

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica. — *Palladosalicilati* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

R. Piria (2), facendo agire l'acido salicilico sul tartrato di rame sciolto in presenza di potassa caustica, ottenne un composto cristallizzato in lamelle verdi, solubile in acqua, insolubile in alcool, al quale egli attribuì la formula  $\text{Cu C}_7\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  considerandolo come un sale doppio, risultante dall'unione di una molecola di salicilato basico di rame con una molecola di salicilato bipotassico. La soluzione acquosa di questo composto trattata con cloruro di bario, dà un precipitato verde cristallino al quale Piria attribuì la formula  $\text{Cu C}_7\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{Ba C}_7\text{H}_4\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Colle attuali idee sugli ioni complessi è ovvio di interpretare questi salicilati doppi come sali di un acido cuprisalicilico  $\text{Cu} \begin{matrix} \text{O C}_6\text{H}_4\text{COOH} \\ \text{O C}_6\text{H}_4\text{COOH} \end{matrix}$ ; e come tali vennero considerati dal J. Wolff (3), che preparò il cuprisalicilato di sodio sciogliendo l'idrato rameico in una soluzione di salicilato sodico, e da H. Ley e O. Erler (5) che prepararono il cuprisalicilato di ammonio per azione dell'ammoniaca sul salicilato rameico.

Inoltre H. Ley e O. Erler, determinando il senso nel quale migra il rame nelle soluzioni dei cuprisalicilati durante il passaggio della corrente elettrica, confermarono che in questi composti il rame fa parte dell'anione.

Io mi sono occupato recentemente (4) di mettere in luce le analogie che esistono tra gli elementi del gruppo del platino e gli elementi metallici più comuni: e ho preparato l'acetilacetato del rutenio trivalente, che è isomorfo, coll'acetilacetato di alluminio; i rodimolibdati isomorfi coi cobalti molibdati, e l'acetilacetato di palladio isomorfo coll'acetilacetato rameico.

Continuando tali ricerche, mi parve interessante di studiare se il palladio poteva dare, con l'acido salicilico, composti analoghi a quelli che dà il rame.

Per azione del cloropalladito potassico sul salicilato potassico in presenza di  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ho ottenuto il composto  $\text{Pd} \begin{matrix} \text{O C}_6\text{H}_4\text{COOK} \\ \text{O C}_6\text{H}_4\text{COOK} \end{matrix} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  cristallizzato in aghi. Esso differisce dal cuprisalicilato potassico, soltanto per una molecola di acqua. Analogamente ho preparato il palladosalicilato di sodio che cristallizza pure con tre molecole di acqua. Dalle soluzioni dei pallado-

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

(2) Ann. d. Chemie und Pharm. 93, 262 (1855).

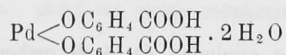
(3) Bull. Chim. de sucrerie et distillerie, XVIII, 1025 (1901).

(4) Z. f. anorg. Chem. 56 (1908) 404.

(5) Questi Rendiconti, XXIII, 1°, 334 (1914).

salicilati alcalini, per aggiunta di sali di calcio, bario, argento, ho ottenuto sotto forma di precipitati cristallini i palladosalicilati di calcio, bario e argento. Queste reazioni di doppio scambio confermano che il palladio in tutti questi composti fa parte dell'anione.

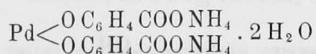
Se si acidifica la soluzione di un palladosalicilato alcalino con acido acetico, precipita l'acido palladosalicilico:



che è poco solubile in acqua, ed abbastanza solubile in alcool.

I cuprisalicilati vengono, invece, decomposti dall'acido acetico: l'acido cuprisalicilico non s'è potuto ottenere allo stato libero. Ciò prova che l'acido salicilico forma col palladio un complesso più stabile che non col rame.

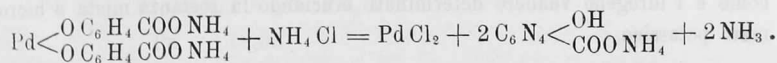
Speciale interesse presenta il palladosalicilato di ammonio



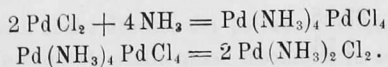
che venne preparato per doppio scambio dal palladosalicilato di potassio con un eccesso di solfato ammonico, a freddo. Se invece del solfato s'impiega il cloruro ammonico, e si opera a caldo, si ottiene, invece del palladosalicilato di ammonio una sostanza violetta cristallizzata in aghi, la quale poi, continuando il riscaldamento, si trasforma in una polvere cristallina giallo-aranciata. Alla analisi, quest'ultima risultò essere cloruro di palladosammina  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Cl}_2$ . La sostanza violetta, che ha la stessa composizione della polvere giallo-aranciata, non è che il sale di Vauquelin, il cloropalladito di pallatotetrammina  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4 \text{Pd Cl}_4$ .

