

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

siccome potei titolare la base contenutavi mediante acido solforico normaldecimo, così ebbi tutti i dati necessari per calcolare il potere rotatorio specifico.

In modo del tutto simile venne spostata la base dal sale della frazione A.

Ecco i risultati avuti colla luce gialla del sodio e per la temperatura di 27°:

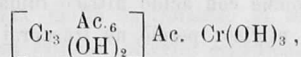
	frazione A	frazione C
concentrazione	4.013	14.11
α	+ 0.103	— 0.287
$[\alpha]_D^{27}$	+ 1.28	— 1.02

Siccome la frazione avuta da A è quella che presenta il maggior grado di purezza, così il valore ottenuto per questa è da ritenersi più attendibile.

Ripeto che, sebbene debba fare alcune riserve sui valori avuti, i quali hanno bisogno di essere ricontrollati con maggior quantità di sostanza, essi sono tali che permettono di asserire che la decaidrochinolina sintetica è un racemo che per tale via può essere scisso nei suoi due antipodi ottici prevedibili dalla teoria.

Chimica. — *Studi sulla capacità degli ossidrili alcoolici a formare complessi* (1). Nota II di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ (2).

Nel primo lavoro (3) esposi lo scopo di questi studi e i risultati di alcune esperienze, che mi condussero ad ammettere che, nella dissoluzione di $\text{Cr}(\text{OH})_3$ negli acidi glicolico e lattico, si forma un sale complesso basico, del tipo



in cui $\text{Ac} =$ radicale acido. Dimostrai inoltre che questi sali si scindono, in soluzione acquosa, in due ioni, e che il radicale acido ionico era sostituibile da radicali acidi inorganici.

Nel presente lavoro espongo risultati di esperienze identiche fatte con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e gli acidi glicolico e lattico, e con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e gli acidi benzoico e salicilico; i risultati per i primi due acidi confermano pienamente l'esistenza di sali di Fe del tipo suindicato.

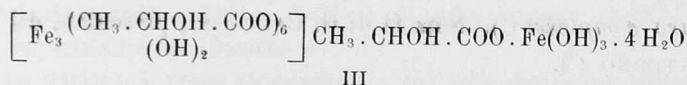
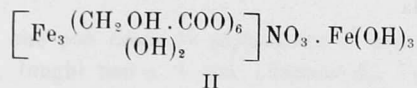
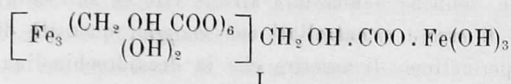
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico del R. Istituto tecnico di Asti.

(2) Pervenuta all'Accademia il 7 agosto 1913.

(3) Rend. R. Accad. dei Lincei, vol. XIX, serie 5ª, 2º sem., pag. 333.

La preparazione dei sali di Fe degli acidi glicolico e lattico doveva presentare evidentemente difficoltà maggiori di quelle dei sali di Cr, per la loro facile idrolizzazione. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in questi acidi si scioglie più facilmente a freddo che a caldo; se si lascia in presenza di questi acidi passa in soluzione anche oltre il limite dovuto, poichè, come è noto, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ si scioglie allo stato colloidale nei propri sali. Questo costituiva una seria difficoltà da evitare; ma, dopo ripetuti tentativi, ricorsi all'espedito della precipitazione frazionata della soluzione acquosa con alcool e con etere.

È facile immaginare quale piccolo rendimento si ottenesse a questo modo e quante prove fu necessario fare. Così, dell'acido glicolico preparai un glicolato e un nitrato basico dell'esaglicolato-triferri-base (I e II), e dell'acido lattico un lattato basico dell'esalattato-triferri-base (III) delle formole seguenti:



Le prime precipitazioni erano costituite quasi esclusivamente d'idrato di ferro.

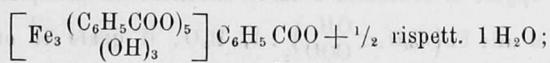
Il nitrato del lattato non si potette ottenere nello stesso modo come quello del glicolato, poichè con acido nitrico fumante si trasformò tutto in sale di ferro dell'acido nitrico; perciò ne trascurai la preparazione.

Per vedere quale comportamento avessero gli ossiacidi aromatici nelle stesse condizioni, ho creduto dovermi assicurare anche quali sali formassero gli acidi non ossidrilati con $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Perciò ho esaminato i sali che si formano quando si precipitano soluzioni acquose e alcooliche di benzoato sodico e salicilato sodico con sali di ferro e di cromo. Questi sali da me preparati non corrispondono affatto al tipo su indicato.

