

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica. — *Sulla costituzione degli stannati* (1). Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In prosecuzione di una nostra Memoria precedente (2) esponiamo in questa Nota la parte sperimentale da noi eseguita relativamente alla costituzione degli stannati.

Prendiamo anzitutto in considerazione gli stannati di sodio e di potassio, cui oggi si attribuisce universalmente la formola $\text{SnO}^3\text{X}'_2, 3\text{H}^2\text{O}$, ed intorno ai quali esistono numerose Memorie riferentisi più che altro ai metodi di preparazione, essendo, come è noto, lo stannato di sodio (Präparirsalz) largamente adoperato nella industria tintoria. Basterà perciò citare i lavori di Moberg (3), di Frémy (4), di Marignac (5), di Ordway (6), e di Ditte (7). Sono tutti concordi questi chimici nello attribuire ai due stannati la formola $\text{SnO}^3\text{X}'_2, 3\text{H}^2\text{O}$, tranne Frémy (loc. cit.) che ha loro assegnato la formola $\text{SnO}^3\text{X}'_2, 4\text{H}^2\text{O}$, stabilendo però, nelle analisi da lui eseguite, la percentuale dell'acqua soltanto per differenza.

I modi di preparazione dei due stannati alcalini, lasciando in disparte quelli industriali, sono vari. Possono ottenersi agendo con un eccesso di idrato alcalino su una soluzione di cloruro stannico (Frémy), sia facendo agire l'idrato stannoso in soluzione concentrata e bollente di idrato potassico (Ditte), sia fondendo l'acido metastannico con un eccesso di idrato alcalino (Frémy, Marignac).

È questo ultimo metodo, perfezionato da Marignac sulle orme delle indicazioni di Frémy, e certamente il più conveniente e preferibile agli altri per il maggior rendimento, che noi abbiam seguito per la preparazione dei due sali alcalini.

Per purificare gli stannati di sodio e di potassio, dopo averli raccolti e ben spremuti alla pompa, si agitavano rapidamente e per un paio di volte, con poca acqua fredda, e si lavavano quindi con alcool etilico (nel quale sono insolubili) fino a scomparsa completa della reazione alcalina. I due stannati così ottenuti e purificati furon seccati prima su cloruro di calcio, poi in istufa a 100°, ove, lungamente mantenuti, non perdono nulla del proprio

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

(2) Questi Rendiconti, pag. 307.

(3) Berzelius Jahresberichte, 22, 142.

(4) Ann. de chimie et phys. [3] 12, 460; 23, 385.

(5) Ann. min. (5) 15, 278; Oeuvres complètes, I, 591.

(6) Jahresberichte, 1865, 240.

(7) Ann. de chimie et phys. [5] 27, 145.

peso. Le analisi che qui sotto riportiamo furono infatti da noi eseguite sui sali seccati a 100°, e confermano per questi sali la formola $\text{SnO}^3\text{X}^2, 3\text{H}^2\text{O}$. Per analizzarli si calcinavano gli stannati in presenza di acido solforico. Si otteneva così un residuo di biossido di stagno e di solfato alcalino, i quali venivano separati con acqua calda, pesando il solfato asportato ed il biossido rimasto indisciolto.

Intorno alla determinazione dell'acqua da dedursi dalla perdita di peso per arroventamento del sale, ci soffermeremo più sotto estesamente.

Riferiamo frattanto i risultati analitici ottenuti:

Sale di sodio $\text{SnO}^3\text{Na}^2, 3\text{H}^2\text{O}$

I	Sost. gr.	0,4128	→	gram.	0,2318	SnO^2	→	gram.	0,1618	SO^4Na^2
II	"	0,4731	→	"	0,2648	"	→	"	0,1845	"
III	"	0,9439	→	"	0,1896	H^2O				
IV	"	1,2337	→	"	0,2542	"				

Riferendosi a 100 p. di sostanza si ha:

	Trovato				Trovato da Marignac	Calcolato
	I	II	III	IV		per $\text{SnO}^3\text{Na}^2, 3\text{H}^2\text{O}$
Sn	44.18	44.03	—	—	43.93	44.44
Na	17.60	17.51	—	—	17.04	17.29
H^2O	—	—	20.09	20.06	20.51	20.27

Sale di potassio $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$

I	Sost. gr.	0,4746	→	gram.	0,2366	SnO^2	→	gram.	0,2774	SO^4K^2
II	"	0,4428	→	"	0,2210	"	→	"	0,2590	"

Riferendosi a 100 p. di sostanza, si ha:

	Trovato				Trovato da Marignac	Calcolato
	I	II				per $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$
Sn	39.22	39.27			39.98	39.65
K	26.24	26.26			26.27	26.20
H^2O	—	—			—	18.09

È d'uopo ora, come si è detto, fermarci sull'azione che il calore esercita sopra questi due stannati alcalini, perchè è appunto da questa azione che noi deduciamo una prima prova che le tre molecole di acqua degli stannati non possono riguardarsi come acqua di cristallizzazione.

