



RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 settembre 1891:

Estratto dal vol. VII, 2° Semestre, fasc. 5.

AZIONE DEL CALORE
SUL CLOROPLATINATO DELL'(O)FENIL(3)METIL-PIRAZOLO

E SUI CLOROPLATINATI PIRRODIAZOLONICI E PIRRODIAZOLICI

NOTA

DI

AMERICO ANDREOCCHI



R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Concorso al PREMIO Neale

Per la Chimica

Scadenza 31 Dic. 1891

N^o 447 4

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETA' DEL CAR. V. SALVEMINI

1891

ACCADEMIA DEI LINCEI

Chimica. — *Azione del calore sul cloroplatinato dell'(1)fenil-(3)metil-pirazolo e sui cloroplatinati pirrodiazolonici e pirrodiazolici.* Nota di AMERICO ANDREOCCI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Cloroplatinato del (1)fenil(3)metil-pirazolo.

* In una mia Nota (1), ho fatto rilevare come il cloroplatinato del (1)fenil(3)metil-pirazolo $\left(\text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2 \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^3 \end{matrix} \right)^2 \text{H}^2\text{PtCl}^6 + \text{acq.}$, riscaldato ad una temperatura superiore a 100°, eliminava prima l'acqua di cristallizzazione, e poi una parte del cloro sottoforma di acido cloridrico.

* Ora ne ho ripreso lo studio ed ho potuto stabilire con dati analitici, che anche questo cloroplatinato si comporta come gli altri cloroplatinati pira-

(1) R. Acc. Lincei, Vol. VII, 1891, 1° sem. pag. 271.



zolic; i quali secondo le ricerche del prof. Balbiano (1) hanno la proprietà singolare di eliminare per riscaldamento, oltre alle due molecole di acqua di cristallizzazione, anche quattro molecole di acido cloridrico.

* Delle quattro molecole di acido cloridrico, che i cloroplatinati pirazolici perdono per effetto del calore, due preesistono nell'acido cloroplatinico, ($H^2 Pt Cl^6$) e per le altre due il prof. Balbiano ritiene, che si formino con due atomi di cloro del cloruro platinico, e due atomi d'idrogeno appartenenti ai due nuclei pirazolici; l'ipotesi più semplice è perciò che il platino si saldi direttamente ai due nuclei pirazolici al posto dell'atomo d'idrogeno, eliminatosi come acido cloridrico.

* Cosicchè i nuovi composti platinici contenenti soltanto due atomi di cloro, devonsi considerare come i cloruri di una base biacida platinico-pirazolica e la loro formola generale si può rappresentare così:



* Il cloroplatinato normale dell(1)fenil(3)metil-pirazolo che ho preparato, cristallizza dall'acido cloridrico in grosse lamine, di un color rosso-arancio, con due molecole di acqua di cristallizzazione; mentre dall'acido cloridrico contenente dell'acido cloroplatinico libero si presenta in prismi aciculari, di color arancio, con tre molecole di acqua.

* Ho notato che sia l'una, come l'altra forma di cristalli, a 100° perdono completamente tutta l'acqua di cristallizzazione, con una traccia insignificante di acido cloridrico; da 115° a 160° perdono poi quattro molecole di acido cloridrico, trasformandosi in una massa fusa di color bianco-sporco.

* I dati analitici relativi a queste conclusioni sono i seguenti:

* Grammi 0.3898 di cloroplatinato (cristallizzato dall'acido cloridrico contenente cloruro di platino e seccato all'aria) riscaldati sino a 100° perdono grammi 0,0267 di acqua, e portati a 160° perdono grammi 0,0985 fra l'acqua precedente e l'acido cloridrico che si elimina in seguito

	calcolato per	trovato
	$(C^{10} H^{10} N^2)^2, H^2 Pt Cl^6, + 3H^2 O$	
3H ² O	6.93	6.85
3H ² O + 4HCl	25.66	25.27

* Grammi 0,4242 di cloroplatinato (cristallizzato dall'acido cloridrico e seccato all'aria), perdono per il riscaldamento a 100°, grammi 0,0209 di acqua, e portati a 160° la perdita in peso è di grammi 0.1015 fra l'acqua già eliminatasi a 100° e l'acido cloridrico perduto in seguito.

	calcolato per	trovato
	$(C^{10} H^{10} N^2)^2, H^2 Pt Cl^6 + 2H^2 O$	
2H ² O	4.73	4.72
2H ² O + 4HCl	23,91	23,93

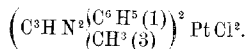
(1) Rend. Acc. Lincei, vol. VII, 2° sem. fasc. 1°.

