

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

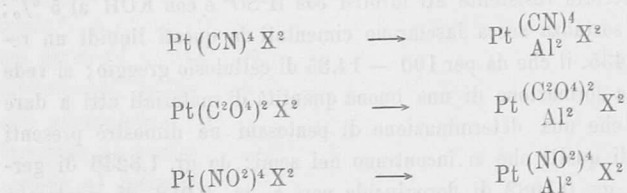
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica. — *Sui composti solfocianici del palladio* ⁽¹⁾. Nota di ITALO BELLUCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Per la limitatissima stabilità dei composti di tipo tetravalente, il palladio si discosta notevolmente dal suo omologo, il platino. Ben pochi sono infatti, a confronto del platino, i composti fin qui conosciuti, sia semplici che complessi, del palladio tetravalente. Così, mentre per il platino tetravalente sono stati caratterizzati tutti i composti alogenati semplici (PtCl^4 , PtBr^4 , PtI^4) e complessi (PtCl^6X^2 , PtBr^6X^2 , PtI^6X^2) non si conoscono tra i composti corrispondenti del palladio altro che alcuni cloropalladati PdCl^6X^2 (il biossido di palladio trattato con acido cloridrico svolge cloro). Parimenti i composti ammoniacali del palladio, sia riferibili al palladoammonio che al palladodiammonio, appartengono tutti al tipo PdX^2 , a differenza di quello che avviene per il platino di cui sono ben numerosi i composti ammoniacali riferibili al tipo PtX^4 .

Inoltre se per il platino non si hanno cianuri, ossalati e nitriti complessi puri di tipo tetravalente, i relativi composti di tipo bivalente hanno una marcata tendenza a sommare una molecola di alogeno per addivenire a complessi misti del platino tetravalente:



proprietà addittiva che non è stata finora riscontrata nei palladocianuri, palladoossalati e palladonitriti, per quanto anche per il palladio sieno stati trovati sali complessi ad anione misto, appartenenti però sempre al tipo bivalente (così ad es.: il sale $\text{Pd} \begin{array}{c} (\text{NO}^2)^2 \\ \text{Cl}^2 \end{array} \text{K}^2$ descritto da Vèzes ⁽²⁾ ed il sale $\text{Pd} \begin{array}{c} (\text{C}^2\text{O}^4) \\ (\text{NO}^2)^2 \end{array} \text{K}^2$ descritto da Rosenheim ed Itzig ⁽³⁾).

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

⁽²⁾ Compt. Rend. 115, 111.

⁽³⁾ Zeitschr. anorg. Chemie, 23, 28.

Tra i composti complessi puri derivati dal platino tetravalente, oltre gli alogenoplatinati su menzionati, trovansi anche i platisolfocianati $\text{Pt}(\text{SCN})^{\circ} \text{X}^2$, sali splendidi, di notevole stabilità, scoperti da Buckton⁽¹⁾ fin dal 1854.

Pochissimo o nulla si conosce, al contrario circa i solfocianuri del palladio, sia semplici che complessi.

Si presentava di un certo interesse quindi lo studio dei composti solfocianici del palladio, sia in riguardo ai palladosolfocianati non ancora noti, sia anche per sperimentare se il gruppo $(\text{SCN})'$, che dà generalmente complessi più stabili di quello che gli alogeni, fosse capace di formare anche per il palladio, come li forma per il platino, solfocianuri complessi di tipo tetravalente $\text{Pd}(\text{SCN})^{\circ} \text{X}^2$, per poter così affermare con nuovi composti la tendenza tanto limitata del palladio a funzionare da elemento tetravalente.

Io ho eseguito in proposito delle ricerche con le quali ho potuto anzitutto identificare anche per il palladio bivalente composti perfettamente paragonabili ai platosolfocianati $\text{Pt}(\text{SCN})^4 \text{X}^2$. Sono giunto poi con tali ricerche alla conclusione che, a differenza del platino, non esistono, o sono instabilissimi, nemmeno i composti solfocianici riferibili al palladio tetravalente. Tutte le varie maniere infatti da me sperimentate per ottenere i palladisolfocianati, maniere che succintamente verranno esposte più oltre in questa Nota, mi hanno sempre condotto alla formazione dei palladosolfocianati.

