

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

Nella seconda vignetta io ho ommesso l'indicazione di vari accessori, come il sostegno delle vaschette contenenti i liquidi assorbenti, e quello dei diaframmi di vetro smerigliato; figura solo un sostegno per un sistema di lenti da servire come *collettore*.

Ma soprattutto è indicato all'estremo destro un pezzo particolare, che io ho sperimentato utilissimo nei lavori di molta precisione, come ad es. la riproduzione a forti ingrandimenti delle diatomee, caso in cui è necessario che il fascio luminoso cadente sulla preparazione, attraverso quel qualunque collettore che si adopera, possa sempre essere esattamente ricondotto alla direzione che nel mettere al punto si era trovata più conveniente.

Si tratta di un piccolo specchio piano di circa un decimetro q., al quale si possono dare, anche con viti a scrupolo, due movimenti attorno due assi orizzontale e verticale. Il sostegno dello specchio è poi scorrevole sopra una slitta normale all'asse di tutto l'apparato, tanto da poter riportare lo specchio ogni volta esattamente nella stessa posizione, ed intercettare così il fascio dei raggi solari introdotti col *porta-luce*.

Lo specchio viene orientato in modo che il fascio dei raggi sia press' a poco piegato ad angolo retto, e vada a proiettarsi a qualche metro di distanza sopra un punto opportunamente segnato in una parete della stanza ove si lavora.

Quando nel mettere al punto si è trovata la direzione più conveniente dei raggi, si porta lo specchio in questione ad intercettarli, e colle viti a scrupolo si fanno proiettare i raggi riflessi sul punto segnato; quando poi, senz'essersi curati del tempo trascorso per le successive operazioni, si è in procinto di far cadere l'immagine sulla lastra sensibile, si muove il portaluca sino ad ottenere che i raggi riflessi dal detto specchio si proiettino esattamente nel punto di prima, si allontana lo specchio, e si apre l'otturatore pel tempo necessario alla posa.

N. B. Tolto lo stativo, che è uno splendido lavoro del Koristka, tutto l'apparato è stato eseguito nel laboratorio di Fisica dell'Istituto tecnico di Ancona: se lo si esaminasse da vicino, forse si troverebbe che le varie parti non mancano nè di esattezza, nè di eleganza.

Chimica. — *Sui fluoruri, fluosali e fluoossisali dei composti cobaltammoniacali.* — I. *La serie lutea* (1). Nota di A. MIOLATI e G. ROSSI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

I composti ammoniacali del cobalto sono stati diligentemente studiati da molti chimici, ed in questi ultimi anni specialmente da Jørgensen (2), il

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

(2) Vedi specialmente le sue Memorie nel *Journal für prakt. Chemie N. F.* e nel *Zeitschr. f. anorg. Chem.*

quale espose a più riprese le sue idee sulla costituzione di questi composti, cercando di rimanere il più possibilmente in accordo con l'idea comune della valenza.

A questo modo di vedere, che considera gli atomi d'azoto dell'ammoniaca diventati pentavalenti e uniti a mo' di catena, se ne oppose recentemente un altro dovuto a Werner (¹), il quale abbandonando come non necessaria, nè sufficiente a spiegare i fatti, l'ipotesi del collegamento in catena delle molecole d'ammoniaca, e senza entrare nell'intima natura del legame fra i componenti di queste molecole complesse, stabilisce quali atomi o molecole stiano coll'atomo metallico direttamente uniti in un complesso unico, e quali vi siano collegati indirettamente. Esso stabilisce la funzione chimica delle diverse parti della molecola, e trova particolarmente appoggio nello studio accurato della dissociazione elettrolitica dei diversi composti metallammoniacali in soluzione acquosa, come venne dimostrato per un gran numero di casi da Werner e da uno di noi (²). La teoria di Werner, se non ci dice quale sia l'intima costituzione dei composti metallammoniacali, ha il grande vantaggio di bandire idee preconcepite e prive di fondamento, e basandosi solamente sui fatti, di coordinare fra di loro nel modo più semplice le diverse serie di composti.

Però la discussione delle teorie non deve far dimenticare che la maggior luce può e deve venir portata dallo studio accurato di nuovi composti, come quello che accresce il materiale sperimentale su cui ogni teoria deve essere fondata; e specialmente dev'essere considerata quei composti, nei quali si può prevedere un comportamento speciale o anomalo.