* Grammi 0,2800 del cloruro platinico-pirazolico, $(C^{10}H^2N^2)^2PtCl^2$, (ottenuto per riscaldamento del cloroplatinato a 160°) danno grammi 0,0936 di platino.

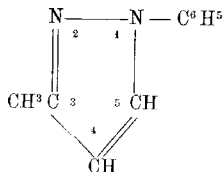
* Grammi 0,3227 del suddetto cloruro danno grammi 0,1688 di cloruro d'argento.

	calcolato per $(C^{10}H^2N^2)^2PtCl^2$	trovato
Pt	33,54	33,43
Cl	12,26	12,94

* Dopo tutte queste ricerche si può concludere che la formula, del composto risultante dall'azione del calore sul cloroplatinato normale dell'(1)fenil(3)metil-pirazolo, è la seguente :



Rimane però sempre incerto e difficile a precisarsi, quale sia l'atomo di carbonio del nucleo pirazolico, che si salda direttamente al platino in questo cloruro platinico (1)fenil(3)metil-pirazolico. Infatti il platino può attaccarsi tanto al carbonio della posizione 4, come a quello della posizione 5, i quali atomi di carbonio, hanno entrambi nell'(1)fenil(3)metil-pirazolo.



un atomo d'idrogeno capace di eliminarsi sotto forma di acido cloridrico col cloro del cloruro platinico.

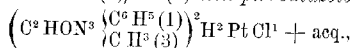
Cloroplatinati pirrodiazolonici e pirrodiazolici.

* Studiando i cloroplatinati dei composti pirrodiazolonici e pirrodiazolici da me ottenuti per sintesi, aveva già notato che riscaldati eliminavano una parte del cloro sotto forma di acido cloridrico, sia contemporaneamente all'acqua di cristallizzazione, sia ad una temperatura più elevata.

* Ho creduto istituire ulteriori ricerche analitiche anche sopra alcuni di questi cloroplatinati, per vedere se per opera del calore avessero subito le stesse trasformazioni dei cloroplatinati pirazolici.

* Ecco i risultati delle mie esperienze:

* Il cloroplatinato dell'(1)fenil(3)metil-pirrodiazolone



si prepara disciogliendo a caldo il fenil-metil-pirrodiazolone, insieme ad un eccesso di cloruro platinico, nella più piccola quantità di acido cloridrico

fumante. Il cloroplatinato cristallizza per raffreddamento in grossi prismi di color rosso-arancio; i quali, dopo essere stati lavati rapidamente con acido cloridrico fumante, si lasciano disseccare spontaneamente nell'aria su mattonelle assorbenti.

« Questo cloroplatinato a contatto dell'acqua si dissocia completamente nell'acido cloroplatinico e nella base pirrodiazolonica, e anche si dissocia in parte quando si tenta di ricristallizzarlo dall'acido cloridrico concentrato.

« Grammi 0,5134 di cloroplatinato (disseccato nell'aria) riscaldato sino a 160° perde gr. 0.1348 fra acqua ed acido cloridrico

	calcolato per	trovato
	$(C^6 H^6 ON^3)_2, H^2 Pt Cl^6 + 4H^2O$	
$4H^2O + 4HCl$	26,22	26,25

« Grammi 0,2088 del residuo ottenuto per riscaldamento sino a 160°, del suddetto cloroplatinato, danno (calcinati con carbonato sodico) gr. 0,1086 di cloruro di argento.

	calcolato per	trovato
	$C^6 H^6 ON^3)_2 Pt Cl^6$	
Cl	11,58	12,86

« Nella determinazione degli alogeni contenuti nelle sostanze organiche azotate, il Fresenius consiglia di sostituire alla calce il carbonato sodico per impedire la formazione dei cianuri. Però ho dovuto constatare che per tali sostanze così ricche in azoto, seguendo il metodo indicato dal Fresenius, non si evita la formazione di sensibili quantità di cianuro sodico; quantità che danno ragione di una parte della differenza del 1.28 per cento fra il cloro calcolato e quello trovato.