Espongo nella presente Nota i risultati di queste mie ricerche.

PARTE STORICA.

Nell'anno 1867 Croft⁽²⁾ in una Memoria sui composti del palladio, dopo di aver parlato di alcuni composti palladoammonici (tra cui il solfocianuro $[\text{Pd}(\text{NH}_3)^2 (\text{SCN})^2]$), accenna ad un solfocianuro di palladio e potassio. Egli descrive con brevissimi cenni questo sale e conclude col dire che dalle poche analisi che egli potè fare su esso, sembra che la composizione di questo sale sia identica a quella del corrispondente composto del platino; non riporta però in proposito analisi, nè dà alcuna formola.

Nell'anno 1875 S. Kern⁽³⁾ in una breve Nota di indole analitica avverte che in presenza di solfocianuri i sali palladosi (cloruro, nitrato) non danno la reazione caratteristica dello joduro palladoso per la possibile formazione secondo l'Autore di un solfocianuro di palladio solubile.

Son queste le uniche notizie che si hanno fino ad oggi intorno ai solfocianuri del palladio.

(1) *Annalen der Pharmacie*, 92, 285.

(2) *Chemical News*, 16, 53.

(3) *Chemical News*, 32, 242.

PARTE SPERIMENTALE.

I. *Solfocianuri del palladio bivalente.*

Solfocianuro palladoso Pd(SCN)². — Si ottiene nel miglior modo ag-
giungendo a temperatura ordinaria ad una soluzione di cloropalladito potas-
sico PdCl²·K² una soluzione di solfocianuro potassico, nei rapporti di una
molecola del primo sale per due del secondo. La soluzione del cloropalladito
si decolora e si ottiene precipitato il solfocianuro come sostanza amorfa, in
fiocchi rosso-marrone, che può meglio farsi deporre su bagnomaria.

Fornì all'analisi (1) i seguenti risultati:

I. Sost. gram.	0,3722	→	gram.	0,1762	Pd
II. " "	0,4119	→	"	0,1956	"
III. " "	0,3303	→	"	0,6981	SO ⁴ Ba
IV. " "	0,2866	→	"	0,6066	"

Per 100 p. di sost. si ha:

	Trovato				Calcolato per Pd(SCN) ²
	I.	II.	III.	IV.	
Pd	47,38	47,50	—	—	47,71
S	—	—	29,07	29,11	28,86

Il solfocianuro palladoso si scioglie con grande facilità, specialmente se
ancora umido, in una soluzione di solfocianuro potassico, comunicando alla
soluzione un colore rosso-sangue intenso e fornendo il:

Palladosolfocianuro potassico Pd(SCN)⁴·K² che però si ottiene nel mi-
glior modo, agendo su una soluzione di cloropalladito potassico con una di
solfocianuro potassico, nel rapporto di una molecola del primo per quattro
dell'ultimo. La reazione si effettua anche a temp. ordinaria; la soluzione
assume il colore rosso intenso caratteristico di questi composti solfocianici.

Si porta a secco su b. m., si esaurisce il residuo con alcool etilico che
lascia indisciolto il cloruro potassico; si evapora nuovamente a secco la solu-
zione alcoolica del palladosolfocianuro e si fa poi ricristallizzare quest'ultimo
dall'acqua. Si ottiene così in bei cristalli aghiformi, rosso rubino, i quali col
calore prima fondono e poi si decompongono.

I. Sost. gram.	0,4982	→	gram.	0,3366	Pd + SO ⁴ K ²	→	gram.	0,1440	Pd
II. " "	0,3180	→	"	0,2150	"	→	"	0,0798	"
III. " "	0,4694	→	"	0,3183	"	→	"	0,1986	SO ⁴ K ²
IV. " "	0,2100	→	"	0,4730	SO ⁴ Ba				

(1) Le determinazioni del palladio vennero eseguite allo stato di metallo; il metallo
ridotto si arroventava in corrente di idrogeno e si lasciava raffreddare in corr. di CO².

