

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCIX.
1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

Anche questo annerimento viene determinato soltanto dalle radiazioni più refrangibili. Esponendo alla luce filtrata una soluzione di 0,5 gr. di o-nitrobenzaldeide in 10 cc. d'acido solforico concentrato (l'esposizione durò dal 7 al 21 aprile); soltanto il tubo esposto alla luce azzurro-violetta venne modificato, avendo il liquido assunto un intenso colore nero verdastro. La soluzione esposta alla luce rossa rimase completamente inalterata.

Chimica. — *Contributo allo studio dell'iridio e dei suoi composti.* Nota di A. MIOLATI e di C. GIALDINI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Lo studio dei nitriti complessi formati dai metalli del gruppo del platino è importante sotto diversi aspetti. Dopo le interessanti ricerche del Joly e del Leidié⁽¹⁾ e quelle più recenti del Leidié solo⁽²⁾ intorno alla separazione dei metalli contenuti nei minerali platiniferi, per mezzo appunto dei nitriti complessi, tali combinazioni hanno acquistato una peculiare importanza tanto dal punto di vista analitico quanto dall'industriale. È perciò di grande utilità lo studiare accuratamente e con maggior estensione, di quello che non fecero gli antichi sperimentatori, questi nitriti complessi e le relazioni che li uniscono alle altre combinazioni dei corrispondenti metalli ed in modo particolare alle più importanti fra esse, vale a dire ai sali alogeno-complessi. Interessa perciò ricercare se le relazioni che permettono di passare dai nitriti ai sali alogeno-complessi, siano reazioni progressive e se diano luogo alla formazione di un'intera serie di composti intermedi contenenti l'alogeno ed il residuo nitroso.

Ed ecco che i nitriti complessi si mostrano interessanti anche da un altro lato, dal teorico, quali membri di diverse serie di composti analoghi. E qui basta ricordare i pregevoli lavori di M. Vèzes intorno alle combinazioni azotate del platino⁽³⁾ nei quali sono descritti numerosi composti, che collegano per graduale modificazione il platonitrito potassico $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{K}_2$ cogli alogenoplatiniti PtCl_4K_2 , PtBr_4K_2 , PtJ_4K_2 e cogli alogenoplatinati.

Non è necessario poi d'insistere sull'importanza che queste serie di composti possono acquistare specialmente per la chimica cristallografica, quando si ponga mente alle belle ricerche del Groth intorno ai corpi morfotropici.

Lo studio accurato dei nitriti complessi può recare eziandio notevole aiuto allo studio della questione delle forme di combinazione e dei tipi salini dei metalli platiniferi. Infatti, mentre che pel palladio e pel platino si

(1) Comptes rend. 112, 1259.

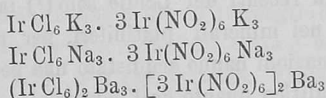
(2) Comptes rend. 131, 888.

(3) Ann. de chim. et phys. (6) 29, 145 (1893).

conoscono molti nitriti, tanto della serie bivalente, quanto di quella tetravalente $[\text{Me}(\text{NO}_2)_n \text{Alg}_{4-n}] \text{K}_2$ e $[\text{Me}(\text{NO}_2)_n \text{Alg}_{6-n}] \text{K}_2$, pel rutenio invece si conosce soltanto il sesquirutenito potassico $\text{Ru}(\text{NO}_2)_5 \text{K}_2$, che è di tipo differente da quello del rodio $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6 \text{K}_3$ e dell'iridio $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6 \text{K}_3$.

Sebbene questi tre ultimi metalli, possano assumere stati d'ossidazione differenti, possano essere cioè bi-, tri-, o tetravalenti, pure i pochi nitriti complessi che si conoscono sono tutti derivati dalla forma trivalente, sebbene vi sia pel rutenio, differenza nel tipo di sale doppio.

Le scarse notizie intorno ai nitriti complessi dell'iridio, che si avevano fino a poco tempo fa, le dovevamo al Lang ed al Gibbs, i cui lavori però contengono molti punti oscuri e molti dati indeterminati. Essi hanno dapprima descritto composti assai complessi che ritennero quali combinazioni di nitriti doppi con una certa proporzione dei corrispondenti sesquicloruri doppi d'iridio. Le combinazioni descritte sono le seguenti:

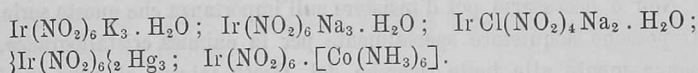


ed è detto che si ottengono con un metodo generale, facendo cioè reagire una soluzione di un nitrito sulla soluzione calda del cloroiridato corrispondente.