« Ho cercato di eliminare la causa di errore prodotta dalla formazione del cianuro, impiegando il seguente metodo:

« Una parte del composto platinico destinato per la determinazione del cloro viene polverizzato con due parti di nitrato potassico; e quando il miscuglio è ridotto in polvere impalpabile, si aggiungono parti dieci di carbonato sodico secco e polverizzato, mescolando il tutto intimamente. Essendo in questo caso conveniente il metodo dei due crogioli, s'introduce il suddetto miscuglio nel piccolo crogiolo, che poi si termina di riempire con del solo carbonato sodico.

« La grande quantità di carbonato impedisce che il composto in esame possa nel riscaldamento subire, per opera del nitrato, una combustione viva come bastione che potrebbe essere causa di perdite. Infatti la combustione della sostanza procede gradualmente e tranquilla, senza dar luogo a nessuna proiezione.

« Quando i crogioli sono freddi, si discioglie la massa nell'acqua calda e per filtrazione si separa il residuo insolubile. Il suddetto residuo insolubile è costituito soltanto da nero di platino, perchè tutta la materia organica fu bruciata completamente dal nitrato. Viene di conseguenza che non si può

« essere formata nemmeno una traccia di cianuri; come del resto ho potuto constatarne l'assenza mediante i reattivi più sensibili per l'acido cianidrico. « La soluzione alcalina filtrata, viene a freddo trattata con acido nitrico diluito, e quindi con nitrato d'argento, per determinarne il cloro allo stato di cloruro d'argento ».

« Ecco i risultati di un'analisi di cloro del composto $(C^9H^8ON^3)^2PtCl^2$ eseguita con questo metodo:

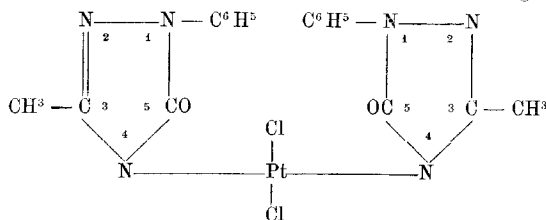
« Grammi 0,1732 di sostanza danno grammi 0,0866 di cloruro d'argento.

	calcolato per $(C^9H^8ON^3)^2PtCl^2$	trovato
Cl	11,58	12,36

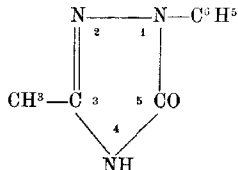
« Così la differenza fra la quantità di cloro calcolata, e quella trovata, che col metodo del solo carbonato sodico ascendeva ad 1,28 per cento, viene a ridursi, coll'impiego del miscuglio di nitrato e carbonato, al 0,78 per %.

Questa differenza non è poi molto forte quando si consideri che devesi analizzare il prodotto clorurato tal quale risulta dal riscaldamento, poichè per la sua insolubilità è quasi impossibile di purificarlo.

« Dai dati analitici si deduce come il cloroplatinato normale dell'(1)fenil(3)metil-pirrodiazolone, $(C^9H^8ON^3)^2, H^2PtCl^6 + 4H^2O$, si comporta come i cloroplatinati pirrazolici, perchè riscaldato, perde oltre all'acqua di cristallizzazione, anche quattro molecole di acido cloridrico, e si converte nel cloruro platino-fenil-metil-pirrodiazolonico $(C^9H^8ON^3)^2PtCl^2$. Si può arguire con molta probabilità che la costituzione di questo cloruro sia la seguente:



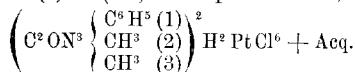
perchè nell'(1)fenil(3)metil-pirrodiazolone



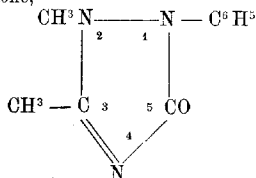
esiste nel nucleo un solo atomo d'idrogeno (Posiz. 4) capace di eliminarsi sotto forma di acido cloridrico, col cloro del cloruro platamico. Per conseguenza il platino deve attaccarsi ai due nuclei pirrodiazolonici nella posiz. 4. Questa

supposizione è anche avvalorata dal fatto che l'atomo d'idrogeno della posizione 4, è capace di farsi sostituire dall'argento e da altri metalli.