	Trovato				Calcolato per Pd(SCN) ⁴ K ²
	I.	II.	III.	IV.	
Pd + SO ⁴ K ²	67,57	67,64	67,81	—	67,28
Pd	24,88	25,10	—	—	25,44
K	—	—	19,00	—	18,79
S	—	—	—	30,99	30,79

Il palladosolfocianuro potassico Pd(SCN)⁴K², così ottenuto, corrisponde perfettamente al platosolfocianuro potassico Pt(SCN)⁴K² che si ha, come è noto, facilmente ed in modo identico per azione di solfocianuro potassico sul cloroplatinico potassico PtCl⁴K². La soluzione del palladosolfocianuro di potassio trattata con acidi forti (HCl, HNO³) lascia precipitare abbondantemente il solfocianuro palladoso e giunge anche a decolorarsi completamente.

Il palladosolfocianuro di potassio è da riguardarsi, a simiglianza del platosolfocianuro, come un vero sale complesso. Questo appare anzitutto dai valori che si ricavan per A ($= \mu_{1024} - \mu_{32}$) dalle determinazioni di conducibilità elettrica delle soluzioni diluite di questi due rodanati. Ho perciò determinato la conducibilità equivalente tanto di una soluzione di Pd(SCN)⁴K² che di Pt(SCN)⁴K² (preparato quest'ultimo per azione di solfocianuro potassico sul cloroplatinico potassico) a partire dalla diluizione $v = 32$ litri a giungere a quella $v = 1024$ litri. I valori μ delle conducibilità trovansi qui sotto espressi in unità Siemens (temp. del termostato = 25° C.):

v	$\frac{1}{2}$ Pd(SCN) ⁴ K ² μ	$\frac{1}{2}$ Pt(SCN) ⁴ K ² μ
32	113,8	103,2
64	117,4	107,6
128	122	111,8
256	126,5	116
512	130,5	118,7
1024	134,7	122,5

$A = 20,9 \quad \mu_{\infty} = 139,7 \quad ; \quad A = 19,3 \quad \mu_{\infty} = 127,5$

A lato dei valori di A trovansi calcolati i valori limiti di conducibilità μ_{∞} dedotti per le soluzioni di questi due rodanati complessi dai valori di μ_{1024} , secondo le indicazioni date da Bredig (1). Detraendo dai due valori di μ_{∞} la velocità di migrazione del ione K ($= 70,6$), si deducono le seguenti velocità di migrazione per i due anioni:

$$[\text{Pd}(\text{SCN})^4]'' = (139,7 - 70,6) = 69,1$$

$$[\text{Pt}(\text{SCN})^4]'' = (127,5 - 70,6) = 56,9$$

(1) Zeitschr. physik. Chemie, 13, 198, 1894.

valori che non si discostano molto da quello (= 53,4 (in Ohm)) trovato da Walden (1) per l'anione $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^-$.

La natura complessa del palladosolfocianuro di potassio ci vien del resto dimostrata dalla facoltà che ha esso di dare nettamente doppi scambi con le soluzioni saline di metalli pesanti. È in tal modo che ho preparato il:

Palladosolfocianuro d'argento $\text{Pd}(\text{SCN})_4\text{Ag}_2$, sale amorfo, insolubile, color carnicino, che si ottiene aggiungendo ad una soluzione acquosa di palladosolfocianuro potassico una soluzione di nitrato d'argento. La soluzione del sale potassico si decolora così completamente, specie se si fa raggrumare il precipitato in seno al liquido su bagno maria.

- I. Sost. gr. 0,3692 → gr. 0,2127 Pd + Ag² → 0,1930 Cl Ag
 II. " " 0,4115 → " 0,2378 " " → 0,2149 "
 III. " " 0,2026 → " 0,3472 SO⁴Ba.

