

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

Chimica. — *Cloriti di alcune cobaltiamine.* Nota di G. R. LEVI ⁽¹⁾,
presentata dal Socio G. BRUNI ⁽²⁾.

Questi cloriti furono preparati principalmente a scopo di orientamento, cioè per stabilire quale fosse il comportamento di questi complessi in presenza dell'ione ClO_2^- e nella speranza di poter poi risalire, in un secondo tempo, alla preparazione di complessi contenenti il gruppo ClO_2 direttamente legato all'atomo del metallo. Poichè i tentativi diretti a questo secondo scopo hanno dato sinora esito negativo, ritengo utile intanto di riferire, a seguito di precedenti lavori su questo argomento ⁽³⁾, sui composti ottenuti.

Clorito di esamincobalto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Questo sale si ottiene per doppio scambio da soluzione concentrata di cloruro luteo e clorito d'argento solido. La reazione avviene a temperatura ordinaria e si completa in pochi minuti agitando se si adopera il clorito di argento in eccesso (10-15 % di più del calcolato). In tal modo il liquido ottenuto filtrando è esente di cloruri, non ha che un leggerissimo odore di composti ossigenati del cloro ed è abbastanza stabile a temperatura ordinaria. Precipitato frazionatamente con alcool assoluto diede nella prima porzione un sale nettamente basico e nelle successive un sale neutro abbastanza stabile con una molecola di acqua di cristallizzazione e solubilissimo in acqua. Analisi; le tre analisi si riferiscono alle tre porzioni successivamente precipitate.

	Calcolato per	trovato		
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	I	II	III
Co %	15,46	15,90	15,53	15,60
NH_3 %	26,78	27,02	27,18	26,83
Cl %	27,88	25,72	26,75	27,15

Il prodotto si presenta in lunghi aghi sottili di colore giallo arancio; pur essendo idrato esplose per percussione.

Le soluzioni trattate con cloruro rameico non danno un composto clorito-cloruro come quelle dei metalli alcalini (K, Rb, Cs, NH_4) ma un sale doppio della formula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot \text{CuCl}_2$.

Questo prodotto, che non mi risulta noto, può aversi anche dalle soluzioni dei rispettivi cloruri adoperando il cloruro rameico in grande eccesso.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano.

⁽²⁾ Presentata nella Seduta del 1° giugno 1923.

⁽³⁾ Rendiconti dei Lincei, vol. XXXII, pag. 165, 1923.

Il sale ha un colore analogo al cloruro luteo e, se è ottenuto dal clorito, questo si ritrova nelle acque madri sotto forma di clorito di rame. Analisi:

	Calcolato per	trovato	
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{CuCl}_2$	I	II
Co %	14,67	14,93	15,13
Cu %	15,81	15,90	14,69
NH ₃ %	25,42	24,90	24,53
Cl %	44,10	43,61	42,44
Cl attivo %	—	—	0,64

Il prodotto I è ottenuto dai cloruri, il prodotto II da clorito di luteo cobalto e cloruro rameico. Come si vede dai risultati analitici, il tenore in cloro attivo è minimo e la formazione del cloruro doppio, anche in queste condizioni, si spiega facilmente per la solubilità del cloruro luteo che è assai inferiore a quella del clorito corrispondente.

Clorito di cloropentamincobalto, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ClO}_2)_2$. — Si prepara per doppio scambio come il composto luteo sospendendo il cloruro di cloropentamincobalto e il clorito di argento in poca acqua. Anche adoperando quest'ultimo in eccesso non si ha reazione pel cloro direttamente legato all'atomo del metallo. Il sale è solubilissimo ma si lascia precipitare con alcool assoluto assai più facilmente del composto luteo: è anidro. Analisi:

	Calcolato per	trovato
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ClO}_2)_2$	—
Co %	18,75	19,34
NH ₃ %	27,08	27,12
Cl totale %	33,82	32,75
Cl attivo %	22,55	21,37

Il sale solido perde vapori clorosi in modo evidente per quanto non molto rapidamente, la soluzione ha forte odore di composti clorurati e perciò il prodotto è assai meno stabile del corrispondente luteo composto. Allo stato secco esplose per percussione. La soluzione acquosa trattata con cloruro rameico, anche in grande eccesso, non dà sali doppi ma soltanto il cloruro di cloropentamincobalto che si separa rapidamente essendo poco solubile.

Il clorito di acqlopentamincobalto, ottenuto in soluzione, non si è lasciato isolare allo stato solido; finora non è stato neanche possibile di ottenere dalle sue soluzioni un passaggio da acquosale a acidosale con introduzione del gruppo ClO₂ nel nucleo. Gli insuccessi di questi tentativi si debbono attribuire, almeno in parte, alla instabilità delle soluzioni del sale.

Nella tabella sotto riportata riunisco i cloriti sinora ottenuti:

TABELLA RIASSUNTIVA DEI CLORURI DISPOSTI SECONDO I GRUPPI DEL SISTEMA PERIODICO.

