

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTI. PIO BEFANI

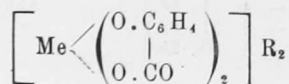
1916

★	α 1916.0	δ 1916.0	AUTORITÀ
48	4 30 4 86	- 1 10 47.0	Abb. dia oss. 5-6 Ep. 1909 6
49	4 33 17.26	- 1 15 32.5	" " 3 " 1909.4
50	4 33 37.15	- 1 1 39.9	" " 2 " 1910.3
51	4 34 1.40	- 1 9 37.6	" " 4 " 1909.6 m. pr.
52	4 30 39.65	- 0 29 39.1	" " 5 " 1910.2
53	4 32 12.66	- 0 28 59.8	" " 4 " 1910.8
54	4 28 52.46	+ 0 16 51.6	Alg ph V Cliché 49 * 3 Cl. 623 * 80
55	4 29 40.74	+ 0 10 2.6	" " V " 49 * 17
56	4 27 17.85	+ 1 59 28.3	Abb. oss. 5 Ep 1909.9
57	4 26 57.09	+ 2 34 5.0	Alb 1324
58	4 29 56.16	+ 2 34 8.7	Kü 1977
59	4 27 19.18	+ 3 8 16.1	Abb. oss. 4 Ep. 1909.1
60	4 29 22.02	+ 3 16 20.3	" " 4 " 1909 5
61	4 32 18.07	+ 3 20 58.8	" " 4 " 1908.5
62	4 37 54.97	+ 5 49 21.8	Tou, 718

- * 35. — La posizione di questa stella, DB + 10°4652 9.^m5, fu ottenuta da confronti da me eseguiti la sera del 23 ottobre 1915 con * 76, * 78 e Lpz I 8742.
- * 39. — Moto proprio di Küstner in *Veröffentlichungen der Kgl. Sternw. zu Bonn*, N.º. 2, * 60, $\mu_\alpha = + 0^s.0450$ $\mu_\delta = + 0''.15$.
- * 43. — Non fu preso in conto il moto proprio dato da Bossert in *Par 6065*, $\mu_\alpha = 0.0000$ $\mu_\delta = - 0''.114$.
- * 44. — In Strb vi è relativamente a questa stella, a piè di pagina, la nota « dupl. ? ». Essa fu da me veduta effettivamente doppia: la maggiore differisce in grandezza di assai poco dal compagno, è più boreale di circa 7" e lo precede di così poco che i due astri sembrano quasi sullo stesso cerchio di declinazione. Questa doppia non esiste in *βGC*.
- * 51. — Fu preso in conto il valore approssimato del moto proprio in declinazione $\mu_\delta = - 0''.10$ ottenuto dai valori di questa coordinata ricavati da *Kli 800*, *Cb 1261*, *Nic 1035*, *Alg ph oss. 2 Ep. 1907.1* e da *Abbadia*.

Chimica. — « Sali interni » dell'osmio esavalente, del cobalto e del nickel con l'acido salicilico ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I sali complessi che vari metalli pesanti formano, in soluzione alcalina, con l'acido tartarico e con l'acido salicilico, furono da me interpretati ⁽²⁾, mediante la teoria della coordinazione, come « sali interni ». La costituzione dei cupro-, pallado-, vanadil- salicilati, venne rappresentata con la formula generale

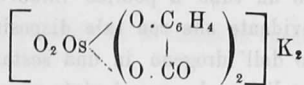


⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale dell'Università di Ferrara.

⁽²⁾ G. A. Barbieri, *Rendiconti Accad. Lincei*, XXIII, 2° sem., 47-408 (1914); XXIV, 1° sem., 605 (1915).

A questa formula corrispondono anche i salicilati complessi di osmio, di cobalto e di nickel descritti nella presente Nota.

Osmil-salicilato di potassio



In 10 cc. di acqua si sciolsero gr. 9 di salicilato potassico, poi si aggiunsero gr. 2 di osmiato potassico, preparato riducendo con alcool una soluzione di tetrossido di osmio e potassa caustica. Una parte dell'osmiato subito si sciolse, con colorazione rosso-bruna; il resto passò in soluzione soltanto aggiungendo al liquido, ch'era diventato fortemente alcalino, acido salicilico, in sostanza, fino a reazione neutra. Dopo alcuni minuti, cominciarono a depositarsi cristalli aghiformi rosso-bruni, lucenti. Essi vennero separati per filtrazione alla pompa, lavati ripetutamente con alcool metilico, e in fine seccati nel vuoto su anidride fosforica.

All'analisi qualitativa mostrarono di contenere osmio, acido salicilico e potassio.