Sono polveri biancastre, cristalline, quasi insolubili nell'acqua fredda e pochissimo nell'acqua bollente, specialmente poi in presenza di nitriti alcalini.

Ma da quanto noi abbiamo potuto verificare nelle nostre esperienze, le formole loro attribuite non sono da ritenersi esatte.

In una corrispondenza datata da Cambridge il 10 febbraio 1871 ⁽¹⁾, il Wolcott Gibbs ha fatto conoscere le formole e le principali proprietà di una serie di nitriti doppi d'iridio. La sua comunicazione però è di poche linee e i dati scarsissimi non furono più da lui completati da allora in poi. Le combinazioni citate sono le seguenti:



Il Gibbs dice di averle ottenute facendo reagire su di una soluzione di sesquicloruro d'iridio idrato o di un clorosesquiidrito, il nitrito corrispondente alla combinazione cercata, ma non dice esattamente le modalità della reazione, nè quali siano i fenomeni secondari che si osservano.

⁽¹⁾ Berichte deutsch. chem. Gesell. 4, 280.

Dal fin qui detto è chiaro che le nostre cognizioni sui nitriti complessi dell'iridio erano poche, poco determinate e poco attendibili.

All'inizio delle nostre ricerche tentammo di preparare i nitriti complessi già ottenuti dal Gibbs e dal Lang per conoscerli *de visu*, controllarne e darne esattamente la composizione e descriverne le proprietà. Ma per quanto sembrasse facile questo compito, pure non ci fu possibile di venirne a capo in modo soddisfacente, tanto che ci è sembrato più opportuno di abbandonare completamente la via battuta dagli altri e di seguirne una propria.

Prima di passare però alla relazione delle nostre esperienze ⁽¹⁾, dobbiamo ricordare che in uno degli ultimi numeri dei *Comptes rendus* ⁽²⁾ è apparsa una nota del Leidié, sui nitriti doppî d'iridio; nota, che ci induce per l'appunto a pubblicare quella parte delle nostre ricerche, che può ritenersi ultimata.

Il Leidié ha, come abbiamo fatto anche noi, ripetute le esperienze del Gibbs, sull'azione dei nitriti alcalini sui cloruri doppi dell'iridio, ed è giunto anch'esso ai nostri medesimi risultati. Facendo agire il nitrito potassico tanto sul cloroiridiato, quanto sul clorosesquiritidato, non si ottiene il composto $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6 \text{K}_3$, ma bensì una polvere minutissima cristallina che non ha però sempre il medesimo colore, ma che talvolta è gialliccia, tal altra carnicina o di un leggerissimo grigio azzurrognolo o perfettamente bianca. È solubile nell'acido cloridrico diluito, dando una soluzione incolore, che acquista però per prolungata ebullizione un colore rosso-bruno e contiene allora cloro-iridiato. È anche solubile in una grandissima quantità di acqua bollente dalla quale si deposita bianca. Questa sostanza, dalle proprietà che mostra, sembrerebbe essere identica a quella ottenuta dal Lang e dianzi citata. Lo studio che il Leidié ne ha fatto, lo conduce a ritenere che essa sia una specie di lacca, poichè, secondo questo autore, riprendendola parecchie volte di seguito coll'acqua bollente, perderebbe ogni volta una certà quantità di cloruro potassico. Il Leidié non ha ottenuto mai campioni contenenti meno del cinque per cento di cloruro potassico.

Le analisi da noi fatte su diversi campioni di questa sostanza e provenienti da diverse preparazioni, ci hanno condotto invece a numeri, che non confermano la formola data dal Lang: $\text{Ir}_4(\text{NO}_2)_{18} \text{Cl}_6 \text{K}_{12}$, ma che sono tra loro abbastanza concordanti e che si avvicinano molto alla formola $\text{IrCl}_3(\text{NO}_2)_3 \text{K}_3$.

Data la discordanza tra le nostre osservazioni e quelle del Leidié, crediamo opportuno di non dare ora i risultati numerici delle nostre esperienze,

⁽¹⁾ Le ricerche più sotto riferite, nonchè altre non ancora completate, formavano argomento della tesi di laurea, presentata da uno di noi nel dicembre 1901 alla Facoltà di scienze dell'Università di Roma.

⁽²⁾ 30 juin 1902, 134, pag. 1582.

ma di vedere se le nostre ulteriori ricerche confermeranno o meno la formula suddetta.

