

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 LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

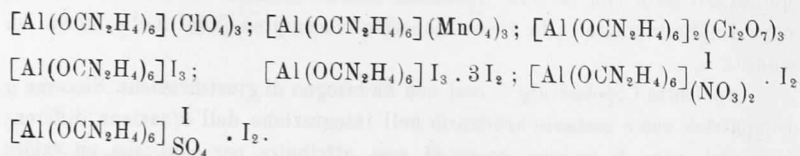
1915

Chimica. — *Nuove ricerche sulle metalli-uree* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In due Note (2) precedenti ho descritto i composti di ferri- e di vanadi-urea che corrispondono alle formule generali $[\text{Fe}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6] \text{X}_3$ e $[\text{V}^{\text{III}}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6] \text{X}_3$ e, come i composti di cromo-urea $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6] \text{X}_3$, scoperti da Sell (3) e studiati da A. Werner (4), sono da considerarsi quali derivati dagli aquosali $[\text{Me}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6] \text{X}_3$ per sostituzione delle molecole di acqua con molecole di urea.

Altri elementi, capaci di dare sali esaidrati analoghi a quelli del cromo, del ferro e del vanadio trivalente, sono l'alluminio e il titanio trivalente. Ciò mi ha indotto a ricercare se, anche questi elementi, potevano formare complessi con l'urea.

Con l'alluminio ho ottenuto i seguenti composti :



Non sono riuscito a preparare il cloruro, il bromuro e il nitrato per la loro eccessiva solubilità.

Come risulta dalle formule su riportate, i sali di alluminio-urea hanno composizione del tutto analoga a quella dei corrispondenti sali di cromo-, ferri- e vanadi-urea. Molto probabilmente l'analogia chimica è accompagnata da isomorfismo. Effettivamente ho constatato che il perclorato di alluminio-urea forma cristalli misti col perclorato di vanadi-urea.

Col titanio trivalente, in causa della grande instabilità e solubilità dei suoi sali, le ricerche furono meno facili che con l'alluminio. Il solo composto che potei isolare allo stato di purezza fu il perclorato di titani-urea che ha la formula $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{ClO}_4)_3$ e si presenta in cristalli prismatici di color lilla, stabili all'aria. Il fatto abbastanza singolare che il residuo dell'acido perclorico, che è un forte ossidante, possa coesistere in un

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della Università di Ferrara.

(2) Rendiconti Accad. Lincei, vol. XXII, 1° sem., pag. 867 (1913); vol. XXIV, 1° semestre, pag. 435 (1915).

(3) Proc. Roy. Soc., 33₂₆₇ (1882); 45₂₂₁ (1889).

(4) Ann. 322₂₉₆ (1902).

composto col titanio trivalente, che è un riducente energico, è una novella prova che, nelle metalli uree, l'atomo metallico forma un complesso colle molecole di urea: da esse viene circondato e, per così dire, protetto.

Nella presente Nota sono anche descritti il persolfato di cromo-urea e il persolfato di ferri-urea. Da ricerche precedenti (1) venne mostrato che i persolfati idrati di magnesio, manganese, cobalto e nickel, che non è possibile ottenere allo stato solido, perchè eccessivamente solubili e instabili, si ottengono facilmente e ben cristallizzati in combinazione con l'esametilen-tetrammina. Questa base non può servire all'isolamento di sali idrati di cromo e di ferro, perchè reagisce con essi formando sali basici. Io ho pensato di preparare i composti dell'acido persolforico col cromo e col ferro trivalente, sostituendo all'acqua l'urea, e ho ottenuto i seguenti composti:

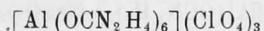


che si presentano in bei cristalli prismatici, abbastanza stabili allo stato di secchezza.

Non mi fu possibile di isolare il persolfato di alluminio-urea.

PARTE SPERIMENTALE.

Perclorato di alluminio-urea.



A una soluzione concentrata di perclorato di alluminio (2) si aggiunge urea in sostanza fino quasi a saturazione; si separa tosto il perclorato di alluminio-urea sotto forma di una polvere bianca, cristallina, non igroscopica, che, esaminata al microscopio, risulta costituita da prismi trasparenti. È poco solubile in alcool, solubilissima in acqua: la sua solubilità diminuisce in presenza di un eccesso di urea e di perclorato di sodio.