Tali sono fra gli altri i fluoruri, che per le loro proprietà sogliono scostarsi alquanto dai cloruri e analoghi, in relazione al posto occupato dal fluoro nella prima serie del sistema periodico, la quale comprende elementi, come il carbonio, l'azoto, l'ossigeno, che si allontanano più o meno marcatamente dagli altri dei rispettivi gruppi.

Abbiamo dunque intrapreso lo studio dei fluoruri delle cobaltamine, e ci limitiamo per ora a dare i risultati ottenuti nella serie lutea, il cui radicale $\{Co(NH_3)_6\}$ ci presenta il caso specialissimo di un ammonio trivalente.

Il risultato delle nostre ricerche ci portò infatti a confermare la più completa analogia fra i sali luteocobaltici e i sali alcalini, analogia che si manifesta specialmente coll'esistenza di un fluoridrato $\{Co(NH_3)_6\}Fl_6H_3$, più stabile del fluoruro neutro. Le proprietà di questo fluoridrato sono corrispondenti a quelle dei fluoridrati alcalini e notevole è anzi il parallelismo nell'andamento della dissociazione elettrolitica con quella del fluoridrato potassico.

(¹) Zeitsch. f. anorg. Chem. III, 267; VIII, 153.

(²) Werner e Miolati, Gazz. chim. it. XXIII, (b), 140; XXIV, (b), 408.

Lo studio dei composti fluorurati era anche interessante per la proprietà dei fluoruri alcalini di dare con i fluoruri e ossifluoruri di altri elementi una estesa serie di cosiddetti composti doppi, o meglio fluosali e fluoossisali, delle composizioni più svariate. Lo stesso avviene anche per il fluoridrato di luteo cobalto e noi potemmo ottenere ed analizzare molti di tali composti.

Vogliamo infine aggiungere che abbiamo già ottenuto qualche composto delle altre serie, particolarmente della purpurea e della violea, ma su di essi ci riserbiamo di riferire più tardi quando il loro studio particolareggiato sarà completo.

Riguardo ai metodi analitici seguiti nella determinazione dei componenti costanti dei corpi da noi studiati, diremo solo che il cobalto fu nel maggior numero di casi precipitato con idrato potassico e trasformato per calcinazione prolungata in Co_3O_4 : il metodo dà risultati soddisfacentissimi. L'ammoniaca fu dedotta dall'azoto determinato col metodo di Dumas. Il fluoro venne generalmente determinato col metodo di Penfield (1), salvo nel caso del fluoridrato e del fluoborato in cui fu seguito il metodo di H. Rose.

In quanto agli altri elementi indicheremo volta per volta i metodi seguiti. Solo notiamo che la loro determinazione presentò spesso difficoltà speciali sia per la presenza del fluoro che per quella del cobalto. Le analisi furono calcolate coi pesi atomici riferiti all'Ossigeno = 16.

Per materiale primitivo ci servì il cloruro di luteocobalto, preparato col metodo dato da Jørgensen (2). Dal cloruro potevasi poi facilmente preparare il carbonato di luteocobalto scomponendo la sua soluzione acquosa con carbonato d'argento.

1°. Fluoridrato di luteocobalto $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}\text{Fl}_6\text{H}_3$.

I tentativi fatti per ottenere direttamente il fluoruro della serie lutea non diedero risultati soddisfacenti, cosicchè ci siamo limitati ad ottenerlo trattando il cloruro con fluoruro d'argento in soluzione acida, o meglio trattando il carbonato con acido fluoridrico. Si ottiene però sempre un fluoruro acido di luteocobalto.

Per la prima preparazione si tratta la soluzione concentrata di cloruro di luteocobalto con una soluzione della quantità calcolata di ossido o di carbonato d'argento in acido fluoridrico diluito; si filtra, si concentra il liquido a bagno maria, e dopo raffreddamento si precipita con alcool. Il fluoridrato si raccoglie sul filtro, si lava con alcool e si secca fra carta.

Per seguire il secondo metodo si tratta la soluzione di carbonato di luteocobalto con acido fluoridrico fino a reazione completa; si concentra la

(1) Chemical News, XXXIX, 179.