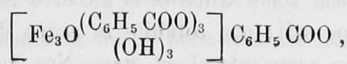
Sia dell'acido benzoico, sia dell'acido salicilico, si ottengono sali di Cr e di Fe in cui questi due metalli agiscono da bivalente, non ostante si fosse partiti da composti in cui sono trivalenti.

La quantità di acqua che contengono è diversa nei diversi sali, dipendente forse dalla tensione che hanno e dal tempo che restano in presenza di un disidratante.

Lo studio di queste sostanze è stato tentato da parecchi sperimentatori. Del cromo si conoscono il benzoato cromoso (1), ottenuto anidro a 100° da Moberg, e il benzoato cromico (2), ottenuto da Schiff, e che con acqua e alcool passa in $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_4 (\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Del ferro fu tentata la preparazione del benzoato prima da Berzelius (3) e in seguito da Sestini (4). Recentemente R. F. Weinland e A. Herz (5) avrebbero ottenuto, lavando con acqua il precipitato carnicino che si ha aggiungendo soluzione di FeCl_3 alla soluzione di benzoato sodico, il benzoato dell'esabenzato triferrri-base, in cui, come al solito, un radicale $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ è ionico e sostituibile con altri radicali acidi. Ma oltre a questo sale, gli autori ne avrebbero ottenuti altri nove, a due dei quali danno le seguenti formole:



I



II

e agli altri danno formole di costituzione che risultano dalla unione in rapporti diversi di questi tre tipi fondamentali. In quanto all'esistenza dell'esabase, credo non si possa nulla obbiettare; ma per ciò che riguarda gli altri composti, in cui alle volte il rapporto atomico tra Fe e C è poco diverso dal calcolato pel sale ferroso, mi pare che la spiegazione data dagli autori, non sostenuta da alcun fatto sperimentale, sia poco soddisfacente.

Il sale di ferro dell'acido benzoico fu da me preparato precipitando la soluzione di un benzoato o di acido benzoico con cloruro ferrico (si ottiene anche con solfato ferroso). Le soluzioni adoperate da me erano un po' diluite, perchè la massa amorfa avesse inclusa la minore quantità possibile dei precipitanti in eccesso. Fu lavato con acqua fredda e poi ben asciugato tra carta; la sostanza analizzata fu seccata su H_2SO_4 nel vuoto. È di colore rosso carnicino, si idrolizza molto facilmente, si scioglie parzialmente in alcool. Non si ottenne, non ostante i diversi espedienti usati in ripetuti tentativi, allo stato di purezza tale da avere la dovuta coincidenza tra le percentuali trovate dei componenti e quelle calcolate per la formola $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$; ma il rapporto atomico è tale da escludere completamente l'ipotesi che si possa formare un sale diverso da questo:

gr. 0,4882 di sostanza dettero Fe % 16,42

" 0,3015 " " C " 51,65 ; H % 3,57.

(1) Journ. f. prakt. Chem., 44, 350.

(2) Liebig's Ann., 124, 169.

(3) L. Gmelin, Handbuch der organischen Chemie, B. 3, pag. 32 (1859).

(4) Bull., 13, 448 (1870).

(5) B. d. d. ch. Gesell., 45, 2662.

Il rapporto atomico Fe : C, dedotto da queste percentuali, è 1 : 14,6, mentre il calcolato dalla formola è 1 : 14.

Tutto ciò sta a dimostrare quanto sia difficile la preparazione di tutti questi sali allo stato di assoluta purezza. Comunque preparati, debbono necessariamente subire un prolungato lavaggio con acqua e con alcool per allontanare e i sali in eccesso e l'acido libero che queste masse amorfe certamente includono in quantità notevoli. Ora questo non è possibile per tutti, poichè facilmente si idrolizzano con l'acqua e si decompongono con l'alcool.

Trattando un salicilato o l'acido salicilico con un sale di ferro, si sa che si ottiene una colorazione violetta intensa; se la soluzione è piuttosto concentrata, oppure si concentra a caldo, si ottiene un precipitato rosso-violeaceo che è il sale $\text{Fe} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, il quale si ottiene anche trattando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con acido salicilico in alcool o in acqua a b. m. Dunque quest'acido forma due sali: uno solubile in acqua di colore violetto; l'altro insolubile o quasi in acqua alcool ed etere. Non ho potuto separare il sale solubile in acqua, ma, siccome una identica colorazione violetta si ottiene aggiungendo un sale di ferro ad una soluzione anche diluitissima di fenolo, io credo che in detto sale il ferro salifichi soltanto l'idrogeno dell'ossidrile fenolico, dando luogo ad un composto labile, violetto, solubile in acqua.