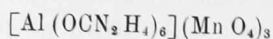
	Calcolato	Trovato
Al	3,95	3,79
N	24,52	24,47
Cl	15,52	15,30

Aggiungendo urea e perclorato sodico ad una soluzione contenente solfato di alluminio e solfato di vanadio trivalente, si ottiene una sostanza cristallina, omogenea, colorata in azzurro pallido, che è la soluzione solida del perclorato di alluminio-urea col perclorato di vanadi-urea.

(1) G. A. Barbieri, F. Calzolari, Z. anorg. Chem. 71₃₅₃ (1911).

(2) R. F. Weinland, Fr. Ensgraber, Z. anorg. Chem., 84₈₈₈ (1913).

Permanganato di alluminio-urea.

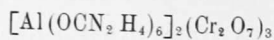


Si ottiene facendo reagire, in soluzione concentrata, nitrato di alluminio, urea e un permanganato molto solubile; per esempio, quello di magnesio. Cristalli neri, solubili in acqua con colorazione violetta.

	Calcolato	Trovato
Mn	22,15	22,39
N	22,60	22,21

Il permanganato di alluminio-urea è solubile allo stato solido in ogni rapporto nel perclorato di alluminio-urea. Infatti, facendo reagire una soluzione concentrata di perclorato sodico, resa violetta per aggiunta di un po' di permanganato sodico, con una soluzione concentrata di urea e nitrato di alluminio, si forma un precipitato cristallino omogeneo tanto più colorato in violetto, quanto più forte è stata l'aggiunta di permanganato sodico.

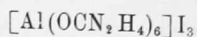
Bicromato di alluminio-urea.



Da una soluzione concentrata di urea, nitrato di alluminio e bicromato sodico si separa sotto forme di cristalli aranciati.

	Calcolato	Trovato
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	39,25	39,47
N	23,66	23,31

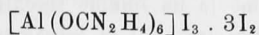
Joduro di alluminio-urea.



Si ottiene aggiungendo joduro sodico in eccesso ad una soluzione di urea e nitrato di alluminio. Polvere cristallina bianca, molto solubile.

	Calcolato	Trovato
Al	3,53	3,71
N	21,90	21,45
I	49,60	48,90

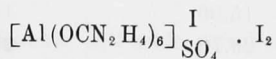
Perjoduro di alluminio-urea.



Si ha dal composto precedente sciogliendolo in una soluzione concentrata di joduro sodico saturata con jodio. Cristalli color grafite, solubili in acqua e in alcool.

	Calcolato	Trovato
I totale	74,70	74,25
I addizionato	49,80	49,54

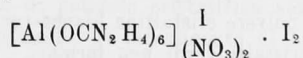
Perjoduro-solfato di alluminio-urea.



Da una soluzione contenente solfato di alluminio, urea (in eccesso) joduro sodico e jodo si separa sotto forma di cristalli rosso-aranciati, poco solubili.

	Calcolato	Trovato
Al	3,14	3,22
N	19,46	18,94
S	3,71	3,92
I totale	44,07	43,76
I addizionato	29,39	28,96

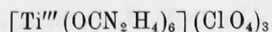
Perjoduro-nitrato di alluminio-urea.



Si prepara come il composto precedente impiegando nitrato di alluminio. Polvere cristallina rossastra poco solubile.

	Calcolato	Trovato
Al	3,03	3,09
I totale	42,69	42,20

Perclorato di titani-urea.



5 gr. di solfato acido di titanio trivalente $3 \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ preparato secondo A. Stähler (1) mediante riduzione elettrolitica di una so-

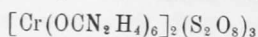
(1) Ber. 39₂₀₂₁ (1905).

luzione di acido titanico in acido solforico concentrato, vennero mescolati con gr. 20 di urea, e poi si aggiunse acqua goccia a goccia, e agitando finchè la poltiglia si trasformò in un liquido turchino-violetto. Da questo, per aggiunta di perclorato sodico (gr. 30) in soluzione concentrata, si ottenne il perclorato di titani-urea, polvere cristallina violetta costituita da prismi trasparenti. Il liquido soprastante diventa incolore. La sostanza venne spremuta alla pompa, lavata con alcool, e seccata all'aria su carta da filtro. Si dosò il titanio come TiO_2 per calcinazione, previo trattamento della sostanza con acido solforico concentrato; l'acido perclorico col metodo indiretto già descritto ⁽¹⁾; l'azoto come ammoniacca.