La formazione di queste sostanze è facilmente interpretabile.

Il palladosalicilato di ammonio, che si produce in un primo tempo per doppio scambio tra il palladosalicilato di potassio e il cloruro di ammonio, si comporta, rispetto ad altre molecole di cloruro d'ammonio, come un fenato di palladio, e dà origine alla seguente reazione:



L'ammoniaca — che si può considerare generata dall'idrolisi di un salicilato biammonico — reagisce tosto col cloruro palladoso, formando il sale di Vauquelin che a caldo diventa cloruro di palladosammina:



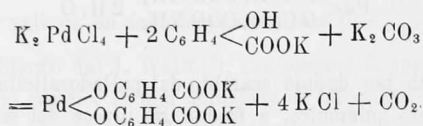
PARTE SPERIMENTALE.

*Palladosalicilato di potassio.*



In 20 cc. di acqua si sciolgono gr. 5 di carbonato potassico e gr. 5 di acido salicilico: si riscalda quasi fino all'ebullizione, poi si aggiunge, a goccia a goccia, la soluzione di 3 gr. di cloropalladito potassico in 15 cc. di acqua. Si ha un forte sviluppo di anidride carbonica, e si separa già a caldo una sostanza cristallina gialla che aumenta per raffreddamento. Si filtra alla pompa, e si lava con alcool.

La reazione che si produce è la seguente:



Il palladosalicilato di potassio è una polvere leggera giallo-camoscio costituita da cristalli microscopici aghiformi: è poco solubile in acqua a freddo, più solubile a caldo. La sua solubilità diminuisce in presenza di sali potassici. Per questo è bene di impiegare nella sua preparazione un eccesso di carbonato potassico. Le sue soluzioni, a freddo, imbruniscono lentamente; a caldo, rapidamente, con separazione di palladio metallico o di un salicilato basico nero.

Per dosare il palladio, si scaldò la sostanza in una navicella in corrente di acido cloridrico gassoso, che elimina tutto l'acido salicilico; poi in corrente d'idrogeno. Si asportò tutto il cloruro alcalino per lisciviazione con acqua, e infine si scaldò di nuovo in corrente di idrogeno il palladio residuo. Il carbonio e l'idrogeno vennero determinati bruciando la sostanza mista a bicromato potassico.

	Calcolato per	Trovato
	$\text{Pd}(\text{O C}_6\text{H}_4\text{COOK})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	
Pd	20,88	20,98-20,70
K	15,30	15,35
C	32,88	32,96
H	2,76	2,81

*Palladosalicilato di sodio*



Si prepara come il sale potassico, al quale rassomiglia. Siccome è abbastanza solubile in acqua, per avere un buon rendimento bisogna impiegare, nella sua preparazione, soluzioni molto concentrate.

	Calcolato per	Trovato
	$\text{Pd}(\text{O C}_6\text{H}_4\text{COO Na})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	
Pd	22,29	22,14
Na	9,61	9,98

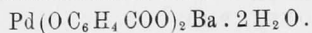
*Palladosalicilato di calcio*



Si ottiene sotto forma di un precipitato cristallino giallo aggiungendo, a una soluzione concentrata di cloruro di calcio, una soluzione satura, a freddo, di palladosalicilato di sodio.

	Calcolato per	Trovato
	$\text{Pd}(\text{O C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \text{Ca} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	
Pd	22,57	22,49
C	35,53	35,59
H	2,98	3,19

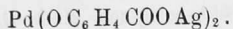
*Palladosalicilato di bario*



Precipitato giallo cristallino. Si ha dal palladosalicilato di sodio con acetato di bario.