Nella Nota del Leidié è detto anche, che le acque madri, della sostanza sopra accennata, contengono cloronitriti complessi, dei quali ne venne ottenuto uno avente la formula $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_4 \cdot 6\text{KCl}$ corrispondente a $2\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2\text{K}_3$. Ora noi avevamo già preparato questo composto, direttamente e per altra via, e ne avevamo già fatto uno studio dettagliato, che qui sotto riferiamo.

Prima però di farlo ci siano permesse due parole sul materiale usato. La maggior parte dell'iridio adoperato fu acquistato dalla nota ditta *C. W. Heraeus* di Hanau, che guarentiva per il prodotto almeno un titolo del 99,8 per cento. Infatti l'iridio fornito trattato con acqua regia non veniva quasi intaccato, anche se riscaldato a bagno d'acqua.

Un'altra porzione d'iridio, fu da noi ottenuto da residui, che contenevano principalmente platino, seguendo il metodo classico del Saint-Claire Deville e di Debray.

Azione dell'anidride nitrosa sul cloroiridiato ammonico.

Sali dell'acido dinitritotetracloro sesquiiridoso.



Se in una sospensione di cloroiridiato ammonico, si fa passare a caldo una corrente di anidride nitrosa, il cloroiridiato si scioglie in breve tempo completamente formando una soluzione rosso-scura.

Continuando l'azione dell'anidride nitrosa e mantenendo la soluzione quasi alla temperatura d'ebullizione, si osserva un continuo sviluppo di bollicine gassose, mentre che la soluzione si fa sempre più chiara. L'azione è finita quando il liquido ha assunto un color giallo d'oro. Si concentra a bagno maria a dolce calore e si aggiunge al liquido concentrato una soluzione di cloruro potassico, presso a poco nel rapporto di tre molecole di cloruro per una di cloroiridiato ammonico impiegato.

Dalla soluzione concentrata si separano cristalli giallo-oro, che, tolti dalle acque madri, si fanno ricristallizzare da pochissima acqua onde separarli da piccolissime quantità di una polvere cristallina rossa che è ad essi commista ed è molto più difficilmente solubile nell'acqua.

Sulla natura di questa polvere rossa non possiamo ancora dire nulla di preciso; probabilmente è un prodotto intermedio perchè si ottiene in maggior quantità quando l'azione dell'anidride nitrosa non fu sufficientemente prolungata.

I cristalli gialli sono solubilissimi nell'acqua. La soluzione posta a bollire con nitrito potassico dà il composto bianco polverulento quasi insolubile di cui sopra abbiamo parlato, $[\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2\text{K}_3]$ (?) mentre che con acido cloridrico dà cloroiridiato.

L'analisi fu fatta nel modo seguente: per la determinazione dell'iridio e del potassio la sostanza pesata era posta in una capsula di porcellana e ripetutamente evaporata a bagno maria con acido cloridrico fino ad ottenere il cloroiridiato. Il residuo era quindi portato in un crogiuolo di platino e calcinato in corrente d'idrogeno fino a peso costante. Si aveva così il peso dell'iridio e del potassio allo stato di cloruro. Si può raggiungere lo stesso scopo riscaldando la sostanza da analizzare con cloruro ammonico, aggiunto in piccole quantità ed a parecchie riprese. Avuto il residuo, si esportava il cloruro alcalino per lisciviazione ripetuta e l'iridio che rimaneva era di nuovo calcinato in corrente d'idrogeno e pesato. La calcinazione dell'iridio in corrente d'idrogeno è assolutamente necessaria, poichè calcinandolo all'aria aumenta del 4 al 5 per cento in peso. Come controllo, dopo di aver fatta la lisciviazione del residuo d'iridio e di cloruro potassico, fu talvolta determinato il cloro unito al potassio.

Per la determinazione del cloro nel sale primitivo si disgregò con carbonato sodico-potassico, determinando poi il cloro nel residuo della calcinazione come d'ordinario.

Per la determinazione del gruppo NO_2 la sostanza, mescolata con polvere di rame e polvere d'alluminio, fu posta in una navicella di porcellana e questa messa in un tubo ordinario da combustione che conteneva per un breve tratto ossido di rame e numerose spirali di rame ridotto.

Scacciata dal tubo l'aria per mezzo dell'anidride carbonica, svolta dal carbonato di manganese, si precedette alla decomposizione della sostanza come nelle ordinarie determinazioni d'azoto nelle sostanze organiche.