* Per confermare la suddetta costituzione, sto studiando il comportamento del cloroplatinato dell'(1)fenil(2-3)dimetil-pirro diazalone,



* Infatti se è vero, che delle quattro molecole di acido cloridrico che elimina il cloroplatinato dell'(1)fenil(3)metil-pirro diazalone sopra descritto, due si formano col cloro del cloruro platinico e l'idrogeno (Posiz. 4) dei nuclei pirrodiazolonici; il cloroplatinato del (1)fenil(2-3)dimetil-pirro diazalone non può eliminare quattro molecole di acido cloridrico, ma soltanto le due preesistenti nell'acido cloroplatinico, non contenendo il nucleo dell'(1)fenil-(2-3)di-metil-pirro diazalone,



nessun atomo d'idrogeno, capace di eliminarsi allo stato di acido cloridrico, col cloro del cloruro platinico.

* Se pur risultasse che il cloroplatinato del composto di-metilato suddetto eliminasse quattro atomi di cloro, resterà a dimostrare se due atomi di cloro si sono eliminati allo stato libero, riducendosi così la combinazione da platinica a platinosa; ovvero sottoforma di cloruro di metile, attaccandosi allora il platino al nucleo pirrodiazolonico nella posizione 2 o 3. Nel caso poi che tutti i quattro atomi di cloro si eliminassero come acido cloridrico, necessariamente bisogna ammettere, che il platino si attacchi al posto di un atomo d'idrogeno o metilico o fenilico.

* Qualunque sia il risultato dell'azione del calore sul cloroplatinato dell'(1)fenil(2-3)di-metil-pirro diazalone, questo avrà sempre una grande importanza; perchè servirà a stabilire se il platino si attacca o non si attacca al nucleo pirrodiazolonico nei derivati mono e bisostituiti e così verrà a confermare, o a porre in dubbio la formula di costituzione data come probabile per il cloruro platinico (1)fenil(3)metil-pirro diazolonico $(\text{C}^{\circ} \text{H}^{\circ} \text{ON}^{\circ})^2 \text{PtCl}^{\circ}$.

* I cloroplatinati *pirrodiazolici*, si rassomigliano molto più ai cloroplatinati piridinici, che a quelli pirazolici e pirrodiazolonici: difatti, mentre l'acqua dissocia i cloroplatinati pirazolici o pirrodiazolonici nella base libera e nell'acido cloroplatinico; sui cloroplatinati pirrodiazolici ha un'altra azione, convertendoli, come succede pel cloroplatinato di piridina, in una polvere gialla insolubile, che differisce dal cloroplatinato normale da cui deriva, per due molecole di acido cloridrico in meno.

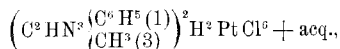
* Ho constatato che per trasformare completamente il cloroplatinato dell'(1)fenil(3)metil-pirro diazolo $\left(\text{C}^2 \text{HN}^3 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}^5 \text{H}^5 (1) \\ \text{CH}^3 (3) \end{smallmatrix} \right\} \right)^2, \text{H}^2 \text{Pt Cl}^6$, mediante l'eliminazione di 2HCl, nel composto $\left(\text{C}^2 \text{HN}^3 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}^5 \text{H}^5 (1) \\ \text{CH}^3 (3) \end{smallmatrix} \right\} \right)^2 \text{Pt Cl}^4$, è necessaria l'azione dell'acqua bollente per circa 2 ore; mentre poi per il cloroplatinato del fenilpirrodiazolo, $\text{C}^2 \text{H}^2 \text{N}^2, \text{C}^6 \text{H}^2)^2 \text{H}^2 \text{Pt Cl}^6$, la trasformazione nel composto $(\text{C}^2 \text{H}^2 \text{N}^2, \text{C}^6 \text{H}^2)^2 \text{Pt Cl}^4$ avviene in pochi istanti e anche coll'acqua fredda.

* Siccome Anderson, per convertire il cloroplatinato di piridina $(\text{C}^5 \text{H}^5 \text{N})^2, \text{H}^2 \text{Pt Cl}^6$ nel composto con due molecole di acido cloridrico in meno, dovè riscaldarlo nell'acqua bollente per circa 30 ore; così dopo le mie ricerche si può ritenere, che sebbene le due basi pirrodiazoliche rassomiglino moltissimo per il comportamento dei loro cloroplatinati alla piridina, hanno però un carattere di minor basicità.

* I due cloroplatinati fenil-metil-pirro diazolico e fenil-pirro diazolico si comportano anche come i cloroplatinati pirazolici, perchè possono perdere quattro molecole di acido cloridrico quando sono riscaldati da 150° a 220°.