(2) Journ. f. prakt. Chem. XXIII, 227.

soluzione ottenuta e si precipita come prima. In ambedue i casi, da 20 gr. di cloruro si ebbero 16-18 gr. di fluoridrato.

L'analisi del fluoridrato luteo di diverse preparazioni dette risultati concordanti colla formola; infatti:

- I gr. 0,4617 di sostanza dettero gr. 0,2574 di Co SO_4 , corrispondenti a gr. 0,09768 di Co.
- II gr. 0,4206 di sostanza dettero gr. 0,2345 di Co SO_4 , corrispondenti a gr. 0,08899 di Co.
- III gr. 0,6276 di sostanza dettero gr. 0,3522 di Co SO_4 , corrispondenti a gr. 0,13415 di Co.
- IV gr. 0,2852 di sostanza dettero gr. 0,1608 di Co SO_4 , corrispondenti a gr. 0,06125 di Co.
- V gr. 0,2280 di sostanza dettero gr. 0,0663 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,04871 di Co.
- VI gr. 0,1921 di sostanza dettero gr. 0,0559 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,04108 di Co, e gr. 0,1615 di Ca Fl_2 , corrispondenti a gr. 0,07768 di Fl.
- VII gr. 0,3487 dettero gr. 0,1011 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,07431 di Co, e gr. 0,2959 di Ca Fl_2 corrispondenti a gr. 0,1423 di Fl.
- VIII gr. 0,1456 dettero c. c. 36,7 di azoto a 10° e 759 mm. corrispondenti a gr. 0,0438 di N o gr. 0,05323 di NH_3
- IX gr. 0,1725 dopo 30 ore a 105° perdettero in peso gr. 0,0373.

Quindi riassumendo:

	Trovato per cento										Media
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX		
Co	21,15	21,14	21,37	21,47	21,36	21,38	21,31	—	—	21,31	
NH_3	—	—	—	—	—	—	—	36,56	—	36,56	
Fl	—	—	—	—	—	40,44	40,81	—	—	40,63	
HFl (perdita)	—	—	—	—	—	—	—	—	21,62	21,62	

calcolato per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_6 \text{H}_3$

Co	21,22
6 NH_3	36,77
Fl_6	40,92
3 HFl	21,54

calcolato per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_4$

Co	27,05
6 NH_3	46,87
Fl_3	26,08
—	—

Il fluoridrato di luteocobalto si presenta come un sale di colore giallo aranciato, molto solubile nell'acqua; può cristallizzare dalla soluzione acquosa o debolmente acida concentrata, lasciandola svaporare lentamente all'aria; però i cristalli, di aspetto prismatico, schiacciati, non sono abbastanza netti per essere misurati.

Il fluoridrato è stabile a 100°; a 105° perde tre molecole di acido fluoridrico. Il residuo non è più facilmente solubile nell'acqua fredda; scaldando leggermente si separa ossido di cobalto, il liquido diviene acido, e una parte del sale luteo rimane inalterata in soluzione allo stato di fluoridrato.

La determinazione della conducibilità elettrica molecolare della soluzione acquosa di fluoridrato di luteocobalto venne fatta col metodo di Kohlrausch come viene indicato da W. Ostwald. La temperatura delle esperienze era di 25°. Nella seguente tabella sono riportati, a fianco dei valori trovati pel fluoridrato luteo, quelli di P. Walden (1) pel fluoridrato potassico:

Fluoridrato di luteocobalto: $\frac{1}{3}\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{F}_3\text{H}$					KHFl ₂ (Walden)
v	μ_1	μ_2	μ_3	μ	μ
32	111,4	110,2	109,5	110,4	121,9
64	125,0	123,4	121,8	123,4	132,9
128	143,4	142,5	140,2	142,0	148,3
256	168,4	167,8	165,6	167,3	172,2
512	205,7	206,5	203,1	205,1	205,2
1024	259,6	267,8	263,4	263,6	254,5

I numeri ottenuti sono assai vicini a quelli pel fluoridrato potassico, e l'andamento della conducibilità col variare della diluizione è press' a poco parallelo nei due sali tenuto il debito conto della differenza nella valenza del radicale positivo. Per il sale luteo pare che nelle diluizioni più forti vi sia un accenno a una leggera scomposizione idrolitica, come avviene generalmente per gli altri sali di luteocobalto.

