

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

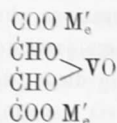
1914

assorbito il 4,4 % dell'aria contenuta nel tubo, cioè cm³ 22 di ossigeno. Dopo tali esperienze la lava, analizzata, più non conteneva tracce di FeO.

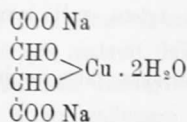
Ripetuta l'esperienza con solo ossigeno, la stessa percentuale di gas venne assorbita in circa 2 ore. A temperatura più bassa l'assorbimento fu notevolmente più lento. Resta quindi provato che la lava è tanto più ossidabile in presenza dell'ossigeno dell'aria, quanto più elevata è la sua temperatura, e che i fenomeni vulcanici determinano una notevole sottrazione di ossigeno dall'aria, sia per la combustione di alcuni gas magmatici, sia per l'ossidazione lenta della lava: nel primo caso si ha produzione di vapor d'acqua; nel secondo, sottrazione dell'umidità atmosferica, poichè gli elementi ossidati tendono ad idratarsi.

Chimica. — *Vanadilsalicilati* ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

In una Nota recente ⁽³⁾ ho descritto alcuni vanadiltartrati aventi la formula generale

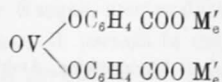


analoghi al cupritartrato di sodio



descritto da Bullnheimer e Seitz ⁽⁴⁾.

Siccome è noto che il rame bivalente può sostituire, oltre che l'idrogeno di ossidrili alcoolici, anche quello di ossidrili fenolici, mi è parso interessante di ricercare se tale proprietà fosse comune anche al radicale vanadile, e sono stato condotto a preparare una nuova serie di composti del vanadio, i vanadilsalicilati, che hanno la formula generale



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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 17 ottobre 1914.

⁽³⁾ Rendic. Accad. Lincei (1914), II, 47.

⁽⁴⁾ Ber., 33, 17 (1900).

e che sono analoghi ai cuprisalicilati descritti da Piria (1) e studiati da Ley ed Erler (2) e ai palladosalicilati da me descritti in un'altra Nota (3).

Mentre i sali comuni di vanadile sono verdi o turchini, e i vanadiltartrati sono violetti, i vanadilsalicilati allo stato solido sono bianchi o giallognoli, e in soluzione sono verdi.

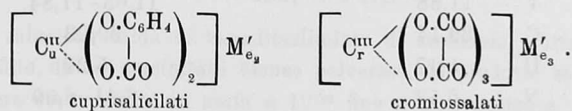
Dalle soluzioni acquose dei vanadilsalicilati alcalini, per aggiunta di sali solubili di calcio, bario, tallio, etilendiammina, precipitano i corrispondenti vanadilsalicilati, poco solubili, sotto forma di polveri biancastre cristalline.

Il sale di tallio è anidro: ciò prova che l'acqua contenuta negli altri sali non è di costituzione. Il sale di argento non potè venir preparato perchè il radicale VO agisce come riducente sul nitrato di argento, separando argento metallico.

I vanadilsalicilati, come i cupri- e i pallado-salicilati, sono composti abbastanza stabili: possono venir ricristallizzati dall'acqua, e non vengono decomposti dagli alcali deboli.

La loro stabilità appare tanto più notevole quando si pensi alla facilità colla quale i sali di rame, di palladio e di vanadile, anche ad acidi forti, subiscono in soluzione l'idrolisi.

Probabilmente la stabilità dei salicilati complessi dipende dalla stessa causa alla quale è dovuta la stabilità dei tartrati complessi (4). A mio parere, nei salicilati complessi sono da ammettere legami per valenze secondarie tra il metallo (o il radicale), che sostituisce l'idrogeno fenolico, e i carbossili. Ciò ammesso, i salicilati complessi entrano a far parte della grande categoria dei sali interni, e la loro costituzione viene espressa da una formula analoga a quella attribuita da Werner (5) ai cromiossalati, nei quali pure si ammettono legami per valenza secondaria tra l'atomo metallico centrale e i carbossili.



Io ho constatato che gli acidi meta- e para-ossibenzoico non formano nè col rame, nè col palladio, nè col vanadile, composti complessi. Questo fatto sta in accordo coll'ipotesi che i salicilati complessi siano sali interni. Cogli acidi meta- e para-ossibenzoico, in causa della lontananza del carboss-

(1) Ann. Chem. und Pharm., 93₂₀₂ (1855).

