

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

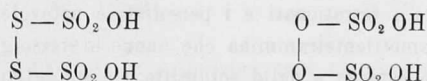
una soluzione concentrata di persolfato di ammonio: si forma tosto il persolfato di ferri-urea che è una polvere cristallina verde-azzurrognola. In acqua si scioglie con colorazione gialla.

	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).

con l'esametilentetrammina. Io ho tentato la preparazione dei composti corrispondenti dell'acido tetratationico, per verificare se l'analogia tra persolfati e tetratationati potesse rivelarsi in tali composti d'ordine superiore. I risultati hanno confermato pienamente le mie previsioni. Riferisco qui sotto le formule dei tetratationati da me ottenuti, mettendo di fronte ad esse quelle dei corrispondenti persolfati.

Tetratationati	Persolfati
$ZnS_4O_6 \cdot 4NH_3$	$ZnS_2O_8 \cdot 4NH_3$
$NiS_4O_6 \cdot 6NH_3$	$NiS_2O_8 \cdot 6NH_3$
$ZnS_4O_6 \cdot 4C_5H_5N$	$ZnS_2O_8 \cdot 4C_5H_5N$
$CdS_4O_6 \cdot 4C_5H_5N$	$CdS_2O_8 \cdot 4C_5H_5N$
$CuS_4O_6 \cdot 4C_5H_5N$	$CuS_2O_8 \cdot 4C_5H_5N$
$NiS_4O_6 \cdot 4C_5H_5N$	$NiS_2O_8 \cdot 4C_5H_5N$
$CoS_4O_6 \cdot 4C_5H_5N$	— —
$MgS_4O_6 \cdot 8H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$	$MgS_2O_8 \cdot 8H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$
$CoS_4O_6 \cdot 8H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$	$CoS_2O_8 \cdot 8H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$
$NiS_4O_6 \cdot 8H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$	$NiS_2O_8 \cdot 8H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$

L'analogia tra i tetratationati e i persolfati è notevole specialmente nei composti con l'esametilentetrammina che hanno lo stesso grado d'idratazione. Anche nell'aspetto esterno e nella solubilità v'è somiglianza tra i composti di addizione dei persolfati e quelli dei tetratationati. Non posso affermare che tra questi composti esista anche somiglianza cristallografica perchè non ho ancora potuto ottenere i composti di addizione dei persolfati in cristalli misurabili.

PARTE SPERIMENTALE.

Ho preparato, dapprima, per doppio scambio tra iposolfito di sodio e cloruro di bario, l'iposolfito di bario che, essendo poco solubile, si separa allo stato cristallino dalla miscela delle due soluzioni sature a caldo.

L'iposolfito di bario, sospeso in poca acqua, venne trattato colla quantità calcolata di jodio e dalla soluzione limpida così ottenuta, e che conteneva joduro e tetratationato di bario, venne precipitato quest'ultimo mediante aggiunta di alcool assoluto.

Le soluzioni dei tetratationati di magnesio, zinco, calmio, cobalto, nickel, rame vennero preparate facendo reagire il tetratationato di bario, in quantità calcolata, sui rispettivi solfati.

PRODOTTI DI ADDIZIONE CON L'AMMONIACA.

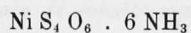
Tetrationato di zinco ammoniacale.



Si ottiene dalle soluzioni fortemente ammoniacali di tetrationato di zinco, in cristalli trasparenti, incolori. Lo zolfo in questo composto e nei seguenti venne determinato come solfato di bario, previa ossidazione della sostanza con ipobromito.

Calcolato	Trovato
Zn 18,27	18,19
S 35,85	35,21
N 15,66	15,46

Tetrationato di nickel-ammoniacale.

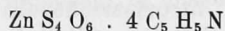


Cristallizza in prismi microscopici di color lilla da una soluzione di tetrationato di nickel saturata a freddo con ammoniacale gassosa.

