

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

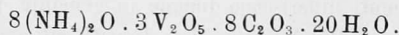
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCÆI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

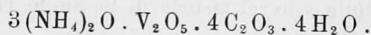
1915

Chimica. — *Sui complessi dell'acido vanadico con l'acido citrico* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel trattato di chimica di Berzelius (2) si trova il primo accenno a composti dell'acido vanadico con acidi organici. Secondo Berzelius, l'acido vanadico si scioglie, con colorazione gialla, nelle soluzioni degli acidi ossalico, tartarico e citrico: se questi acidi sono in eccesso, la soluzione diventa rapidamente verde, poi bleu perchè si forma un sale di vanadile: se gli acidi organici non sono in eccesso, la loro unione con l'acido vanadico può divenir stabile. Berzelius descrisse anche un composto dell'acido vanadico con l'acido ossalico come un prodotto amorfo rossastro che ottenne ossidando con acido nitrico l'ossalato di vanadile, ma non ne diede la formula. Nel 1886 Ditte (3), sciogliendo l'acido vanadico in una soluzione concentrata di ossalato di ammonio, ottenne una sostanza cristallizzata in prismi trasparenti giallochiari, che conteneva acido vanadico, acido ossalico e ammoniaca, e alla quale attribuì la formula



A. Rosenheim (4), cui si devono le più estese e importanti ricerche sull'azione degli acidi metallici sugli acidi organici, ripeté l'esperienza di Ditte e ottenne con ogni probabilità lo stesso composto al quale, però, riconobbe competere la formula



Non venne descritto finora nessun composto dell'acido vanadico con gli acidi tartarico e citrico.

Studiando i vanadiltartrati (5) io ebbi occasione di constatare l'esattezza dell'osservazione di Berzelius sulla solubilità dell'acido vanadico, tanto nelle soluzioni di acido tartarico quanto in quelle di acido citrico, e mi proposi d'isolare i composti complessi che probabilmente si formavano in tali soluzioni. Le ricerche con l'acido tartarico non mi hanno dato finora risultati soddisfacenti. Sciogliendo il metavanadato di ammonio in presenza di acido tartarico,

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

(2) *Traité de chimie*, par I. I. Berzelius a. 1839, tomo II, 219.

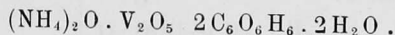
(3) *Compt. rend.*, 102, 1021 (1886).

(4) *Z. anorg. Ch.*, 4, 369 (1893).

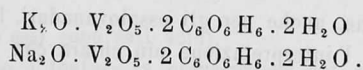
(5) *Rendiconti Accad. Lincei*. XXIII, 2° sem., pag. 47.

si ha un liquido rosso-aranciato incristallizzabile. Per aggiunta di alcool, precipita una polvere giallo-verdastra che contiene acido tartarico, acido vanadico e ammoniaca, ma all'analisi non risultò essere un composto definito.

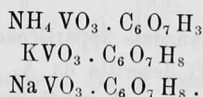
Risultati molto migliori ho ottenuto con l'acido citrico. Dalle soluzioni di metavanadato di ammonio e acido citrico si separa facilmente una bella sostanza cristallina bianco-giallognola che all'analisi mostrò avere la formula



Se, invece del metavanadato di ammonio, s'impiega quello di potassio o quello di sodio, si ottengono i composti analoghi



A un primo esame sommario questi composti sembrano prodotti di addizione di metavanadato con l'acido citrico



In realtà si tratta, invece, di composti complessi. L'acqua in essi contenuta viene eliminata facilmente sotto i 100°; quindi non fa parte dell'acido citrico. Inoltre questi composti presentano alcune reazioni che sono interpretabili soltanto ammettendo in essi un anione complesso citro-vanadico, abbastanza stabile anche in soluzione. Tali reazioni sono le seguenti. Il composto di ammonio, che è abbastanza solubile in acqua, lo è assai poco in presenza di cloruro o di solfato di ammonio. Dalle sue soluzioni concentrate esso cristallizza con buon rendimento, per aggiunta di cloruro di ammonio in sostanza. Analogamente si comportano il composto di sodio col cloruro di sodio e quello di potassio col cloruro di potassio, cristallizza il composto di potassio. Infine, dalle soluzioni dei citrovanadati, per aggiunta di nitrato di argento, si ha un precipitato che contiene argento, acido vanadico e acido citrico, mentre è noto che l'acido citrico non viene precipitato dal nitrato di argento.