I. Alla temperatura di 100° i due stannati di sodio e di potassio, che pure contengono tre molecole di acqua, non perdono nulla del proprio

peso, nè alterano affatto il loro aspetto cristallino, nè la loro solubilità in acqua.

Lo stannato di sodio $\text{SnO}^3\text{Na}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ comincia a perdere acqua soltanto alla temperatura di 140° ($0,94\%$). Occorre un forte arroventamento per raggiungere la costanza di peso, nel quale caso il sale, come vedesi dalle analisi su riportate, abbandona quantitativamente le sue tre molecole di acqua. Lo stannato così arroventato acquista l'aspetto di una polvere bianca, opaca, la quale non contiene idrato sodico (l'alcool non assume reazione alcalina), nè tracce sensibili di carbonato. Trattando con acqua alla temperatura ordinaria questo sale residuo (SnO^3Na^2), non si avverte la minima elevazione di temperatura. A grande differenza però dal sale sodico idrato ($\text{SnO}^3\text{Na}^2, 3\text{H}^2\text{O}$), il sale calcinato non accenna menomamente a sciogliersi nell'acqua e, per quanto agitato, torna rapidamente a fondo del recipiente come polvere pesante. Se si eleva la temperatura, l'acqua provoca subito un'idrolisi ed il residuo si trasforma in acido stannico, idrolisi che del resto si manifesta notevolmente anche a temperatura ordinaria.

Lo stannato sodico $\text{SnO}^3\text{Na}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ allorchè ha perso per azione del calore tre molecole di acqua, si trasforma adunque in uno stannato (SnO^3Na^2) che non solo non si scioglie inalterato nell'acqua, e tanto meno ha quindi tendenza a riassumere le tre molecole di acqua per tornare al sale originario, ma viene con rapidità dall'acqua stessa decomposto, a grande differenza del sale idrato che si scioglie notevolmente nell'acqua, ove a temperatura ordinaria subisce un'idrolisi di grado molto minore.

Ma ancor più notevole è l'azione del calore sullo stannato di potassio $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$.

Già Frémy (loc. cit.) nella sua prima Memoria sugli stannati, sebbene non abbia dosato l'acqua direttamente nei sali di sodio e di potassio, si era accorto che lo stannato di potassio esposto alla temperatura del rosso, si disidrata solo in parte (egli giunse ad una perdita del 17%) e che, calcinato a lungo una parte della potassa diventava libera. Ad onta di tutto ciò Frémy ammise che lo stannato di potassio poteva ridursi anidro e che era soltanto questione di raggiungere per ciò temperature molto elevate.

Marignac (loc. cit.) asserisce che lo stannato di potassio « perde per calcinazione l'acqua senza fondere, ma la perdita di peso non rappresenta tutta l'acqua allontanata, perchè vi è sempre assorbimento di anidride carbonica, tanto è vero che il residuo fa sempre effervescenza con gli acidi e non si ridiscioglie che molto incompletamente ». A lato delle analisi da noi eseguite sugli stannati di sodio e di potassio, abbiamo riportato, come sopra vedesi, le percentuali trovate da Marignac, dalle quali emerge infatti che mentre egli è riuscito, come noi, a dosare l'acqua nel sale sodico, non riporta affatto la percentuale di acqua relativa al sale di potassio, in coincidenza con quello che anche a noi è occorso sperimentalmente.

Ditte (loc. cit.) ammette infine che lo stannato di potassio perde per azione del calore in prima fase due molecole di acqua, e che riscaldando più oltre si giunge a disidratare completamente il sale. Il sale anidro, secondo Ditte, tende inoltre a riassorbire con molta avidità l'umidità atmosferica e mescolato con piccola quantità di acqua vi si combina istantaneamente svolgendo calore. Anche nelle sue *Leçons sur les métaux* (II, 319) Ditte conferma che lo stannato di potassio può col calore ridursi anidro ed in tale stato è avidissimo di riassorbire l'acqua.

Trovansi adunque concordi Frémy, Marignac e Ditte nello ammettere che il sale $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ possa per forte calcinazione ridursi anidro. Le asserzioni di questi chimici sono in completo disaccordo con i risultati delle nostre prove sperimentali, risultati che per sommi capi così possono riassumersi.