* Per questi caratteri i cloroplatinati pirrodiazolici, da un lato hanno le proprietà di quelli piridici, perchè eliminano due molecole di HCl per azione dell'acqua bollente; e dall'altro le proprietà di quelli pirazolici, perchè riscaldati al di là di 200° perdono quattro molecole di HCl.

* *Il cloroplatinato dell'(1)fenil(3)metil-pirro diazolo,*



cristallizza come il cloroplatinato dell'(1)fenil(3)metil-pirazolo con due o con tre molecole di acqua; a seconda che si cristallizzi dall'acido cloridrico solo, o dall'acido cloridrico contenente acido cloroplatinico.

* Con due molecole di acqua di cristallizzazione, ha la forma di grossi prismi di color rosso-arancio; con tre molecole di acqua, quella di prismi aciculari di un color arancio.

* Tanto l'una come l'altra varietà di cristalli, a 100° perdono completamente l'acqua di cristallizzazione.

* Se si riscalda il cloroplatinato (già disecato a 100°) da 150° a 205°, elimina quattro molecole di acido cloridrico.

* Questa eliminazione potrebbe dirsi che succeda in due fasi: le prime due molecole di acido cloridrico si perdono da 150° a 180°, e le altre due da 180° a 205°. Però dopo la perdita delle due prime molecole non si verifica una fermata in modo che possa permettere di arrestare l'eliminazione dell'acido cloridrico a due molecole.

* Man mano, che perde dell'acido cloridrico, il colore del cloroplatinato da rosso-arancio passa al giallo-arancio, e infine verso i 200°, quando la massa si è fusa e rigonfiata, diviene bianco-sporco.

* Grammi 0,1956 di cloroplatinato (cristallizzato dall'acido cloridrico contenente cloruro platinico) a 100°, perdono grammi 0,0131 di H²O.

	calcolato per	
	(C ⁶ H ⁵ N ²) ² H ² PtCl ² +3H ² O	trovato
3H ² O	6,89	6,69

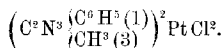
* Grammi 0,4377 di cloroplatinato (cristallizzato dall'acido cloridrico diluito con egual volume di acqua) a 100° perdono grammi 0,0210 di H²O, e riscaldando poi sino a 205°, la perdita è di grammi 0,1035, fra l'acqua già eliminatasi a 100° e l'acido cloridrico perduto in seguito

	calcolato per	
	(C ⁶ H ⁵ N ²) ² H ² PtCl ² , 2H ² O	trovato
2H ² O	4,72	4,80
2H ² O + 4HCl	23,84	23,65

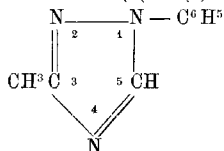
* Grammi 0,2978 del residuo, ottenuto per riscaldamento del cloroplatinato normale sino a 205°, danno grammi 0,1517 di cloruro d'argento

	calcolato per	
	(C ⁶ H ⁵ N ²) ² PtCl ²	trovato
Cl	12,22	12,60

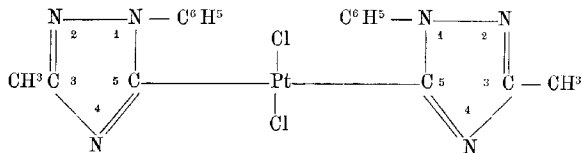
* Per questi dati analitici si deduce, che il composto derivante dal cloroplatinato dell'(1)fenil(3)metil-pirro diazolo, per eliminazione di quattro molecole di acido cloridrico, può rappresentarsi colla seguente formola:



* Non esistendo nel nucleo dell'(1)fenil(3)metil-pirro diazolo



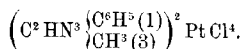
che il solo idrogeno del carbonio N. 5, atto ad eliminarsi sotto forma di acido cloridrico, si può ammettere che il platino si saldi ai due nuclei pirrodiazolici nella posizione 5, e perciò il cloruro platinico (1)fenil(3)metil-pirro diazolo deve avere probabilmente questa formola di costituzione.



* Il cloroplatinato normale dell'(1)fenil(3)metil-pirro diazolo, si discioglie in parte nell'acqua calda ed in parte si trasforma nel composto platinico

contenente due molecole di acido cloridrico in meno, che si separa allo stato di precipitato giallo. Aggiungendo poi molt'acqua e facendo bollire per un paio di ore, si arriva a convertire completamente il cloroplatinato normale nella polvere gialla, e il liquido, da colorato in rosso-arancio, diviene incolore.