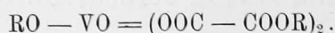
Come si può ammettere costituito il complesso citrovanadico esistente in questi composti?

A. Rosenhein cercò d'interpretare la costituzione dei composti risultanti dall'azione degli acidi metallici sugli acidi organici, mediante la teoria della valenza. Bisogna notare che la teoria della coordinazione di A. Werner era stata, allora (1893), appena enunciata.

Secondo A. Rosenhein, gli ossalo vanadati avrebbero la costituzione espressa dalla formula

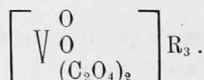


o, più semplicemente, dalla formula

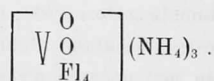


Studiando recentemente alcuni tartrati e salicilati complessi, io ho cercato d'interpretarne la costituzione mediante la teoria della coordinazione.

A me sembra che, anche per gli ossalovanadati, la teoria della coordinazione possa fornire l'interpretazione più chiara con la formula



In tal modo gli ossalovanadati appaiono analoghi al fluossivanadato di ammonio $\text{VO}_2\text{Fl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ descritto da A. Piccini. A questo composto la teoria della valenza è incapace di attribuire una formula di costituzione, mentre la teoria della coordinazione lo rappresenta assai bene con la formula

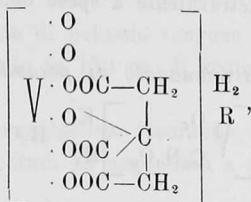


Se ora confrontiamo i citrovanadati cogli ossalovanadati e col fluossivanadato di ammonio vediamo, che in essi una molecola di acido citrico tiene il posto di due molecole di acido ossalico o di quattro atomi di fluoro.

L'acido citrico possiede tre carbossili e un gruppo alcoolico terziario. Siccome l'acido vanadico è insolubile (come io ho constatato) nelle soluzioni di acido succinico, è molto probabile che la sua solubilità nelle soluzioni di acido tartarico e in quelle di acido citrico dipenda dalla presenza, in questi acidi di ossidrili alcoolici. È noto inoltre, per le ricerche recenti di Prandtl (¹), che l'acido vanadico si scioglie in molti alcoli eterificandosi e che dà composti stabili specialmente cogli alcoli terziari. Tutto ciò rende verosimile che il legame tra l'acido vanadico e l'acido citrico avvenga a spese dell'ossidrile alcoolico.

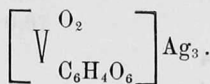
(¹) Z. anorg. Ch. 82₁₀₃ (1913).

In alcune Note recenti (1) io ho cercato di dimostrare che nei salicilati e nei tartrati complessi esistono legami per valenza secondaria tra l'atomo metallico centrale e gruppi carbossilici. Nei citrovanadati le tre unità di coordinazione residue dell'atomo centrale si possono ritenere saturate dai tre carbossili dell'acido citrico. Ai citrovanadati competerebbe quindi la formula



dalla quale risulta ch'essi sono sali acidi.

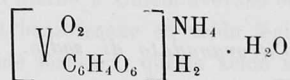
Ciò mi ha indotto a tentare la preparazione dei sali neutri. Facendo reagire in opportune condizioni i citrovanadati alcalini col nitrato di argento, si ottiene il composto



L'esistenza di questo composto sta in accordo colla costituzione proposta.

PARTE SPERIMENTALE

Citrovanadato di ammonio.



In 100 cc. di acqua si sciolgono 20 gr. di acido citrico: si scalda a 60°-70° la soluzione; poi vi si aggiungono a poco a poco gr. 10 di metavanadato di ammonio. Si ottiene un liquido giallo-verdastro, dal quale, per raffreddamento, si separa una sostanza bianco-giallognola in bei cristalli monoclinali che vengono separati per filtrazione alla pompa e lavati con poca acqua fredda e con alcool metilico.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

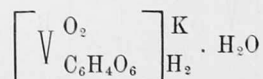
	Calcolato	Trovato
V	16,49	16,44
N	4,53	4,72
C	23,28	23,58
H	3,91	3,76

(1) Rendiconti Accad. Lincei XXIII, 2° sem., pp. 47 e 408; e vedi Nota precedente sull'acido cromisalicilico.