	Calcolato	Trovato
Ti	6,71	6,80
Cl	15,06	14,88
N	23,70	23,50

Il perclorato di titani-urea allo stato di secchezza è una polvere color lilla, stabile all'aria. Nell'acqua si scioglie con colorazione violetta che presto scompare. Trattando la soluzione concentrata di urea e solfato acido di titanio trivalente con un eccesso di joduro sodico, precipita una sostanza in cristalli violetti che contiene titanio, urea e jodio e che probabilmente è il joduro di titani-urea. Non sono riuscito a ottenerlo allo stato di purezza, cioè esente da solfato e joduro di sodio in causa della sua grande solubilità.

Persolfato di cromi-urea.



Il persolfato di ammonio precipita, dalle soluzioni concentrate di cloruro di cromi-urea, una polvere cristallina bianco-verdognola che, dopo alcun tempo, si trasforma in cristalli verdi ben formati.

Per l'analisi la sostanza venne trattata in soluzione con cloridrato di idrossilamina a caldo, poi il cromo venne precipitato con ammoniacca e nel filtrato si determinò lo zolfo come solfato di bario.

	Calcolato	Trovato
Cr	7,43	7,51
S	13,75	13,59

Persolfato di ferri-urea.



A una soluzione concentrata di cloruro ferrico, si aggiunge tanta urea in sostanza finchè il colore della soluzione comincia a diventar verde, poi,

⁽¹⁾ G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, vol. XXIV, 1° sem., pag. 437 (1915).

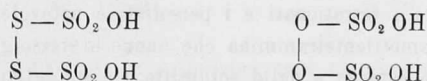
una soluzione concentrata di persolfato di ammonio: si forma tosto il persolfato di ferri-urea che è una polvere cristallina verde-azzurrognola. In acqua si scioglie con colorazione gialla.

	Calcolato	Trovato
Fe	7,95	7,84
S	13,70	13,82
N	23,95	23,56

Chimica. — *Contributo alla conoscenza dei tetratonati* (1).

Nota di F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Se si confronta la formula dell'acido persolforico $H_2 S_2 O_8$ con la formula dell'acido tetratonico $H_2 S_4 O_6$ si vede che quest'ultima si può far derivare dalla prima per sostituzione di due atomi di ossigeno con due atomi di zolfo. E se all'acido tetratonico si attribuisce la costituzione proposta da Blomstrand e da Mendeleeff, la sua analogia con l'acido persolforico apparisce evidente: una coppia bivalente di zolfo —S—S— tiene il posto di una coppia bivalente di ossigeno —O—O—.



Effettivamente fra i tetratonati e i persolfati si riscontrano alcune analogie. Il tetratonato di potassio cristallizza anidro ed è poco solubile come il persolfato di potassio. Il tetratonato di sodio e il persolfato di sodio sono anidri e molto solubili. Il tetratonato di bario cristallizza con tre molecole di acqua ed è solubile: il persolfato di bario è pure molto solubile e la sua idratazione sta fra tre e quattro molecole di acqua. Bisogna notare che è quasi impossibile ottenere il persolfato di bario allo stato di purezza. Lo stesso va ripetuto per il persolfato di piombo che è stato descritto con tre molecole di acqua ed è molto solubile come il tetratonato di piombo che cristallizza con due molecole di acqua.

Il confronto non si può estendere più oltre perchè le conoscenze che si hanno sui tetratonati sono scarse.

G. A. Barbieri e F. Calzolari (2) hanno descritto numerosi persolfati di metalli bivalenti in combinazione con l'ammoniaca, con la piridina e

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Ferrara diretto dal prof. G. A. Barbieri.

(2) Z. anorg. Chem. 71, 353 (1911).