

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenza esp. — calc.
		medie	limiti		
100 : 001	8	68° 51' 30"	68° 44' — 68° 54'	—	—
100 : 110	8	60 35 30	60 27 — 60 41	—	—
001 : 011	9	45 43 30	45 39 — 45 47	—	—
100 : 011	1	75 20	—	75° 25'	— 5'
110 : 011	2	41 34	41 32 — 41 36	41 38	— 4
110 : 011	1	59 57	—	59 59 30"	— 2 30"
001 : 201	1	61 49	—	61 36	13
100 : 201	1	49 20	—	49 32 30	— 12 30

Generalmente i cristalli presentano sviluppate le forme dei due prismi, come nella fig. 7; in qualche raro cristallo soltanto l'abito è tabulare secondo (100) e in tal caso le faccie del prisma verticale sono ridottissime.

Non fu osservata sfaldatura.

Per la completa opacità dei cristalli non furono possibili indagini sulle proprietà ottiche.

**Chimica.** — *Preparazione del bicarbonato di carbonatotetramincobalto* (1). Nota di A. MIOLATI, presentata dal Socio S. CANIZZARO.

I sali di carbonatotetramincobalto  $\left[ \text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{CO}_3 \end{matrix} \right] \text{X}$ , furono preparati e studiati per la prima volta da Vortmann (2); più tardi il Jörgensen (3) li sottopose ad uno studio accurato, dando di ognuno l'esatta preparazione e descrivendone le proprietà principali. In questi sali il residuo dell'acido carbonico non si rivela con una soluzione neutra di cloruro di calcio; esso fa parte del radicale basico monovalente, che nella formola soprascritta fu messo tra parentesi. I sali di carbonatotetramincobalto appartengono alla cosiddetta serie *violea*, a cui corrisponde una serie isomera la *prasea*, avente ambedue la formola generale di costituzione  $\left[ \text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{X}_2 \end{matrix} \right] \text{X}$ , la quale esprime che uno solo dei tre residui acidi, quello posto fuori della parentesi, è rivelato dai suoi reattivi caratteristici, mentre gli altri due fanno parte del residuo basico e non sono rivelati dai loro reattivi caratteristici, cioè si comportano come i gruppi cianogeno nei ferrocianuri.

(1) Lavoro eseguito nel R. Ist. Chimico dell'Università di Roma.

(2) Berichte der deut. chem. Gesellsch. X, 1451; XV, 1895; XXII, 2649.

(3) Zeit. f. anorg. Chemie II, 279.

Per la preparazione dei sali di carbonatotetramincobalto Jørgensen tratta un sale cobaltoso con ammoniaca e carbonato ammonico, in debite proporzioni, ossida la soluzione con una corrente d'aria, ed evapora poi il liquido rosso sanguigno risultante a piccolo volume aggiungendo frequentemente carbonato ammonico per impedire la scomposizione del sale. Dalla soluzione concentrata per raffreddamento o per aggiunta di alcool, si separa il sale di carbonatotetramincobalto corrispondente al sale cobaltoso da cui si è partiti. Con questo metodo il Jørgensen preparò direttamente il solfato, il nitrato, il cloruro, il bromuro e il joduro.

In occasione di alcune ricerche su composti ammoniacali del cobalto ebbi occasione di applicare questo metodo anche alla preparazione del fluoruro, finora sconosciuto, e ne ebbi buoni risultati, poichè ottenni facilmente il composto ricercato  $\left[ \text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{CO}_3 \end{matrix} \right] \text{Fl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , che verrà descritto assieme ad altri composti, in un'altra occasione. Volendo però preparare il solfocianato corrispondente, ottenni un sale benissimo cristallizzato che con mia sorpresa non conteneva residui di acido solfocianico e che poi si è rivelato essere il *bicarbonato di carbonatotetramincobalto*.

Per la preparazione precipitai una soluzione di solfato cobaltoso con la quantità calcolata di solfocianato di bario e trattai poi la soluzione di solfocianato di cobalto così ottenuta, nello stesso modo come il Jørgensen consiglia di operare per preparare il solfato.

Ridotta a piccolo volume la soluzione che conteneva il sale tetraminico e, non cristallizzando nulla, aggiunsi ad essa alcoole ordinario fino ad incipiente intorbidamento. Jørgensen precipita in questo modo il cloruro ed il nitrato. Il sale precipitato fu purificato sciogliendolo in poca acqua tepida e riprecipitandolo coll' alcoole. Si ottennero così bellissimi prismetti rosso-cupi, brillanti, i quali non contenevano il residuo dell' acido solfocianico e che analizzati diedero risultati corrispondenti alla formola del bicarbonato di carbonatotetramincobalto.

Infatti:

- 1) 0,4247 gr. di sale diedero trattati a caldo con acido cloridrico diluito 0,1406 gr. di anidride carbonica corrispondenti a 0,19173 gr. di  $\text{CO}_2$ ;
- 2) 0,3995 gr. di sale trattati nello stesso modo diedero 0,1323 gr. di  $\text{CO}_2$  corrispondenti a 0,1804 gr. di  $\text{CO}_2$ ;
- 3) 0,5274 gr. di sale trattati come sopra diedero 0,1742 gr. di  $\text{CO}_2$  corrispondenti a 0,2375 gr. di  $\text{CO}_2$ ;
- 4) 0,3706 gr. di sostanza evaporati con acido solforico concentrato, lasciarono un residuo di 0,2154 gr. di  $\text{Co SO}_4$  contenente 0,08205 gr. di cobalto;
- 5) 0,4563 gr. di sale trattati con idrato potassico a caldo, diedero 0,1172 gr. di  $\text{NH}_3$  raccolti sull' acido solforico decinormale.