Il citrovanadato di ammonio è abbastanza solubile in acqua calda (60°-70°). Dalle sue soluzioni cristallizza per raffreddamento, per evaporazione o per aggiunta di cloruro di ammonio in sostanza.

Le soluzioni di citrovanadato di ammonio, scaldate all'ebullizione, diventano verdi e poi azzurre, e svolgono vapori di acetone perchè il vanadio pentavalente viene ridotto a tetraivalente a spese dell'acido citrico.

Citrovanadato di potassio.



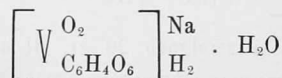
Questo composto può venir preparato tanto sciogliendo il metavanadato di potassio (una mol.) in una soluzione concentrata di acido citrico (una mol.), quanto trattando il sale di ammonio, in soluzione concentrata, con una soluzione satura di cloruro potassico.

Cristalli monoclini, trasparenti, incolori.

	Calcolato	Trovato
V	15,44	15,25
K	11,84	11,67
C	21,80	21,58
H	2,44	2,71

Il citrovanadato di potassio, a 100°, perdette 5,70 % del suo peso. Calcolato per 1 mol. di acqua: 5,44 %.

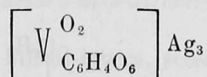
Citrovanadato di sodio.



A gr. 11,7 di metavanadato di ammonio, sospesi in poca acqua, vengono aggiunti gr. 4 di soda caustica, e si scalda all'ebullizione finchè cessa lo sviluppo di ammoniaca. Alla soluzione di metavanadato sodico così ottenuta si aggiunge la soluzione di gr. 21 di acido citrico in poca acqua. Dopo alcune ore, si trova in fondo al liquido un abbondante deposito di citrovanadato sodico costituito da cristalli monoclini incolori.

	Calcolato	Trovato
V	16,24	16,31
Na	7,32	7,18
C	22,92	23,02
H	2,56	2,59

Citrovanadato di argento.



gr. 5 di citrovanadato di potassio vengono introdotti nella soluzione di gr. 10 di nitrato di argento in 150 cc. di acqua, e vi si lasciano digerire per 12 ore.

Polvere bianca microcristallina, insolubile in acqua.

Dopo essiccazione in stufa ad acqua fino a peso costante, diedo all'analisi i seguenti risultati:

	Calcolato	Trovato
V	8,57	8,31
Ag	54,43	54,27
C	12,11	11,98
H	0,67	0,78

Chimica. — *Prodotti di disidratazione dell'acido β -difenil-lattico* (1). Nota di R. DE FAZI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente (2), descrivendo alcune ricerche fatte sull'acido β -trifenil-lattico che Paternò e Chieffi avevano ottenuto per azione della luce su una mescolanza di benzofenone ed acido fenil-acetico, ho dimostrato che, per azione dell'anidride fosforica, questo acido si trasforma in α - β -difenil-indone, identico a quello descritto da Heyl e Meyer (3).

Ho ora intrapreso lo studio dell'acido β -difenil-lattico, per vedere se, sottoposto all'azione dell'anidride fosforica, dava origine al β -fenil-indone. Ma l'anidride fosforica con questo acido, nelle stesse condizioni nelle quali l'acido β -trifenil-lattico fornisce l' α - β -difenil-indone, dà luogo ad una reazione diversa.

Il β -fenil-indone però ho potuto averlo per altra via, come esporrò in una prossima Nota.

L'anidride fosforica, reagendo con l'acido β -difenil-lattico, dà un acido della formula $\text{C}_{30} \text{H}_{26} \text{O}_5$, per condensazione di due molecole di acido β -difenil-lattico, meno una molecola di acqua.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Questi Rend. 24, (1), 439 (1915).

(3) Heyl e Meyer, Ber. 28, 2787 (1895).