(2) Z. f. anorg. Chem. 56₁₀₄ (1908).

(3) Rend. Accad. Lincei, 1₈₈₀ (1914).

(4) G. A. Barbieri, Rend. Accad. Lincei, 11₅₀ (1914).

(5) Neuere Anschauungen anorg. Chem. III ediz. (1913)₁₃₉.

sile dall'ossidrilile, è più difficile che si stabiliscano dei legami per valenza secondaria tra il metallo legato all'ossigeno degli ossidrili e i carbossili.

Per i sali interni degli amminoacidi è noto un comportamento analogo. Per es., i sali di rame e di nickel degli α -amminoacidi presentano caratteri anormali nel colore e nella dissociazione elettrolitica, e in essi si ammettono legami secondarii tra il metallo e i gruppi NH_2 , mentre i β - e i γ -amminoacidi che hanno l' NH_2 più lontano dal carbossile danno sali di rame e di nickel normali (¹).

PARTE SPERIMENTALE.

Vanadilsalicilato di ammonio.



Gr. 5 di metavanadato di ammonio vennero sciolti in 50 cc. di acido solforico al 20 %; nella soluzione si fece passare una corrente di anidride solforosa per ridurre il vanadio pentavalente a vanadio tetravalente; si eliminò l'eccesso di SO_2 coll'ebullizione, e si neutralizzò con ammoniaca quasi tutto l'acido libero. Il liquido turchino così ottenuto venne addizionato ad una soluzione bollente di 25 gr. di salicilato di ammonio in 100 cc. di acqua, e si aggiunse ammoniaca fino a reazione nettamente alcalina. Per raffreddamento, il liquido, che a caldo era verde-oliva, si rapprese in una melma cristallina biancastra, costituita da aghi microscopici che vennero separati alla pompa e lavati con acqua fredda e poi con alcool.

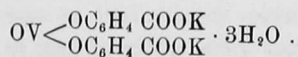
L'analisi di questo composto venne eseguita coi metodi descritti per i vanadiltartrati, e diede i seguenti risultati:

	Calcolato per	Trovato
	$\text{OV}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COONH}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
V	11,88	11,65 - 11,84
C	39,14	39,23
H	5,17	5,29
N	6,52	6,41 - 6,59

Il vanadilsalicilato di ammonio è poco solubile in acqua a freddo: è più solubile a caldo. Le sue soluzioni sono verdi. Dalle soluzioni concentrate e calde cristallizza per raffreddamento. I sali di ammonio fan diminuire la sua solubilità. Non viene decomposto dall'ammoniaca e dai carbonati alcalini. La potassa e la soda caustica in eccesso lo trasformano nei rispettivi vanaditi.

(¹) A. Callegari, Gazz. chim., 36, II^{es} (1906); L. Tschugaeff, ed E. Serbin, Compt. rend., 151, 1911 (1910).

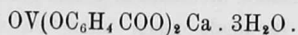
Vanadilsalicilato di potassio.



Gr. 5 di metavanadato di ammonio vennero calcinati fino ad eliminazione completa dell'ammoniaca. L'anidride vanadica residua venne sciolta in acido cloridrico, ridotta con SO₂, e la soluzione turchina, previa ebullizione per scacciare l'anidride solforosa e neutralizzazione dell'acido libero con carbonato potassico, venne aggiunta alla soluzione bollente di 20 gr. di acido salicilico e 15 gr. di carbonato potassico in 150 cc. d'acqua. Per raffreddamento, il liquido si rapprese in una melma cristallina giallastra, costituita da aghetti microscopici.

	Calcolato per	Trovato
	OV(OC ₆ H ₄ COOK) ₂ · 3H ₂ O	
V	10,96	10,72
K	16,81	17,10

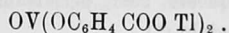
Vanadilsalicilato di calcio.



Precipitato biancastro cristallino. Si ottiene per doppio scambio tra il sale di ammonio e cloruro di calcio.

	Calcolato	Trovato
C	9,25	9,50
V	11,78	11,60

Vanadilsalicilato di tallio.



Una soluzione calda di vanadilsalicilato di ammonio, trattata con acetato di tallio, dà un precipitato bianco polveroso. Il prodotto sottoposto all'analisi era stato tenuto in stufa a 100° fino a peso costante.

	Calcolato	Trovato
V	6,83	6,64
Tl	54,62	54,39