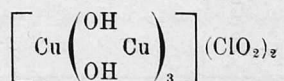
I	II	III	IV V, VI VII, <i>omissis</i>	VIII
Li Cl O ₂ Na Cl O ₂ Na Cl O ₂ · 3 H ₂ O K Cl O ₂ Rb Cl O ₂ Cs Cl O ₂ Cu (Cl O ₂) ₂ Cu (Cl O ₂) ₂ · 3 Cu (OH) ₂ Cu (Cl O ₂) ₂ · 2 K Cl O ₂ · 2 H ₂ O Cu Cl ₂ · K Cl O ₂ Cu Cl ₂ · Rb Cl O ₂ Cu Cl ₂ · Cs Cl O ₂ Ag Cl O ₂ Ag Cl O ₂ · NH ₃ Ag Cl O ₂ · 2 NH ₃ Ag Cl O ₂ · 3 NH ₃ NH ₄ Cl O ₂ N (OH) ₂ Cl O ₂ Cu Cl ₂ · NH ₄ Cl O ₂	Ca (Cl O ₂) ₂ Sr (Cl O ₂) ₂ Ba (Cl O ₂) ₂ Zn (Cl O ₂) ₂ · 2 H ₂ O Cd (Cl O ₂) ₂ · 2 H ₂ O Hg Cl O ₂ 2 Hg Cl O ₂ · Hg ₂ O · 5 H ₂ O Hg (Cl O ₂) ₂ NH ₃ (Hg OH) ₂ Cl O ₂	Tl Cl O ₂ Er (Cl O ₂) ₂ · 4 H ₂ O	Pb (Cl O ₂) ₂	Ni (Cl O ₂) ₂ · 2 H ₂ O [Co (NH ₃) ₆] (Cl O ₂) ₂ · H ₂ O [Co (NH ₃) ₆ Cl] (Cl O ₂) ₂

I tre cloriti sottolineati erano noti prima che fosse iniziata questa serie di lavori.

Come risulta da questa tabella, il numero dei cloriti semplici e doppi somma a 34, mentre prima di questi studi erano effettivamente noti solo tre sali e cioè i composti di argento piombo e potassio. Gli altri cloriti descritti da Millon non erano che miscele, come fu dimostrato negli studi successivi; miscele che contenevano clorito, clorato e cloruro e la cui com-

posizione centesimale poteva corrispondere a quella del clorito puro. Da un esame sommario di questi sali scaturiscono alcune osservazioni.

L'analogia fra cloriti e nitriti, ripetutamente cercata nel corso di questi lavori, si è dimostrata assai scarsa. Non si riscontra infatti nell'acido cloroso una spiccata tendenza a formare sali doppi; il solo clorito doppio sinora ottenuto è il composto $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{KClO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ che non presenta analogia di composizione col nitrito doppio ⁽¹⁾ $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{KNO}_2$; tentativi per ottenere sali tripli hanno dato sinora esito negativo. Le sole analogie sufficientemente spiccate vanno ricercate nei tre cloriti di argento ammoniacali con 1, 2 e 3 mol. di NH_3 che sono perfettamente analoghi ai corrispondenti nitriti nel loro modo di formazione e nel composto $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ che si ottiene in modo parallelo al nitrito e al quale si può attribuire la formula



del tipo proposto da Werner ⁽²⁾. Le maggiori differenze si osservano nei tre sali alcalino terrosi che sono anidri, mentre i corrispondenti nitriti sono idrati con una mol. di acqua di cristallizzazione, nella formazione di sali doppi col cloruro rameico, nella nessuna tendenza dei composti di zinco e cadmio di dare sali doppi col clorito potassico. Anche il triidrato del clorito sodico non trova analogia nel corrispondente nitrito. Meritano invece di essere rilevate alcune somiglianze fra cloriti e ioduri: così i cloriti di argento e di piombo sono gialli come i corrispondenti ioduri, il clorito mercurico è rosso come l'ioduro e come questo si scioglie facilmente nelle soluzioni dei corrispondenti soli alcalini o alcalino terrosi.

Nel corso di queste ricerche furono eseguite delle misure di solubilità sui cloriti di bario piombo e argento.

Solubilità in 100 gr. di soluzione

$\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$		Ag ClO_2		$\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$	
temperatura	% in peso	temperatura	% in peso	temperatura	% in peso
0°	30,5	0°	0,17	0°	0,035
15	31,0	18	0,44	25	0,12
35	31,6	35	0,60	—	—
50	33,4	50	0,88	50	0,19
75	38,6	75	1,40	75	0,32
100	44,7	100	2,11	100	0,41

Le misure di solubilità sopra riferite furono eseguite in collaborazione con gli studenti G. Natta e A. Ferrari; la preparazione e le analisi dei cloriti delle cobaltamine in collaborazione con lo studente A. Corbellini.

⁽¹⁾ Gmelin-Kraut, vol. I, pag. 1084.

⁽²⁾ Neuere Anschauungen auf d. Gebiete d. Anorganischen Chemie 1913, pag. 211.