Il fluoridrato di luteocobalto dà fluosali e fluoossisali, per lo più difficilmente solubili, coi fluoruri di boro, di silicio, di titanio, e cogli ossifluoruri di molibdeno, di volframio, di uranio, di vanadio. Molti di questi composti, che cristallizzano da soluzioni acide, conservano una o più molecole di acido fluoridrico che tendono a perdere; pochi sono normali, e ciò non deve far meraviglia quando si considerino i fluosali e fluoossisali alcalini finora conosciuti.

I fluosali e fluoossisali di luteocobalto si ottennero generalmente precipitando le soluzioni fluoridriche dei rispettivi ossidi superiori con soluzione di fluoridrato di luteocobalto, o con carbonato di luteocobalto, e si poterono spesso ricristallizzare dall'acqua contenente acido fluoridrico. Non si ottennero mai cristalli misurabili, ma soltanto polveri gialle, cristalline.

(1) Zeitsch. f. physik. Chemie, II, 59.

2°. Fluoborato di luteocobalto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 3\text{BoFl}_3 \cdot \text{HFl}$.

Si preparò trattando la soluzione fluoridrica di acido borico in eccesso con la soluzione di carbonato luteo; si ricristalizzò dall'acqua acidulata con HFl. Nella stufa a 110°-120° non subisce una perdita apprezzabile.

Il cobalto venne determinato o per calcinazione scacciando così il BoFl_3 , o per precipitazione con idrato potassico. Per determinare il fluoro non potè esser seguito il metodo di Penfield, perchè insieme al SiFl_4 si sarebbe svolto del BoFl_3 che avrebbe alterato i risultati della titolazione. Perciò si dovette ricorrere al metodo di Rose, e per separare il fluoro dal boro si procedette nel modo seguente. Il filtrato alcalino ottenuto precipitando il cobalto venne portato a secco nella capsula d'argento con eccesso di idrato potassico fondendo poi il residuo. Si riprese con acqua, si neutralizzò la maggior parte della potassa prima con acido acetico, e poi completamente con un po' di carbonato ammonico, scacciandone l'eccesso per riscaldamento. Si precipitò all'ebollizione con acetato di calcio, si aggiunse acetato ammonico neutro o leggermente ammoniacale, e si lasciò a sè 12 ore prima di filtrare. Il precipitato contenente il CaFl_2 e un po' di CaCO_3 , venne trattato nel modo ordinario.

I risultati delle analisi sono i seguenti:

- I gr. 0,4032 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0725 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,05327 di Co.
- II gr. 0,4417 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0804 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,05908 di Co.
- III gr. 0,2881 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0515 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,03784 di Co.
- IV gr. 0,4744 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0863 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,06341 di Co.
- V gr. 0,5490 di sostanza dettero per precipitazione gr. 0,1006 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,07392 di Co.
- VI gr. 0,3268 di sostanza dettero per precipitazione gr. 0,0603 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,04431 di Co.
- VII gr. 0,2550 di sostanza dettero per precipitazione gr. 0,0452 di Co_3O_4 , corrispondenti a gr. 0,03323 di Co, e gr. 0,2975 di CaFl_2 corrispondenti a gr. 0,14306 di Fl.

Riassumendo abbiamo:

	Trovato per cento								Calcolato per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 3\text{BoFl}_3 \cdot \text{HFl}$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	Media	
Co	13,21	13,37	13,13	13,37	13,46	13,55	13,03	13,30	13,37
Fl	—	—	—	—	—	—	56,10	56,10	55,84

3°. Fluosilicato di luteocobalto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 2\text{Si Fl}_4$.

Fu ottenuto trattando la soluzione di fluoridrato o anche di carbonato di luteocobalto con acido idrofluosilicico. E quasi insolubile nell'acqua fredda, alquanto solubile nell'acqua bollente, dalla quale fu cristallizzato.

La determinazione del cobalto si può fare riscaldando gradualmente per scacciare il fluoruro di silicio, e per maggior sicurezza evaporando poi con acido fluoridrico; il residuo si trasforma in $\text{Co}_3 \text{O}_4$.

Per determinare anche la silice si precipitò il cobalto con idrato potassico, e il filtrato venne trattato col metodo descritto dal Fresenius (1).