Lo stannato di potassio $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ comincia a perdere acqua soltanto alla temperatura di 130° (1,4%; a 150° 1,97%). Arroventato per lungo tempo, in atmosfera d'aria esente di anidride carbonica, dette un massimo di perdita corrispondente al 14,50%, ben lungi quindi da 18,09%, calcolato per tre molecole di acqua.

Dopo la calcinazione esso perde completamente, come il sale sodico, l'aspetto lucente e si riduce ad una polvere bianca, opaca, pesante.

Anche soltanto riscaldato a 130° - 140° (temperatura minima a cui comincia a perdere acqua), accenna già notevolmente a decomporre in acido stannico e potassa (idrato e carbonato), vale a dire non possono col calore allontanarsi tracce di acqua dalla molecola dello stannato di potassio senza che questa si demolisca.

Calcinato fortemente, ma per breve tempo (10 minuti) lascia un residuo che contiene fortissima quantità d'idrato e carbonato di potassio. Trattato questo residuo con poca acqua è pur vero, come dice Ditte, che si ha una forte elevazione di temperatura, nel mentre resta indisciolto, come sostanza polverosa, il biossido di stagno parzialmente o totalmente scisso dallo stannato. Ma questa elevazione di temperatura provocata dall'acqua sul residuo, è da Ditte erroneamente attribuita allo stannato anidro, avidissimo, secondo tale Autore, di ricombinarsi con l'acqua. Essa è invece dovuta unicamente all'idrato di potassio, risultante dalla demolizione dello stannato. Tanto è vero che se si esaurisce prima tale residuo con alcool assoluto (il quale non asporta in tal caso tracce di stagno, ma unicamente l'idrato potassico) e si torna a seccare nuovamente (a 130°) non si ha poi con l'acqua alcuna elevazione di temperatura.

Se si calcina poi lo stannato fortemente e per lo spazio di più ore, il residuo contiene soltanto fortissime quantità di carbonati (l'alcool non assume più reazione alcalina). Trattando con poca acqua questo residuo non si nota alcuna elevazione di temperatura, venendosi così a confermare che la causa

di questa è unicamente da attribuirsi all'idrato di potassio, in questo ultimo caso completamente trasformato in carbonato dalla più lunga calcinazione all'aria. L'acqua non asporta da questo ultimo residuo tracce di stagno, il che dimostra che la scissione dello stannato per opera di una prolungata calcinazione è totale.

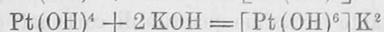
È importante notare che uno di noi ha trovato che anche il platinato potassico $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{K}^2$, qualora venga riscaldato sopra i 100° , perchè possa eliminare acqua, comincia subito a demolirsi, con liberazione di potassa, in modo del tutto analogo a quello che avviene per lo stannato di potassio.

L'insieme di tutti questi fatti sperimentali ora esposti per gli stannati di sodio e di potassio, parla in grande favore di un ufficio ben più notevole tenuto dalle tre molecole d'acqua nella costituzione dei due stannati, di quello che possa essere esercitato dall'acqua di cristallizzazione.

Proseguiamo oltre nella esposizione di altri fatti sperimentali sui quali si poggia la dimostrazione della costituzione degli stannati secondo la formula $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$.

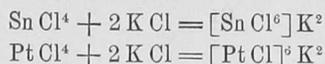
II. È noto che gli ossi-platinati alcalini $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$, e per essi consideriamo il sale potassico $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$, possono ottenersi bollendo l'acido cloroplatinico PtCl^6H^2 con forte eccesso d'idrato potassico. A somiglianza di ciò partendo dall'acido clorostannico SnCl^6H^2 , ed agendovi con eccesso d'idrato di potassio, si doveva giungere allo stannato $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$. L'operare però in soluzioni di acido clorostannico, per lo stato di scissione molecolare in cui questo vi si trova, equivaleva ad agire su soluzioni di cloruro stannico. Frémy (loc. cit.) ha infatti ottenuto lo stannato di potassio $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ per azione di un eccesso di idrato potassico sulle soluzioni di cloruro stannico. Noi abbiamo ripetuto questo metodo di preparazione e siamo giunti infatti ad ottenere, sebbene con pessimo rendimento, lo stannato di potassio $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, lo stesso che ottiene dalla fusione dell'acido metastannico con idrato potassico.

