.

Perclorato di ferriurea



Si ottiene facilmente, perchè poco solubile, aggiungendo ad una soluzione di perclorato ferrico acida per acido perclorico una soluzione concentrata di urea, oppure aggiungendo alla soluzione di un composto di ferriurea molto solubile (cloruro, nitrato ecc.) una soluzione concentrata di perclorato sodico. È una polvere bianco-azzurrognola costituita di cristallini microscopici aghiformi, poco solubile in acqua a freddo, molto più solubile a caldo. Il perclorato ricristallizzato dall'acqua calda si presenta in cristalli di un verde-azzurro molto pallido.

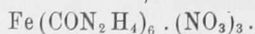
Calcolato per $\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6 \cdot (\text{ClO}_4)_3$		Trovato
Fe	7,82	7,68-7,85-7,92
N	23,53	23,25-23,41

Il perclorato di cromiurea non era stato descritto. Venne ottenuto trattando una soluzione di cloruro di cromiurea, preparato secondo Pfeiffer, con perclorato di sodio. È una polvere verde costituita di cristallini aghiformi, poco solubile in acqua a freddo, molto più a caldo. Ricristallizzato dall'acqua calda si ebbe in cristalli di un verde smeraldo.

Calcolato per $\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6 \cdot (\text{ClO}_4)_3$		Trovato
Cr	7,33	7,54
N	23,66	23,31

Dalle miscele delle soluzioni calde dei due perclorati si ottengono per raffreddamento dei cristalli misti tanto più verdi quanto più la miscela è ricca in cromo.

Nitrato di ferriurea



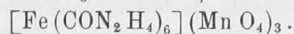
In una soluzione concentrata di nitrato ferrico si introduce dell'urea in sostanza (6 mol. per un atomo di ferro) e si lascia cristallizzare la soluzione verdognola così ottenuta sull'acido solforico concentrato. Si formano

lentamente dei magnifici cristalli verde-azzurri, solubilissimi in acqua, un po' deliquescenti.

Calcolato per $\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6 \cdot (\text{NO}_3)_3$		Trovato
Fe	9,27	9,32-9,28
N	34,93	34,72

Il nitrato di ferriurea forma cristalli misti col nitrato di cromiurea.

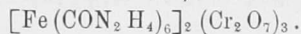
Permanganato di ferriurea



Da una soluzione concentrata di nitrato di ferriurea per aggiunta di permanganato sodico pure in soluzione concentrata e in eccesso si ebbe un precipitato cristallino nero, solubile in acqua con colorazione violetta e, allo stato solido, nel perclorato di ferriurea e nel permanganato di cromiurea in ogni rapporto.

Calcolato per $\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6 \cdot (\text{MnO}_4)_3$		Trovato
Fe	7,57	8,02
N	21,76	21,40

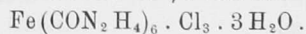
Bicromato di ferriurea



Si prepara aggiungendo ad una soluzione concentrata di nitrato di ferriurea un eccesso di bicromato sodico in soluzione concentrata. Polvere cristallina giallo-aranciata: si altera alla luce diretta diventando verde.

Calcolato per $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$		Trovato
Fe	7,55	7,46
Cr	21,11	21,24
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cr}_2\text{O}_3$	41,64	41,76
N	22,72	22,44

Cloruro di ferriurea



Una soluzione molto concentrata di cloruro ferrico un po' acida per acido cloridrico quando venga addizionata di urea in ragione di sei molecole per un atomo di ferro dapprima cambia colore; da gialla diventa verdastra poi deposita una polvere cristallina bianca solubilissima. Questa seccata fra carta e poi nel vuoto sull'anidride fosforica diede all'analisi i seguenti risultati:

Calcolato per $\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6 \cdot \text{Cl}_3$		Trovato
Fe	10,69	10,59
Cl	20,37	20,10
N	32,19	32,47

La polvere seccata fra carta perde sull'anidride fosforica nel vuoto 9,21% di acqua: calcolato per $3\text{H}_2\text{O}$ 9,37%.

Il cloruro di ferriurea forma soluzioni solide in tutti i rapporti col cloruro di cromiurea che pure cristallizza con tre molecole di acqua.

Bromuro di ferriurea
 $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6] \text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Una soluzione concentrata di bromuro ferrico per aggiunta di urea da rossa diventa verde e deposita una polvere cristallizzata bianco-verdognola estremamente solubile.

Calcolato per $\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6 \cdot \text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Trovato
Fe 7,87	7,93
Br 33,79	33,49
N 23,69	23,32

Una soluzione concentrata di bromuro di ferriurea dà per aggiunta di bromo un precipitato cristallino giallo-bruno che separato e seccato fra carta perde bromo rapidamente. Si tratta evidentemente di un perbromuro meno stabile del perbromuro di cromiurea $\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6 \cdot \text{Br}_3 \cdot 3\text{Br}_2$.

Nitrato-perioduro di ferriurea
 $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6] (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{J} \cdot \text{J}_2$.

Se si aggiunge ad una soluzione concentrata di nitrato di ferriurea una soluzione concentrata di iodio in ioduro sodico (per ogni atomo di ferro sei molecole di ioduro e due atomi di iodio) si ha un precipitato cristallino rosso-bruno inalterabile all'aria costituito da prismi microscopici trasparenti.

Calcolato per $\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6 (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{J} \cdot \text{J}_2$	Trovato
Fe 6,07	6,49-5,87-6,08
J 41,36	40,93
N 21,30	20,91

Il nitrato-perioduro di cromiurea non è stato descritto. Si conosce un solfato perioduro che ha la formula