La determinazione quantitativa dell'osmio, che è sempre un'operazione molto delicata, causa l'estrema tendenza che ha questo elemento ad ossidarsi all'aria e a volatilizzare come OsO_4 , è particolarmente difficile in presenza di sostanze organiche.

Dopo vari tentativi di dosare l'osmio, precipitandolo da soluzioni acquose con sali di idrazina, con solfato ferroso, con alluminio, ho trovato conveniente operare nel modo che segue.

La sostanza, pesata in una navicella di porcellana, venne introdotta in una canna di vetro infusibile, nella quale si fece passare, prima, una corrente di idrogeno purissimo del tutto esente da ossigeno; poi, insieme con l'idrogeno, una corrente di acido cloridrico gassoso. Per azione dell'acido cloridrico, la sostanza dapprima annerì: poi, mentre si scaldava gradatamente il tubo in corrispondenza della navicella, cedette, sotto forma di fumi bianchi, tutto il suo acido salicilico, che andò a depositarsi nelle parti fredde della canna.

Terminata la sublimazione dell'acido salicilico, si scacciò l'idrogeno e l'acido cloridrico con una corrente di anidride carbonica; si lasciò raffreddare la canna in corrente di questo gas, poi, dopo pesata la navicella, se ne esaurì il contenuto (osmio metallico e cloruro potassico) con acqua. L'osmio venne raccolto sopra due filtri sovrapposti e di peso eguale: nel filtrato si dosò il potassio. I filtri con l'osmio vennero seccati nel vuoto su anidride fosforica, poi si pesò l'osmio, insieme col filtro interno, mettendo come tara, sull'altro piatto della bilancia, il filtro esterno.

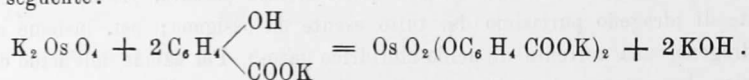
Il carbonio venne dosato nel composto mediante la combustione. Fu necessario d'impedire che il tetrossido di osmio, che si forma nell'ossidazione del composto e che è molto volatile, andasse a finire negli apparecchi a potassa. A tal uopo venne interposto tra la canna da combustione e gli apparecchi di assorbimento un tubo a pomice imbevuta di una soluzione di solfato di idrazina. È evidente che con tale disposizione non si poté dosare l'idrogeno. Il dosamento dell'idrogeno in una sostanza organica contenente osmio è un problema analitico che non è stato ancora risolto (¹). Del resto, nel nostro caso speciale, il dosamento dell'idrogeno non aveva molto interesse, perchè la sostanza organica (acido salicilico), contenuta nel composto, era di composizione nota.

gr. 0,3618 di sostanza, scaldati in corrente di idrogeno e acido cloridrico, diedero gr. 0,2219 di residuo (Os + KCl); poi gr. 0,1204 di osmio, e gr. 0,1090 di K_2SO_4 .
gr. 0,3033 di sostanza diedero gr. 0,3218 di CO_2 .

	Trovato	Calcolato per $Os O_2(OC_6H_4COOK)_2$
Os + KCl	61,32	61,07
Os	33,28	33,31
K	13,51	13,64
C	28,94	29,31

Che si tratti realmente di un composto dell'osmio esavalente, è facile dimostrare, trattandolo con una soluzione concentrata di potassa caustica, che lo trasforma in osmiato potassico riconoscibile dai caratteristici cristalli roseo-violetti.

La reazione che conduce alla formazione dell'osmilsalicilato potassico è la seguente:



La reazione non è quantitativa, perchè, come è detto più sopra, la potassa caustica, che si libera, dà origine alla reazione inversa. Aggiungendo acido salicilico, o anche acido acetico, la potassa caustica viene salificata, e tutto l'osmiato si trasforma nel composto complesso.

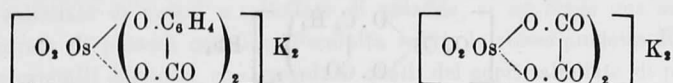
L'osmil-salicilato di potassio si scioglie in acqua senza decomorsi. Dalle sue soluzioni acquose concentrate cristallizza inalterato, per aggiunta di un eccesso di un sale di potassio molto solubile, per esempio l'acetato. Se, invece di un sale di potassio, si aggiunge un sale di ammonio, o di rubidio, o di cesio, precipitano i rispettivi osmil-salicilati.

(¹) C. Paal e C. Amberger, *Berichte*, 40, 1395 (1907).

Queste reazioni provano che il composto è realmente un sale alcalino di un acido osmil-salicilico.