Può adunque ottenersi lo stannato di potassio $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{K}^2$ dalle soluzioni di cloruro stannico, come il platinato di potassio $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{K}^2$ può anche essere ottenuto dalle soluzioni di cloruro platinico. Per conveniente azione dell'idrato potassico sui due cloruri platinico e stannico, si precipitano in prima fase gli idrati, stannico $\text{Sn}(\text{OH})^4$ e platinico $\text{Pt}(\text{OH})^4$, i quali si sciolgono poi nell'eccesso di alcali, combinandosi a due molecole di idrato alcalino, per formare i relativi stannati e platinati complessi:

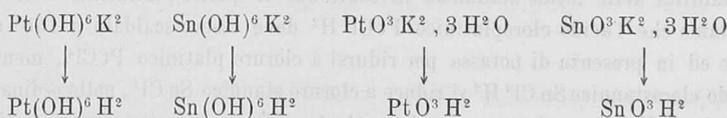


in modo perfettamente analogo a come i relativi cloruri stannico e platinico

si aggiungono a due molecole di cloruro di potassio per dare i relativi clorostannati e cloroplatinati:



III. A somiglianza di come dal platinato potassico $[\text{Pt}(\text{OH})_6] \text{K}_2$ può ottenersi per azione di un acido più forte il relativo acido $[\text{Pt}(\text{OH})_6] \text{H}_2$, doveva ottenersi dalla soluzione dello stannato potassico $[\text{Sn}(\text{OH})_6] \text{K}_2$ l'acido esa-ossistannico $[\text{Sn}(\text{OH})_6] \text{H}_2$. Alle formole del platinato e dello stannato di potassio $[\text{Pt}(\text{OH})_6] \text{K}_2$ ed $[\text{Sn}(\text{OH})_6] \text{K}_2$ equivalgono, come ben vedesi, anche le due formole $\text{PtO}_3 \text{K}_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ ed $\text{SnO}_3 \text{K}_2, 3 \text{H}_2\text{O}$. Se, come dovremo ammettere, le tre molecole d'acqua del platinato e dello stannato invece di essere di cristallizzazione fanno parte integrante della costituzione del sale, dovremo avere nell'un caso o nell'altro, due prodotti ben diversi allorchè provochiamo da questi sali, con un acido più energico, la precipitazione dei relativi acidi platinico e stannico, e precisamente:



vale a dire nel primo caso un biossido combinato a quattro molecole di acqua, nell'altro un biossido combinato ad una sola molecola di acqua.

Essendo stato dimostrato da uno di noi ⁽¹⁾ che dal platinato potassico, a mezzo di un acido, si ottiene sempre l'acido $\text{Pt}(\text{OH})_6 \text{H}_2$, rimaneva ad eseguire questa prova per lo stannato potassico.

A tal uopo abbiamo precipitato dalla soluzione di stannato di potassio l'acido stannico a mezzo di una limitata quantità di acido cloridrico diluito, raffreddando con ghiaccio. Si lavò con acqua fredda ripetutamente il precipitato gelatinoso, si raccolse su filtro e si lasciò seccare su carta, esposto all'aria. Dopo sei giorni di tale essiccamento la percentuale dell'acqua era divenuta costante e tale si mantenne anche dopo un mese di tempo. Riportiamo i risultati delle analisi eseguite su quest'acido stannico; il biossido di stagno, residuo della calcinazione, veniva ripesato per controllo anche dopo di aver asportato con acqua le piccole impurezze rimaste aderenti al precipitato, malgrado i numerosi lavaggi.

I.	Sost. gram.	0,3154	→	gram.	0,2524	SnO ²
II.	"	"	→	"	0,0818	H ² O
III.	"	"	→	"	0,1052	"

⁽¹⁾ Bellucci, questi Rendiconti, 12, II, 1903, pag. 633.

Riferendosi a 100 parti di sostanza, si ha:

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	per $\text{SnO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$
Sn	62.96	—	—	63.54
H^2O	—	18.46	18.67	19.36

L'acido stannico analizzato corrisponde quindi alla formula $\text{SnO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ ossia $\text{Sn}(\text{OH})^4$. La precipitazione dell'acido stannico dallo stannato di potassio era già stata fatta da Frémy, il quale ottenne un idrato che, seccato *nel vuoto*, aveva la composizione $\text{SnO}^2, \text{H}^2\text{O}$. Infatti se l'idrato $\text{Sn}(\text{OH})^4$, stabile nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione, si pone allo stato polverizzato all'azione del vuoto, esso si riduce ad SnO^3H^2 . Per la dimostrazione che ci eravamo proposti giova egualmente l'aver ottenuto dallo stannato $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{K}^2$ l'idrato $\text{Sn}(\text{OH})^4$ che non può supporre certo derivato dal tipo $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, il quale avrebbe dovuto dare l'idrato SnO^3H^2 .