I risultati delle analisi sono assai netti:

- I gr. 0,2042 di sostanza dettero gr. 0,0384 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,02822 di Co.
 II gr. 0,3813 di sostanza dettero gr. 0,0712 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,05232 di Co.
 III gr. 0,2495 di sostanza dettero gr. 0,0468 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,03439 di Co; e gr. 0,0567 di Si O_2 corrispondenti a gr. 0,02666 di Si.

Abbiamo quindi:

	Trovato per cento				Calcolato per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 2\text{Si Fl}_4$
	I	II	III	Media	
Co	13,82	13,72	13,78	13,77	13,83
Si	—	—	13,45	13,45	13,30

4°. Fluotitanato di luteocobalto $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 3\text{Ti Fl}_4 \cdot 2\text{H Fl}$.

Si ottenne trattando la soluzione fluoridrica di acido titanico colla soluzione di carbonato o fluoridrato luteo, e si potè cristallizzare dall'acqua contenente acido fluoridrico. Nella stufa a 110° perde l'acido fluoridrico, e tende anche a perderlo dopo lungo soggiorno nell'essiccatore specialmente colla temperatura estiva.

L'analisi presentò notevoli difficoltà. Calcinando il sale o evaporandolo con acido solforico concentrato, una parte del fluoruro di titanio sfugge perchè alquanto volatile; perciò abbiamo dovuto scomporlo con acido solforico diluito (1:3), svaporando il più possibile su bagno maria, e scacciando poi su fiamma libera la maggior parte dell'acido eccedente.

(1) Quant. Annal. I, 644.

Dopo raffreddamento si scioglie in acqua, si neutralizza quasi con carbonato sodico, si diluisce a metà o tre quarti di litro, e si fa bollire per un'ora sostituendo l'acqua che evapora.

Il titanio precipita completamente purchè la soluzione non sia troppo acida; non deve però essere neutra, altrimenti precipita insieme anche un po' di cobalto. Questo viene poi precipitato con idrato potassico nel filtrato.

I risultati delle analisi del sale preparato di fresco sono i seguenti:

- I gr. 0,3097 di sostanza, dopo alcuni giorni a 110°, perdettero in peso gr. 0,0135. Il residuo dette gr. 0,0581 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,04269 di Co.
- II gr. 0,2032 dettero gr. 0,0378 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,02777 di Co.
- III gr. 0,2232 dettero gr. 0,0423 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,03108 di Co.
- IV gr. 0,3195 dettero gr. 0,0612 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,04497 di Co, e gr. 0,0896 di Ti O_2 corrispondenti a gr. 0,05382 di Ti.
- V gr. 0,2639 di sostanza dettero c. c. 43,7 di azoto a 14° e 758 mm., corrispondenti a gr. 0,05117 di No gr. 0,0622 di NH_3 .
- VI gr. 0,2559 di sostanza dettero c. c. 44,3 di azoto a 23° e 754 mm., corrispondenti a gr. 0,04944 di No gr. 0,06009 di NH_3 .
- VII gr. 0,3460 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 54,56 di ammoniaca ventesimonormale. corrispondenti a gr. 0,15542 di Fl.
- VIII gr. 0,3637 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 56,9 di ammoniaca ventesimonormale, corrispondenti a gr. 0,16208 di Fl.

Riassumendo abbiamo:

	Trovato per cento									Calcolato per $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 3\text{TiFl}_4 \cdot 2\text{HF}$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Media	
Co.	13,79	13,67	13,93	14,07	—	—	—	—	13,87	13,92
NH_3	—	—	—	—	23,57	23,48	—	—	23,53	24,11
Ti.	—	—	—	16,85	—	—	—	—	16,85	17,00
Fl.	—	—	—	—	—	—	44,92	44,57	44,75	44,72
HFl(perdita) .	4,36	—	—	—	—	—	—	—	4,36	4,71

Una determinazione fatta su sostanza stata per lungo tempo nell'essiccatore su acido solforico nei mesi estivi dette risultati concordanti colla formula senza acido fluoridrico; infatti:

gr. 0,2464 dettero gr. 0,0497 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$ corrispondenti a gr. 0,03652 di Co, e gr. 0,0738 di Ti O_2 corrispondenti a gr. 0,04433 di Ti.

	trovato %	calcolato per $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 3\text{Ti Fl}_4$
Co	14,82	14,61
Ti	17,99	17,84