* I dati analitici del composto platinico giallo così ottenuto, corrispondono per la formola



I Grammi 0,3623 di sostanza danno gr. 0,1077 di platino.

II Grammi 0,2753 di sostanza (calcinati con carbonato sodico) danno grammi 0,2494.

III Grammi 0,2563 di sostanza (calcinati con carbonato sodico e nitrato di potassio) danno grammi 0,2230 di cloruro d'argento.

	calcolato per (C ² H ² N ³) ² PtCl ⁴	trovato		
		I	II	III
Pt	29,70	29,73	—	—
Cl	21,70	—	22,41	21,60

* Il cloroplatinato dell'(1)fenilpirrodiazolo (C²H²N³. C⁶H³)²H²PtCl⁶ + acq., cristallizza, dall'acido cloridrico concentrato, con 2 molecole di acqua in prismi aciculari di color rosso-arancio; può cristallizzare con tre molecole quando l'acido cloridrico contiene una certa quantità di cloruro platinico libero.

* Riscaldato a 100° perde l'acqua di cristallizzazione, e poi da 150° a 180° elimina due molecole di acido cloridrico trasformandosi in una polvere gialla. Da 180° a 190°, il suo peso rimane costante; e solo fra 200°-215° perde altre due molecole di acido cloridrico, e a questa temperatura si rammolisce, assumendo un color biancastro. Però una parte della sostanza subisce già verso i 200° gradi, una profonda decomposizione, poichè la perdita in peso è superiore a quella calcolata per due molecole di acqua, e quattro di acido cloridrico.

* Quello che si può dedurre con certezza dai dati analitici, è questo: che il cloroplatinato perde nettamente, fra 150° e 180°, due molecole di acido cloridrico, per trasformarsi nel composto (C²H²N³. C⁶H³)²PtCl⁴ identico a quello che vedremo ottenersi per azione dell'acqua bollente, e le altre due molecole di acido cloridrico le elimina ad una temperatura più elevata trasformandosi probabilmente nel composto (C²HN³. C⁶H³)²PtCl² che non fu potuto analizzare per le ragioni esposte sopra.

* Quanto si è detto si desume dai seguenti dati analitici:

* Grammi 0,3117 di cloroplatinato (cristallizzato dall'acido cloridrico contenente acido cloroplatinico) perdono a 100° grammi 0,0247 di acqua.

3H ² O	calcolato per (C ² H ² N ³) ² . H ² PtCl ⁶ + 3H ² O	
	trovato	trovato
	7,16	7,92

« Grammi 0,3190 di cloroplatinato (cristallizzato dall'acido cloridrico concentrato) hanno perduto a 100°, gr. 0,0165 di acqua, e sino a 180° gr. 0,0470 fra l'acqua già perduta a 100° e l'acido cloridrico eliminatosi in seguito, e riscaldato sino a 215° la perdita totale ascende a gr. 0,0930.

	calcolato per (C ⁸ H ⁷ N ³) ₂ H ² PtCl ⁶ +2H ² O	trovato
2H ² O	4,90	5,17
2H ² O+2HCl	14,82	14,73
2H ² O+4HCl	24,75	29,15

« Il cloroplatinato normale dell'(1)fenilpirrodiazolo a contatto dell'acqua fredda e rapidamente per azione dell'acqua bollente si trasforma, come ho già detto, in una polvere gialla insolubile, la di cui composizione dedotta dai seguenti risultati analitici, è rappresentata dalla formola: (C⁸H⁷N³)₂PtCl⁴.

« Grammi 0,2004 del suddetto composto platinico giallo, danno gr. 0,0620 di platino.

« Grammi 0,2395 di composto platinico giallo (calcinato con carbonato sodico e nitrato potassico), danno grammi 0,2170 di cloruro d'argento.

	calcolato per (C ⁸ H ⁷ N ³) ₂ PtCl ⁴	trovato
Pt	31,01	30,94
Cl	22,67	22,42

« Fra breve pubblicherò i risultati delle mie ricerche, sul cloroplatinato dell'(1)fenil (2-3) di-metil-pirrodiazolone, che spero mi daranno fatti per potere discutere sulla costituzione di questi speciali composti platino-pirrodiazolonici e pirrodiazolici ».

40744