Esprimendo i risultati analitici per cento, si ha:

Calcolato	Trovato				
	1)	2)	3)	4)	5)
per $\left[ \text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{CO}_3 \end{matrix} \right] \text{CO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$					
$\text{CO}_3 = 45,07$	45,12	45,16	45,04	—	—
$\text{Co} = 22,19$	—	—	—	22,14	—
$\text{NH}_3 = 25,62$	—	—	—	—	25,49

Vortmann ha preparato per la prima volta questo composto, saturando una soluzione concentrata del carbonato neutro (che si ottiene indirettamente dal ioduro e carbonato d'argento di fresco precipitato), con anidride carbonica e precipitando poi con alcole. Le proprietà del composto da me ottenuto combinano con quelle date dal Vortmann, solamente non posso confermare quanto questo autore dice riguardo al comportamento del composto ad elevata temperatura. Il Vortmann afferma che il sale perde nella stufa una molecola d'acqua; io ho invece trovato che il sale nella stufa ad acqua bollente (98°) si scompone lentamente e perde molto di più che la percentuale corrispondente ad una molecola d'acqua.

La formazione del bicarbonato di carbonatotetramincobalto in luogo del corrispondente solfocianato è a tutta prima alquanto strana.

Io credevo in principio che per l'azione prolungata dell'ammoniaca, prima a freddo nel trattamento ossidativo, poi a caldo nell'evaporazione con carbonato ammonico, il gruppo solfocianico fosse andato distrutto (1); ma la ricerca delle acque madri dimostrò che queste contenevano rilevanti quantità di acido solfocianico.

Il residuo solfocianico non era andato dunque distrutto, ma era rimasto in soluzione. La causa della precipitazione del bicarbonato in luogo del solfocianato deve ricercarsi quindi nei rapporti di solubilità, nel medio acquoso-alcoolico, dei corpi contenuti in soluzione. I solfocianati sono in generale molto solubili non solo nell'acqua, ma anche nell'alcool, così p. es. il solfociano di potassio, d'ammonio, di bario. È possibile perciò che la stessa cosa valga anche per il solfocianato di carbonatotetramincobalto.

Ora nella soluzione acquosa, che venne precipitata coll'alcool, devesi ammettere la presenza dei joni  $\left[ \text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{CO}_3 \end{matrix} \right]'$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{CO}_3$ , eventualmente anche  $\text{CO}_3\text{H}$ , oltre a molecole non dissociate ed a molecole d'ammoniaca.

L'aggiunta dell'alcool deve diminuire la dissociazione elettrolitica e determinare la formazione di quelle molecole non dissociate che nel medio acquoso-alcoolico sono meno solubili. Nel nostro caso le molecole meno solubili

(1) Cfr. Zeitsch. f. anorg. Chem. XV, 200.

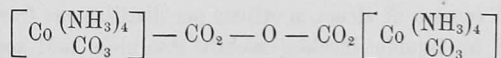
erano quelle del bicarbonato, mentre nei casi in cui il Jørgensen ha operato similmente, erano quelle del nitrato e del cloruro.

Approfittai dell'occasione di avere il bicarbonato allo stato puro, e volli studiare il comportamento elettrolitico di esso. Le determinazioni di conducibilità elettrica furono fatte col metodo ordinario alla temperatura di 25°. I numeri ottenuti sono i seguenti:

$\nu$	$\mu$	$\mu_{\infty}$
32	59,45	84,45
64	62,83	83,83
128	65,09	81,08
256	68,31	80,31
572	72,92	80,92
1024	79,18	85,18
$A_{1024-32} = 19,73$		$\mu_{\infty} = 82,6$

Il comportamento elettrolitico di questo sale è interessante. Esso non pare sia scomposto idroliticamente come risulta dai valori di  $\mu_{\infty}$  che si calcolano dai valori di  $\mu_{\nu}$ . La differenza tra le conducibilità a  $\nu = 1024$  e  $\nu = 32$  è di 19,73, cioè essa accennerebbe che nella soluzione acquosa esisterebbe il sale di un acido bibasico con una base monovalente; fondandosi appunto su tale risultato, furono calcolati i valori di  $\mu_{\infty}$ .

Per accordare il comportamento elettrolitico coi risultati analitici, bisognerebbe ammettere che in soluzione esistesse il pirocarbonato di carbonato-tetramincobalto



Un confronto col comportamento dei bicarbonati alcalini non è possibile di farlo, perchè la loro conducibilità elettrica non è stata determinata.

La preparazione del bicarbonato di carbonatotetramincobalto da me descritta può riuscire in qualche caso di una certa utilità, quando si tratti, p. es., di preparare sali della serie tetraminica, potendosi poi con un acido qualunque acido eliminare facilmente l'anidride carbonica.

Chimica. — *Sopra il comportamento elettrolitico di alcuni fluosali e fluossisali complessi.* Nota di A. MIOLATI e U. ALVISI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.