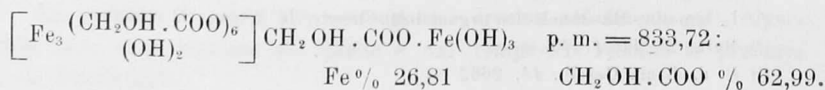
Glicolato basico dell'esaglicolato-triferri-base.

Si è ottenuto, come si è detto, trattando una soluzione acquosa concentrata di acido glicolico con $\text{Fe}(\text{OH})_3$; la massa fu ripresa con alcool, e la soluzione alcoolica precipitata frazionatamente con etere; il prodotto, lavato bene con etere, fu seccato nel vuoto su H_2SO_4 conc. È una sostanza amorfa giallo-ranciata, trattata con acqua si idrolizza; a caldo, l'idrolisi è molto spinta. Si è approfittato di questo fenomeno per determinare il percento del residuo acido titolando con KOH, anzichè determinare C e H per combustione. È molto igroscopico.

L'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0,5130 di sostanza dettero	Fe %	27,18
" 0,4400 " "	"	27,2
" 0,2903 " "	CH ₂ OH COO %	63,31
" 0,2463 " "	"	62,75.

Calcolato per la formola

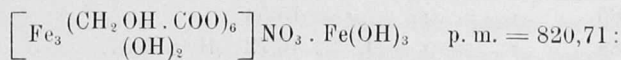


Nitrato basico dell'esaglicolato-triferri-base.

Si ottenne in modo molto semplice trattando a b. m. con acido nitrico fumante il precedente sale. Si evaporò a secco, si lavò la massa con etere e si seccò nel vuoto prima su CaO e poi su H₂SO₄ conc. È un sale di colore più giallo del precedente, molto igroscopico.

gr. 0,1924 di sostanza dettero Fe % 27,2.

Calcolato per la formola



Fe % 27,24.

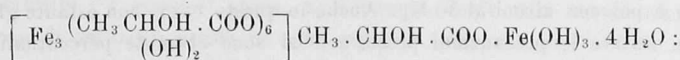
Lattato basico dell'esalattato-triferri-base.

Questo sale fu ottenuto in modo perfettamente identico a quello dell'acido glicolico. È un sale giallo-ranciato solubile in acqua e in alcool, insolubile in etere, molto igroscopico; nell'acqua si idrolizza formando un precipitato di Fe(OH)₃. Anche di questo fu determinato il residuo acido per titolazione con KOH.

L'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0,2386 di sostanza dettero	Fe %	22,14
" 0,8510 " " "	"	22,09
" 0,1609 " " "	CH ₃ · CHO · COO %	62,54.

Calcolato per la formola



Fe % 22,27 ; CH₃ · CHO · COO % 62,09.

Benzoato cromoso.

Trattando una soluzione di benzoato sodico con allume di cromo, si ha un precipitato ceruleo; io però precipitai frazionatamente e raccolsi la seconda separazione. Questa fu accuratamente lavata con acqua fredda, fino a che il filtrato non dette più la reazione dell'acido solforico. È una sostanza amorfa insolubile nell'acqua; con l'alcool si decompone. Anche questo fu seccato nel vuoto su H₂SO₄ conc.

L'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0,3638 di sostanza dettero	Cr %	16,49
" 0,2330 " " "	C %	53,74 ; H % 3,61
" 0,3800 " " "	"	53,55 " 3,62.

Calcolato per la formola Cr(C₆H₅COO)₂ · H₂O :

Cr % 16,89 ; C % 53,81 ; H % 3,87.

Salicilato ferroso.

Come si ottenga questo sale già si è detto. È amorfo; fu purificato lavandolo bene con acqua e con alcool, quindi fu seccato nel vuoto su H_2SO_4 conc. È di colore rosso-violetto.

L'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0,5740	di sostanza	dettero	Fe %	15,53
" 0,7585	"	"	"	15,54
" 0,1788	"	"	C %	46,72; H % 3,37.