Calcolato	Trovato
Ni 15,24	15,10
S 33,32	33,02
N 21,84	21,53

PRODOTTI DI ADDIZIONE CON LA PIRIDINA.

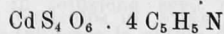
Tetrationato di zinco-piridina.



Si separa aggiungendo piridina in eccesso a una soluzione al 10 % di tetrationato di zinco. Cristallini prismatici incolori.

Calcolato	Trovato
Zn 10,79	10,65
S 21,17	20,92
N 9,25	9,02

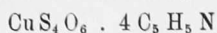
Tetrationato di cadmio-piridina.



Si separa come il composto precedente al quale rassomiglia anche nell'aspetto.

Calcolato	Trovato
Cd 17,21	17,15
S 19,65	19,43
N 8,58	8,39

Tetrationato di rame-piridina.



Questo prodotto si separa, dalle soluzioni concentrate di tetrationato di rame per aggiunta di piridina, sotto forma di un precipitato microcristallino. Per ottenerlo in cristalli ben formati, bisogna impiegare soluzioni di tetrationato di rame di concentrazione non superiore all'1 % e aggiungere la piridina in soluzione acquosa e non in forte eccesso. In tali condizioni il prodotto si separa lentamente in cristalli aghiformi di color bleu-cupo che sono abbastanza stabili all'aria e quasi insolubili in acqua a freddo, mentre a caldo si decompongono perdendo piridina.

	Calcolato	Trovato
Cu	10,52	10,57
S	21,23	21,45
N	9,27	9,22

Tetrationato di nickel-piridina.



Cristalli aghiformi azzurri.

	Calcolato	Trovato
Ni	9,79	9,85
N	9,35	9,17

Tetrationato di cobalto-piridina.



Cristallini microscopici aghiformi di color rosso-violaceo.

	Calcolato	Trovato
Co	9,84	9,87
N	9,34	9,04

PRODOTTI DI ADDIZIONE CON L'ESAMETILENTETRAMMINA.

Si ottengono facendo reagire, in soluzione, l'esametilentetrammina sui tetrationati. Sono composti ben cristallizzati, inalterabili all'aria, solubili nell'acqua a freddo.

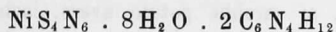
Tetrationato idrato di magnesio-esametilentetrammina.



Prismi trasparenti incolori.

	Calcolato	Trovato
Mg	3,61	3,69
S	19,06	18,92
N	16,65	16,86

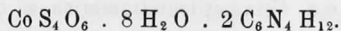
Tetrationato idrato di nickel-esametilentetrammina.



Prismi trasparenti di color verde-chiaro.

	Calcolato	Trovato
Ni	8,30	8,22
S	18,14	18,24
N	15,85	15,70

Tetrationato idrato di cobalto-esametilentetrammina.



Prismi rosei. Questo composto è solubile allo stato solido nei due composti precedenti.

	Calcolato	Trovato
Co	8,33	8,31
S	18,12	18,45
N	15,84	15,71

Chimica. — *Sugli alogenomercurati* ⁽¹⁾. Nota di F. CALZOLARI e U. TAGLIAVINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio dei complessi che il mercurio bivalente forma in soluzione con gli ioni-alogeni fu oggetto di numerose ricerche fisico-chimiche. Si eseguirono, a tal uopo, determinazioni crioscopiche ed ebullioscopiche, misure di conducibilità, di forza elettromotrice, di solubilità ecc.

I risultati ottenuti da tali ricerche non sono ancora decisivi, nè del tutto concordanti. In base ad essi si può soltanto affermare che i tipi degli alogenomercurati esistenti in soluzione sono in generale molto semplici. Sembra che su di essi abbia influenza la natura dell'alogenuro alcalino sciolto con l'alogenuro mercurico. Le Blanc e Noyes ⁽²⁾ riconobbero che nelle soluzioni di NaCl e HgCl₂ esiste il composto [HgCl₄]Na₂, mentre nelle soluzioni

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

⁽²⁾ Z. Physik. Chem., 6 (1890), 390.