I risultati analitici ottenuti pel sale di potassio sono i seguenti:

- 0,3809 gr. di sostanza diedero 0,1343 gr. d'iridio.
 0,2149 gr. di sostanza calcinati debolmente fino a peso costante, avendo cura d'aggiungere di tanto in tanto un po' di cloruro ammonico, diedero 0,0764 gr. d'iridio e 0,0879 gr. di cloruro potassico, il cui peso fu controllato per mezzo della determinazione del cloro contenuto.
 0,4192 gr. di sostanza decomposti con carbonato sodico-potassico diedero poi, con gli opportuni trattamenti, 0,4397 gr. di cloruro d'argento.
 0,5180 gr. di sostanza trattati come sopra diedero 0,5492 gr. di cloruro d'argento.
 0,3622 gr. di sostanza diedero 17,1 cc. di azoto misurati a 758 mm. ed a 26° e corrispondenti a 0,06234 gr. di NO_2 .

Esprimendo questi risultati in centesimi si ha:

	trovato					calcolato per $\text{Ir Cl}_4 (\text{NO}_2)_2 \text{K}_3$
	I	II	III	IV	V	
Ir	35,26	35,55	—	—	—	35,46
K	—	21,47	—	—	—	21,58
Cl	—	—	25,92	26,21	—	26,05
NO_2	—	—	—	—	17,2	16,92

Sale di Cesio $\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2\text{Cs}_3$.

Si ottiene questo sale per doppia decomposizione tra il sale di potassio e il cloruro di cesio. Mescolando le soluzioni concentrate e fredde dei due detti corpi, si forma una polvere cristallina giallo-chiara, pochissimo solubile nell'acqua fredda colla quale fu lavata.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

0,1568 gr. di sostanza calcinati con precauzione in presenza di cloruro ammonico, quindi calcinati in corrente d'idrogeno e asportato in seguito per lisciviazione il cloruro di cesio, calcinato nuovamente in corrente d'idrogeno, diedero 0,1327 gr. di residuo costituito da cloruro di cesio e iridio, quest'ultimo era 0,0367 gr. d'iridio.

Ossia su 100 parti:

	trovato	calcolato
$\text{Ir} + 3\text{CsCl}$	84,57	84,56
Ir	23,41	23,37

Sale d'argento $\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2\text{Ag}_3$.

Il sale potassico sciolto in pochissima acqua, fu trattato con una soluzione di nitrato d'argento.

Il precipitato che si ottiene è quasi bianco con una leggera tinta giallognola, è del tutto, o quasi, insolubile nell'acqua e pare che anche coll'acido nitrico diluito non si alteri.

L'analisi di questo sale fu fatta calcinando una quantità pesata di esso in una corrente d'idrogeno puro, in modo da far gorgogliare i gas che si svolgevano in una soluzione d'idrato potassico esente di cloro. Nel liquido contenuto nei tubi ad U uniti alla canna di vetro in cui si fece l'operazione fu determinato il cloro; il residuo rimasto nella navicella dopo essere stato pesato fu fatto bollire con acido nitrico diluito per sciogliere tutto l'argento metallico. L'iridio rimasto fu pesato previa calcinazione in corrente d'idrogeno.

0,4170 gr. di sostanza diedero 0,3174 gr. di cloruro di argento corrispondenti a 0,07848 gr. di cloro e 0,2878 gr. di residuo che conteneva 0,1069 gr. d'iridio e 0,1803 gr. d'argento.

Ossia in cento parti:

	trovato	calcolato
Cl	18,82	18,89
Ir	25,63	25,72
Ag	43,24	43,13

Sale di Tallio $\text{IrCl}_4(\text{NO}_2)_2\text{Tl}_3$.

Anche questo sale si ottiene per doppia decomposizione tra il sale di potassio e l'acetato o nitrato talloso.

Il sale talloso formatosi precipita essendo insolubile nell'acqua e si presenta sotto forma di una polvere giallo-chiara.

Per separare l'iridio dal tallio, abbiamo adoperato il metodo usato ripetutamente da uno di noi per la separazione del platino dal tallio. Si scaldò cioè la sostanza, posta in una navicella di porcellana e questa in una canna di vetro infusibile, prima in una corrente di solo acido cloridrico secco e poi in una corrente d'idrogeno e acido cloridrico, finalmente in una corrente di solo idrogeno. Il cloruro talloso è in queste condizioni facilmente volatile e si raccoglie nei tubi ad U uniti alla canna nella quale trovansi la navicella. Dai tubi ad U, nonchè dall'estremità della canna, si toglie il cloruro talloso in parte meccanicamente, in parte con acqua regia; portato che sia tutto il tallio in un vaso da precipitare, si tratta dapprima con bisolfito sodico, si neutralizza poi con ammoniaca e si precipita con ioduro potassico. Il precipitato si filtra su di un crogiuolo di Gooch, si lava prima con acqua contenente ioduro potassico, poi con acqua alcoolica-ammoniacale, e seccato a 100°, si pesa. Nella navicella rimane l'iridio metallico che è bianco argentino, se l'operazione è stata ben condotta.

