

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

idrogeno solforato. Si ottiene così un liquido rosso nel quale l'aggiunta di esametilentràmmina determina un precipitato cristallino che all'analisi risultò essere il composto di addizione del pentasolfuro.

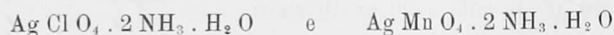
| | Calcolato per | Trovato |
|----|--|---------|
| | $\text{CaS}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ | |
| Ca | 6,06 | 6,33 |
| S | 24,28 | 24,08 |
| N | 16,97 | 17,57 |

Chimica. — *Isomorfismo fra perclorati e permanganati* ⁽¹⁾.
Nota di G. SCAGLIARINI e A. MARANGONI ⁽²⁾, presentata dal Socio
G. CIAMICIAN.

I. W. Retgers ⁽³⁾ a proposito dell'isomorfismo fra permanganati e perclorati dei metalli alcalini, mise in rilievo il fatto che da una soluzione calda di perclorato e permanganato di argento si separano cristalli di perclorato di argento colorati in verdognolo dal permanganato.

Da ciò questo autore trasse la conclusione che i due sali, quantunque entro limiti ristrettissimi, sono fra loro isomorfi.

Se però si fosse potuto fare entrare rispettivamente in ciascuna molecola dei due composti altri aggruppamenti atomici identici, in modo che il rapporto fra parte isomorfogena e parte in comune ai due sali fosse ancora diminuito, od in altre parole se l'edificio molecolare loro fosse diventato meno dissimile, era da attendersi altresì un aumento nella miscibilità dei due composti allo stato solido. Questo riuscimmo a dimostrare ricorrendo al perclorato e permanganato di argento ammoniacale. Il primo sale preparato da Mitscherlich, non fu mai analizzato; il secondo venne analizzato da Klobb ⁽⁴⁾, il quale gli attribuì la formula $\text{Ag Mn O}_4 \cdot \text{NH}_3$. Dalle nostre analisi risultano avere rispettivamente le formule:



Dalle soluzioni dei due sali si possono ottenere cristalli misti, i quali contengono sino il venticinque per cento circa di permanganato disciolto nel corrispondente perclorato. Queste soluzioni solide naturalmente hanno colori

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia l'8 luglio 1914.

⁽³⁾ Zeit. f. Phys. Chemie, VIII, B. pag. 20.

⁽⁴⁾ C. R. 103, 384 (1886).

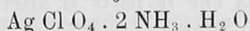
che dal violetto scurissimo, nelle miscele contenenti il massimo di permanganato, vanno al violetto pallido in quelle che ne sono povere.

Ora questo aumento di miscibilità allo stato solido non può essere soltanto attribuito alla maggiore solubilità in acqua dei due ammoniacati rispetto al perclorato e permanganato di argento, ma piuttosto alla aumentata somiglianza dei due complessi provocata dall'entrata dell'ammoniaca e dell'acqua nelle rispettive molecole.

Allo scopo di estendere le ricerche sull'isomorfismo fra permanganati e perclorati studiammo alcuni sali relativi ai metalli bivalenti. Già G. A. Barbieri e F. Calzolari (1) avevano preparato i perclorati di magnesio e di nichel colla esametilentetrammina delle formule: $Mg (Cl O_4)_2 \cdot 8 H_2 O + 2 C_6 H_{12} N_4$ e $Ni (Cl O_4)_2 \cdot 8 H_2 O + 2 C_6 H_{12} N_4$. I permanganati corrispondenti da noi preparati hanno formule analoghe contenendo la stessa quantità di acqua e di esametilentetrammina e precisamente: $Mg (Mn O_4)_2 \cdot 8 H_2 O + 2 C_6 H_{12} N_4$ e $Ni (Mn O_4)_2 \cdot 8 H_2 O + 2 C_6 H_{12} N_4$. Era prevedibile che questi sali fossero fra loro isomorfi nel più esteso senso.

Di fatti se ne possono preparare cristalli misti in tutti i rapporti, cristalli aventi tinte cupe quasi nere, quando predomina nella miscela il permanganato sul perclorato, oppure tinte violetto-risplendenti di varie gradazioni quando al contrario predomina il perclorato.

Perclorato di argento ammoniacale.

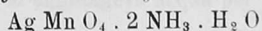


Si prepara aggiungendo ad una soluzione concentrata di nitrato di argento ammoniacale una soluzione pure concentrata di perclorato sodico. Si ottengono bei cristalli aghiformi che filtrati e lavati alla pompa con acqua, vengono da essa ricristallizzati. Asciugati su piatto poroso vennero analizzati:

| Calcolato per | | Trovato | | |
|--------------------------------------|-------|---------|-------|-------|
| $Ag Cl O_4 \cdot 2 NH_3 \cdot H_2 O$ | | | | |
| Ag | 41,74 | 41,90 | 41,82 | 41,57 |
| NH ₃ | 13,11 | 13,10 | 13,30 | |

Per conservarli a lungo occorre difenderli dalla luce.

Permanganato di argento ammoniacale.



Viene preparato versando una soluzione di permanganato potassico in un'altra concentrata di nitrato di argento ammoniacale. È opportuno operare

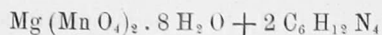
(1) Questi Rendiconti, vol. XX, 1° semestre, pag. 120 (1911).

con un difetto della prima soluzione per avere cristalli meglio formati e più brillanti.

Si ottengono così cristallini di colore scuro a riflessi metallici, di forma simile a quelli del perclorato. Non si prestano ad essere cristallizzati.

| Calcolato per | | Trovato | | |
|--|-------|---------|-------|-------|
| $\text{Ag Mn O}_4 \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2 \text{O}$ | | | | |
| Ag | 38,82 | 38,60 | 38,75 | 38,63 |
| NH ₃ | 12,20 | 12,22 | 11,98 | |

Permanganato di magnesio ed esametilentetrammina.



Si prepara aggiungendo una soluzione concentrata di permanganato potassico ad una pure concentrata di acetato di magnesio ed esametilentetrammina. Tosto si vanno formando i cristalli di permanganato di magnesio ed esametilentetrammina che vanno ad incrostare le pareti del recipiente dove avviene la reazione. È opportuno filtrarli rapidamente giacchè l'eccesso del permanganato stando in contatto colla esametilentetrammina in parte vien ridotto a biossido di manganese che così andrebbe ad inquinare il sale di magnesio precedentemente formatosi. Il permanganato di magnesio ed esametilentetrammina si presenta in piccoli cristalli scuri e risplendenti. Non può essere ricristallizzato senza che in parte si alteri.

| Calcolato per | | Trovato | | |
|--|-------|---------|-------|------|
| $\text{Mg (Mn O}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{N}_4$ | | | | |
| Mg | 3,55 | 3,76 | 3,64 | 3,83 |
| Mn | 16,02 | 15,86 | 15,90 | |
| N | 16,32 | 16,36 | 16,38 | |

Permanganato di nichel ed esametilentetrammina.



Si prepara come il precedente di magnesio. Cristalli scuri e risplendenti, simili per colore e per forma a quelli del permanganato di magnesio ed esametilentetrammina. Il composto non si presta ad essere ricristallizzato.

| Calcolato per | | Trovato | | |
|--|-------|---------|-------|--|
| $\text{Ni (Mn O}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2 \text{O} + \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{N}_4$ | | | | |
| Ni | 8,01 | 8,06 | 8,07 | |
| Mn | 15,26 | 15,48 | 15,40 | |
| N | 15,58 | 15,64 | 15,69 | |