Calcolato per la formola $Fe\left(C_6H_4\begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ COO \end{matrix}\right)_2 \cdot 1,5 H_2O$:

Fe % 15,65 ; C % 47,06 ; H % 3,67.

Salicilato cromatico.

Questo sale si ottiene precipitando a freddo una soluzione non molto diluita di salicilato sodico o potassico con soluzione di allume di cromo, oppure riscaldando e concentrando a b. m. il miscuglio delle suddette soluzioni. Si separa contemporaneamente anche acido salicilico. Sale perfettamente identico si ottenne trattando l'acido salicilico con $Cr(OH)_3$ a b. m. È una sostanza grigio-verde, che si decompone se lavata con acqua o con alcool concentrato. Il precipitato, ottenuto nel modo indicato, fu lavato un po' con acqua e poi con alcool al 50 %. Anche in questo caso, non ostante gli espedienti usati e le precauzioni prese, non si sono ottenute percentuali molto coincidenti con le calcolate; in ogni modo le differenze che presentano sono tali da poter avere un rapporto atomico, che senza dubbio conduce alla formola $Cr\left(C_6H_4\begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ COO \end{matrix}\right)_2$.

gr. 0,9102	di sostanza	dettero	Cr %	13,73
" 0,1062	"	"	C %	45,82.

Il rapporto atomico che da esse si deduce è $Cr : C = 1 : 14,5$; quello calcolato dalla formola è 1:14.

Concludendo: degli acidi glicolico e lattico si ottengono sali di Fe identici a quelli di Cr (loc. cit.) in cui si trova una molecola di base attaccata al catione, la quale deve necessariamente essere tenuta da un residuo di acidità conferita allo ione dagli OH alcoolici presenti;

degli acidi benzoico e salicilico, nelle condizioni sperimentali tenute da me, credo si siano formati esclusivamente composti semplici o al minimo di Fe e di Cr.

Chimica. — *Sistemi binari del cloruro manganoso coi cloruri di alcuni metalli alcalini* (¹). Nota di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (²).

Il cloruro potassico ed il cloruro ammonico si combinano, anche a bassa temperatura, col cloruro di magnesio per dare due composti molecolari del tipo $MCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$, il primo dei quali si trova in natura e costituisce il noto minerale la carnallite; il cloruro sodico con lo stesso cloruro di magnesio, dà in condizioni non ben stabilite, un composto la cui composizione è probabilmente eguale a quella dei cloruri di potassio e di ammonio e che cristallizza con una sola molecola di acqua di cristallizzazione (³).

Allo stato anidro, per fusione dei componenti venne stabilito da O. Menge (⁴) che nel sistema cloruro potassico-cloruro di magnesio, oltre alla formazione di un composto del tipo della carnallite, si ha pure formazione di un altro composto, più ricco in cloruro potassico, della composizione $2KCl \cdot MgCl_2$; e che nel sistema cloruro sodico-cloruro di magnesio si formano pure due composti di eguale composizione di quelli col cloruro potassico, i quali tuttavia fondono entrambi decomponendosi.

Tra il cloruro di litio ed il cloruro di magnesio non è noto alcun composto preparato per via umida: ed anzi, ad alta temperatura, da uno di noi venne stabilito (⁵) come si abbia, a differenza degli altri cloruri alcalini, formazione di soluzioni solide in ogni rapporto, che non si scindono anche a temperature relativamente basse (300°).

La spiegazione del come molecole $LiCl$ diano soluzioni solide con molecole $MgCl_2$, risulta difficile; si può tuttavia ammettere che il cloruro di litio abbia molecole doppie, ma nessun fatto è ad avvalorare questa semplice supposizione. Tuttavia il fatto ci sembrò abbastanza interessante per estendere maggiormente le ricerche.

Da uno di noi (⁶) venne trovato come ad alta temperatura il cloruro di magnesio dia col cloruro manganoso soluzioni solide in ogni rapporto: ora noi volemmo vedere quale fosse il comportamento dei cloruri di litio, sodio

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(²) Pervenuta all'Accademia il 3 agosto 1913.

(³) Ved. Poggiale, *Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences*, 20, 1180.

(⁴) *Zeit. f. an. Ch.*, 72, 162 (1911).

(⁵) *Questi Rendic.*, 22, 1° sem., 629 (1913).

(⁶) *Questi Rendic.* 21, 2° sem., 634 (1912).