I risultati analitici ottenuti furono i seguenti:

0,3741 gr. di sostanza trattati come sopra dettero 0,0709 gr. d'iridio e 0,3548 gr. di ioduro talloso.

0,2291 gr. di sostanza scaldati in crogiuolo di porcellana, prima ripetutamente con cloruro ammonico onde scacciare il tallio (fintanto che la fiamma Bunsen non venne più colorata in verde), poi in corrente d'idrogeno, dettero 0,0420 gr. di residuo.

0,9641 gr. di sostanza calcinati con carbonato sodico-potassico, dettero 0,5384 gr. di cloruro d'argento corrispondenti a 0,13313 gr. di cloro.

Riferendo questi risultati a 100 parti di sostanza si ha:

	trovato			calcolato
	I	II	III	
Ir	18,95	18,34	—	18,57
Tl	58,47	—	—	58,93
Cl	—	—	13,81	13,64

Sale di mercurio $\{Ir Cl_4 (NO_2)_2\}_2 Hg_3$.

Trattando il sale di potassio con una soluzione di nitrato mercurico il meno acida che sia possibile, si ottiene un lievissimo precipitato. Questo aumenta però se si neutralizza quasi del tutto, ma con grande precauzione, l'acidità della soluzione con qualche goccia di carbonato potassico sciolto in acqua. Il precipitato che si ottiene è di un bel giallo chiaro ed è completamente o quasi, insolubile nell'acqua colla quale viene lavato.

Fu fatta una determinazione d'iridio calcinando la sostanza prima all'aria, poi, come al solito, in corrente d'idrogeno.

I risultati analitici sono i seguenti:

0,1624 gr. di sostanza dettero 0,0434 gr. d'iridio. Ora riferendoci a cento parti di sostanza si ha:

trovato	calcolato
Ir 26,72	26,5

Sale di piombo $\text{Ir Cl}_4 (\text{NO}_2)_2 \cdot 2 \text{ Pb}_3 + 2 \text{ Pb} (\text{OH})_2$.

Il sale potassico $\text{Ir Cl}_4 (\text{NO}_2)_2 \text{ K}_3$ trattato con acetato di piombo leggermente acido per acido acetico non dà a freddo alcun precipitato, soltanto il liquido dopo un certo tempo si intorbidava. Se si riscalda però la mescolanza delle due soluzioni a bagno maria per qualche tempo si ottiene un precipitato pesante giallo-arancio. Questo precipitato venne lavato ripetutamente con acqua leggermente acidulata con acido acetico, poi con acqua alcoolica.

Dal modo seguito per la preparazione si può arguire che questo composto sia un sale basico, ciò che sarebbe confermato dalla seguente determinazione:

0,2504 gr. di sostanza furono evaporati ripetutamente con acido solforico in capsula di platino a moderato calore e si ebbe 0,2432 gr. di residuo. Questo fu trattato molte volte a caldo con acetato ammonico in soluzione concentrata allo scopo di asportare il solfato di piombo formatosi. Dopo completa estrazione, il residuo venne calcinato in corrente d'idrogeno e si ottenne 0,0492 gr. d'iridio.

Referendo i risultati a 100 parti di sostanza si ha:

trovato		calcolato per
		$\text{IrCl}_4 (\text{NO}_2)_2 \cdot 2 \text{ Pb}_3 + 2 \text{ Pb} (\text{OH})_2$
Ir + Pb SO ₄	97,12 p. Ct.	97,19
Ir	19,64	19,75

Sebbene i risultati analitici s'accordino molto bene colla formula qui sopra scritta, pure noi diamo questa con qualche riserva non essendo a nostro credere sufficiente una sola determinazione per stabilire la formula di un composto.

Le ricerche sopra riferite hanno dimostrato in modo sicuro l'esistenza di un acido complesso avente per formula $\text{IrCl}_4 (\text{NO}_2)_2 \text{ H}_3$. Tale acido è stato ottenuto secondo una reazione affatto nuova; ora è possibile che questa reazione, estesa ai sali complessi di altri metalli del gruppo platino, possa portarci a qualche altro risultato interessante.