Anche nel caso dei tipi ossidrilati riscontriamo adunque un minor grado di stabilità delle forme stanniche in confronto di quelle platiniche. Così noi sappiamo che l'acido cloroplatinico PtCl^6H^2 deve essere scaldato a 160° nel vuoto ed in presenza di potassa per ridursi a cloruro platinico PtCl^4 , mentre l'acido clorostannico SnCl^6H^2 si riduce a cloruro stannico SnCl^4 , nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione. A somiglianza di ciò, mentre l'acido esa-ossiplatinico $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{H}^2$, che deriva dai platinati, è stabile e si riduce ad idrato platinico $\text{Pt}(\text{OH})^4$ soltanto scaldato per qualche tempo a 100° , l'acido esa-ossistannico $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{H}^2$, che dovrebbe derivare dagli stannati, è logico ammettere sia instabile, e che, anche soltanto esposto all'aria, si riduca ad idrato stannico $\text{Sn}(\text{OH})^4$.

In concordanza con ciò vedremo più oltre dallo studio delle conducibilità elettriche delle soluzioni acquose diluite, risultare parimenti la minore stabilità degli stannati in confronto dei platinati, in armonia con quella differenziazione costante di stabilità che regna tra tutti questi eguali tipi di composti stannici e platinici.

IV. Un altro fatto molto notevole che parla in favore della nuova interpretazione da darsi agli stannati secondo la formola $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{X}^2$ in luogo della formola $\text{SnO}^3\text{X}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, ci vien fornito dalla costituzione di alcuni stannati insolubili che prendono origine allorchè si mescola una soluzione di stannato alcalino con quella di alcuni sali metallici. Nel doppio scambio che avviene nella formazione dei sali insolubili, se veramente allo stannato di potassio spetta la formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$, devono evidentemente ottenersi stannati insolubili del tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}''$, mentre se allo stannato compete la formola $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, devono ottenersi stannati insolubili del tipo $\text{SnO}^3\text{X}''$,

Come sotto vedremo, i sali da noi analizzati appartengono tutti al tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}''$, confermando appieno che la costituzione che compete a tali stannati è veramente quella rappresentata dalla formula ossidrilata.

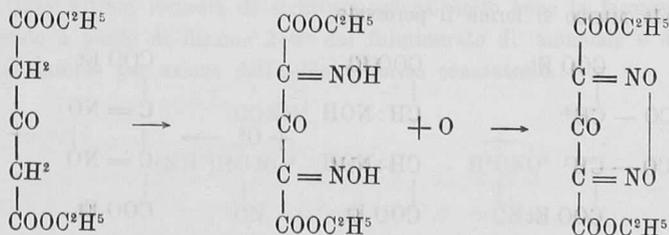
Al contrario degli stannati di sodio e di potassio, dei quali, come abbiamo visto, si sono occupati parecchi chimici, può ben dirsi che l'unico che si sia occupato di altri stannati metallici (sempre del tipo α) è Ditte (1), de' cui lavori terremo conto al momento opportuno.

Abbiamo tentato anzitutto di preparare lo stannato di argento, precipitando con soluzione di nitrato di argento una soluzione di stannato di potassio, purissimo. Si forma in tal caso un precipitato amorfo, fioccoso, di colorito dapprima giallognolo, che poi imbrunisce rapidamente ed allo stato di secchezza assume un colorito marrone-scuro. Le numerose analisi eseguite su questo sale, seccato su acido solforico fino a costanza di peso, sebbene si avvicinino moltissimo ai valori che si calcolano per la formula $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{Ag}^2$, non offrono le coincidenze desiderabili, in seguito ad alterazioni cui va forse soggetto il sale.

Una notevole stabilità è assunta al contrario dal sale di piombo.

Chimica. — *Azione dell'acido nitrico sull'etere acetone-di-carbonico.* Nota di C. ULPANI e L. BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Henry e Peckmann (2) per azione dell'acido nitrico fumante carico di vapori nitrosi sopra l'etere acetone-di-carbonico ottennero un prodotto giallo, cristallino, che fondeva a 116° e che dimostrarono essere il perossido dell'etere di-nitroso-acetondicarbonico: secondo essi si formerebbe dapprima l'etere di-nitroso che non fu potuto isolare e che per azione ulteriore dell'acido nitrico darebbe acqua e il perossido



Ripetendo questa preparazione, noi abbiamo potuto constatare che insieme a tale perossido si forma un olio azotato, anzi modificando le condizioni, in

(1) Comptes-Rend. 96, 701 (1883).

(2) Ber. 26, 1001.