La tendenza del radicale osmico Os O_2 a formare, con residui acidi (Cl , Br , NO_2 , C_2O_4) anioni complessi, è già nota per le ricerche di Vèzes (*) e di Wintrebert (**).

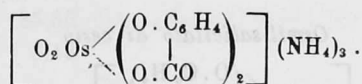
L'osmil-salicilato di potassio si avvicina in special modo all'osmil-ossalato di potassio



e ciò conferma l'analogia di costituzione tra ossalati e salicilati complessi, messa da me in evidenza nelle Note su citate.

L'osmil-salicilato di potassio, allo stato solido, è abbastanza stabile all'aria e alla luce. In soluzione acquosa si decompone facilmente, specie a caldo, depositando biossido idrato di osmio, e dando un liquido verde. Dall'acido cloridrico concentrato viene trasformato, all'ebullizione, in un bel sale cristallizzato in ottaedri di color rosso rubino, che all'analisi risultò essere cloroosmiato potassico $\text{K}_2\text{Os Cl}_6$. (Trovato Os 39,66 %; K 16,16 %. Calcolato Os 39,63 %: K 16,23 %).

Osmil-salicilato di ammonio



Se ad una soluzione concentrata di osmiato sodico si aggiunge salicilato di sodio e acido salicilico sino a reazione neutra, si ottiene un liquido rosso-bruno dal quale non si deposita alcun prodotto. Se ad esso si aggiunge cloruro di ammonio, in soluzione concentrata o in sostanza, si ha tosto formazione di una sostanza cristallizzata in aghi rosso-bruni che contengono osmio, acido salicilico e ammoniaca.

gr. 0,3658 di sostanza, scaldati in corrente di idrogeno e acido cloridrico gassoso, diedero gr. 0,1336 di osmio.

gr. 0,5018 di sostanza, previa eliminazione dell'osmio con solfato ferroso, diedero, per trattamento con soda caustica, ammoniaca che neutralizzò

cc. 18,5 di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido solforico.

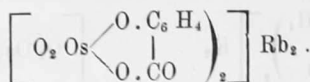
(*) Bulletin Société Chim., XXVII, 569 (1899).

(**) Ann. Chim. Phys. [7] XXVIII, 15 (1903).

Trovato		Calcolato per
		Os O ₂ (OC ₆ H ₄ COON H ₄) ₂
Os	36,53	36,79
N	5,16	5,27

L'osmil-salicilato di ammonio rassomiglia, nell'aspetto e nelle proprietà, all'osmil-salicilato di potassio. È soltanto molto più solubile in alcool.

Osmil-salicilato di rubidio

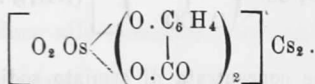


Una soluzione concentrata di osmil-salicilato di sodio, preparata come si è detto sopra, addizionata ad una soluzione concentrata di cloruro di rubidio, si rapprende, dopo alcuni minuti, in una melma cristallina, che contiene aghi microscopici, trasparenti, rosso-bruni. Il prodotto, spremuto alla pompa, lavato con alcool e seccato nel vuoto su anidride fosforica, diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,4235 di sostanza diedero gr. 0,1225 di osmio e gr. 0,1549 di Rb Cl (determinati nella soluzione neutra col metodo di Mohr).

Trovato		Calcolato per
		Os O ₂ (OC ₆ H ₄ COO Rb) ₂
Os	28,93	28,66
Rb	25,86	25,67

Osmil-salicilato di cesio

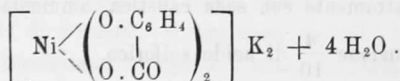


Si prepara dall'osmil-salicilato di sodio con cloruro di cesio. Cristalli aghiformi rosso-bruni.

gr. 0,2934 di sostanza diedero gr. 0,0730 di osmio e gr. 0,1382 di solfato di cesio.

Trovato		Calcolato per
Os	24,91	25,10
Cs	34,58	34,92

Nickelo-salicilato di potassio



Gr. 20 di acido salicilico vennero sciolti in 50 cc. di una soluzione al 30 % di potassa caustica; poi si aggiunsero, a poco a poco e agitando,

gr. 5 di acetato di nickel, sciolti in 20 cc. di acqua: tosto precipitò una polvere verde azzurra, che, dopo circa un quarto d'ora, venne separata per filtrazione alla pompa, lavata più volte con alcool, nel quale è praticamente insolubile, e infine seccata su carta da filtro. Esaminata al microscopio, con forte ingrandimento, essa appare costituita da minutissimi cristalli.