	Calcolato per	Trovato
	$\text{Pd}(\text{O C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \text{Ba} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	
Pd	19,33	19,31
Ba	24,88	24,76

*Palladosalicilato di argento*

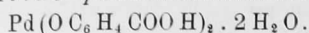


Nelle soluzioni, anche diluite, dei palladosalicilati, il nitrato di argento produce tosto un precipitato giallo quasi insolubile in acqua, il quale, seccato

in stufa ad acqua fino a peso costante, diede all'analisi i seguenti risultati

	Calcolato per $\text{Pd}(\text{O C}_6\text{H}_4\text{COO Ag})_2$	Trovato
Pd + Ag	54,24	54,09
C	28,26	28,12
H	1,35	1,46

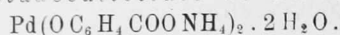
*Acido palladosalicilico*



Le soluzioni dei palladosalicilati, per aggiunta di alcune gocce di acido acetico glaciale danno un precipitato biancastro poco solubile in acqua, solubile in alcool, e, nelle soluzioni di carbonati alcalini, con colorazione rosso-aranciata. A differenza dei suoi sali, l'acido palladosalicilico imbrunisce alla luce.

	Calcolato per $\text{Pd}(\text{O C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$	Trovato
Pd	25,61	25,73
C	40,32	40,12
H	2,90	3,1

*Palladosalicilato di ammonio*



Gr. 5 di palladosalicilato di potassio, sciolti a freddo nella minor quantità possibile di acqua, vennero aggiunti ad un egual volume di soluzione satura, a freddo, di solfato di ammonio. Si ebbe un precipitato cristallino giallo-chiaro che venne tosto filtrato alla pompa e seccato tra carta.

	Calcolato per $\text{Pd}(\text{O C}_6\text{H}_4\text{COO NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Trovato
Pd	23,67	23,8
C	37,27	37,28
H	4,47	4,70
N	6,21	6,12

Il palladosalicilato di ammonio, introdotto in una soluzione concentrata di cloruro di ammonio, dà origine ad una sostanza cristallizzata in sottili aghi violetti che non contiene acido salicilico e che all'analisi risultò essere il sale di Vauquelin.

	Calcolato per $\text{Pd}(\text{NH}_4)_4\text{PdCl}_4$	Trovato
Pd	50,42	50,31
N	13,24	13,12
Cl	33,52	33,41

Se ad una soluzione bollente di cloruro di ammonio si aggiunge palladosalicilato di potassio, precipita, dopo alcuni minuti, una polvere cristallina giallo-aranciata che è il cloruro di palladosammina.

	Calcolato per Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Trovato
Pd	50,42	50,39
Cl	33,52	33,48

**Biologia.** — *Risultati di ricerche sul tubo digerente del « Limulus ».* Nota del dott. GIULIO COTRONEI <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio B. GRASSI.

Nell'ottobre del 1910, trovandomi a lavorare alla Stazione zoologica di Napoli, ebbi la fortuna di poter usufruire di un discreto numero di esemplari viventi di *Limulus polyphemus*, per gentile interessamento del prof. Attilio Cerruti. Raccoglio del materiale di crostacei per lo studio del così detto epato-pancreas, che mi proponevo di fare come continuazione di mie ricerche sul pancreas; e gli esemplari di *Limulus* mi dovevano servire per uno studio comparativo. Iniziai subito le mie ricerche; ma dalla lettura della bibliografia e dai risultati che andavo ottenendo fui indotto a studiare minuziosamente la condizione istologica e soprattutto le associazioni cellulari, osservate nel digestorio del *Limulus*.

I risultati delle mie osservazioni fanno parte di una Memoria in esteso, accompagnata da numerose figure illustrative. In attesa pertanto della stampa della Memoria, mi limito a riassumere alcuni risultati.

Nelle mie ricerche mi son proposto di studiare la complicazione strutturale, e quindi la condizione presentata dalla differenziazione e dalla maniera di associarsi dei differenti tessuti nelle varie parti del tubo digerente.

Ho distinto successivamente nel mio studio: 1°, le regioni nelle quali si trova sviluppato un forte strato di chitina (esofago, proventricolo, valvola, parte terminale dell'intestino); 2°, la parte del tubo digerente nella quale manca lo spessore chitinoso; 3°, i condotti della glandola enterica; 4°, i tuboli terminali della glandola.

Nel descrivere le varie parti chitinose, si deve tener conto dello sviluppo e dello spessore dei vari organi; in questa Nota riassuntiva mi limito però a descrivere i risultati della complicazione strutturale del proventri-

<sup>(1)</sup> Lavoro iniziato sotto la direzione del prof. Ruffini e compiuto nell'Istituto di anatomia comparata della R. Università di Roma diretto dal prof. B. Grassi.