Per ottenere lo stesso prodotto in cristalli ben formati, si scioglie la polvere in acqua, in presenza di acido salicilico (circa 6 gr. di acido salicilico per 10 gr. di polvere secca); si filtra, e al liquido verde, che contiene salicilato di nickel e salicilato di potassio, si aggiunge una soluzione concentrata di potassa caustica. Precipita subito lo stesso prodotto di prima, ma in cristalli laminari che ricordano quelli del cupri-salicilato di potassio.

Per dosare il nickel in questo composto, dapprima lo si calcinò fortemente per eliminare tutta la sostanza organica: si esaurì con acqua il residuo, fino a scomparsa della reazione alcalina nel filtrato: l'ossido di nickel, così ottenuto, venne calcinato e ridotto in corrente di idrogeno, poi sottoposto a nuovo lavaggio e a nuova riduzione.

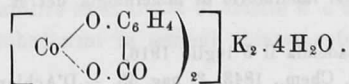
gr. 0,9760 di sostanza diedero gr. 0,1177 di nickel e gr. 0,3550 di solfato potassico,

gr. 0,2130 di sostanza, bruciati con bicromato, diedero gr. 0,2762 di CO₂ e gr. 0,0651 di acqua.

	Trovato	Calcolato per Ni (OC ₆ H ₄ COOK) ₂
Ni	12,06	12,20
K	16,32	16,26
C	35,36	34,93
H	3,42	3,35

Il nickel-salicilato di potassio è pochissimo solubile in acqua: la soluzione assume tosto reazione alcalina, e finisce col depositare un sale basico amorfo. Non è quindi possibile di eseguire, con questo composto, le reazioni di doppio scambio descritte per i cupri-, i pallado- e gli osmil-salicilati. Tuttavia, data l'analogia di composizione che esiste tra il nickel-salicilato potassico Ni(OC₆H₄COOK)₂ · 4H₂O e il cupri-salicilato potassico Cu(OC₆H₄COOK)₂ · 4H₂O, è naturale di attribuire al primo la costituzione che fu possibile di dimostrare per quest'ultimo.

Cobalto-salicilato di potassio



Gr. 20 di acido salicilico vennero sciolti in 50 cc. di una soluzione al 30 % di potassa caustica; poi si aggiunse, a poco a poco e agitando,

una soluzione di acetato di cobalto (gr. 5 in 20 cc. di acqua). Il liquido, dapprima rosso-violaceo, diventa rapidamente giallastro, mentre si separa una polvere cristallina rosea, costituita da squamette microscopiche trasparenti.

L'analisi che venne eseguita, come fu detto per il composto di nickel, diede i seguenti risultati:

gr. 0,8523 di sostanza diedero gr. 0,1021 di cobalto e gr. 0,3029 di K_2SO_4 .
gr. 0,2342 di sostanza, bruciati con bicromato, diedero gr. 0,3019 di CO_2
e gr. 0,718 di H_2O .

	Trovato	Calcolato per $Co(OC_2H_4COOK)_2 \cdot 4H_2O$
Co	11,97	12,25
K	15,90	16,25
C	35,16	34,90
H	3,43	3,35

Il cobalto-salicilato di potassio è pochissimo solubile in acqua, dalla quale viene decomposto come il sale di nickel.

Mineralogia. — *Sopra la cosiddetta roccia a thulite e piro-sclerite di Campo a Peri nell'isola d'Elba* ⁽¹⁾. Nota del dott. PROBO COMUCCI, presentata dal Corrispondente FEDERICO MILLOSEVICH ⁽²⁾.

Ho intrapreso lo studio della cosiddetta thulite elbana, minerale compatto di color roseo che fa parte di una roccia eufotidica metamorfosata, risultante inoltre di grosse lamine di diallagio a splendore submetallico e talvolta trasformate in materiale di un verde più intenso, indicato fino ad ora con il nome, datogli da Kobell, di piro-sclerite ⁽³⁾.

Fu il Roster che riferì alla thulite il minerale roseo di questa roccia eufotidica, ma in base soltanto ad osservazioni macroscopiche ⁽⁴⁾.

Il materiale proviene da Campo ai Peri sulle pendici orientali del gruppo dell'Orello, il quale è costituito, come è noto ⁽⁵⁾, da una massa diabasica

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di mineralogia del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 5 luglio 1916.

⁽³⁾ Kobell, Journ. pr. Chem., 1843, 2, pag. 53. — D'Achiardi, *Min. della Toscana*, pag. 225.

⁽⁴⁾ Roster, *Note di mineralogia dell'Isola Elba*. Parte I, pag. 43.

⁽⁵⁾ Aloisi, *Rocce del M. Orello*. Atti Soc. Tosc., nuova serie, XXIII, pag. 154.