	Trovato			Calcolato per $\text{Pd}(\text{SCN})_4\text{Ag}_2$
	I.	II.	III.	
Pd + Ag ²	57,61	57,80	—	58,06
Ag	39,34	39,31	—	38,94
S	—	—	23,57	23,13

Palladosolfocianuro di bario $\text{Pd}(\text{SCN})_4\text{Ba}$. — Si preparò dal sale potassico messo in reazione con la quantità calcolata di cloruro di bario, portando a secco e riprendendo poi con alcool nel modo seguito per la preparazione del sale di potassio. È un sale solubilissimo in acqua e che così si ottiene in massa solida cristallina:

- I. Sost. gr. 0,4718 → gr. 0,1087 Pd
 II. " " 0,4415 → " 0,0998 "
 III. " " 0,3421 → " 0,1698 Ba SO⁴
 IV. " " 0,1996 → " 0,3966 "

	Trovato				Calcolato per $\text{Pd}(\text{SCN})_4\text{Ba}$
	I.	II.	III.	IV.	
Pd	23,03	22,60	—	—	22,28
Ba	—	—	29,18	—	28,88
S	—	—	—	27,33	26,94

Acido palladosolfocianidrico $(\text{Pd}(\text{SCN})_4\text{H}_2)$. — Si tentò di prepararlo sciogliendo il solfocianuro palladoso in acido solfocianico (2), fino a rifiuto.

(1) Zeitschr. anorg. Chemie, 23, 375.

(2) La soluzione acquosa di questo acido venne agevolmente preparata per azione di acido solfidrico sul solfocianuro mercurico, con le norme indicate in proposito da Rosenheim e Cohn (Zeitschr. anorg. Chemie, 27, 288).

La soluzione però concentrata su b. m. od anche a temperatura ordinaria nel vuoto secco, giunta ad una certa concentrazione si decompone precipitando nuovamente il solfocianuro palladoso. Egualmente si comporta la soluzione dell'acido liberato da una soluzione a titolo noto di palladosolfocianuro di bario con quantità calcolata di acido solforico. Questa decomponibilità dell'acido palladosolfocianidrico concorda con quella dell'acido platosolfocianidrico che non è stato neppur esso potuto isolare.

II. Solfocianuri del palladio tetravalente.

Espongo qui brevemente i tentativi eseguiti per ottenere i palladisolfocianati $\text{Pd}(\text{SCN})^6\text{K}^2$.

I. Il punto di partenza più conveniente per ottenere questi sali, a simiglianza dei platisolfocianati, sembrerebbe essere il cloropalladato potassico PdCl^6K^2 , senonchè questo sale non vi si presta per la nota dissociazione cui va soggetto in soluzione acquosa ed il conseguente passaggio a cloropalladito PdCl^4K^2 .

Si pose tuttavia in reazione una quantità nota di cloropalladato potassico (una mol.) con una quantità di solfocianuro potassico, poco superiore alla teorica (6 mol.), raffreddando con ghiaccio e mantenendo le soluzioni il più possibilmente concentrate. La reazione avviene a freddo; l'acqua assume subito un bel colore rosso, ed agitando il cloropalladato scompare completamente. Dalla soluzione comincian già a temperatura ordinaria a svolgersi forti odori di prodotti solfocianici: se ne separa solfocianuro palladoso in quantità sempre crescente ed infine dal liquido concentrato nel vuoto secco cristallizza, con pessimo rendimento, il palladosolfocianuro $\text{Pd}(\text{SCN})^4\text{K}^2$.

La reazione tra il cloropalladato ed il solfocianuro potassico non si effettua in ambiente alcoolico. Non è quindi possibile dal cloropalladato giungere ai palladisolfocianati.

II. Altra via da seguirsi era di sciogliere il biossido di palladio o meglio un idrato di biossido di palladio in acido solfocianico in presenza di solfocianuro potassico. Ben poche notizie e nessun dato sicuro si hanno però circa gli idrati di biossido di palladio, intorno ai quali è necessario che mi soffermi brevemente.

Esistono intorno agli idrati di PdO^2 vaghe indicazioni di Berzelius (1), di Fischer (2), di Woehler (3) e di Mailfert (4), i quali ottennero, con metodi molto differenti, degli idrati di PdO^2 dei quali non dettero però analisi, nè

(1) Ann. de chim. et phys. [2] 40, 81 (1829).

(2) Pogg. Ann. 74, 123 (1844).

(3) Ann. Chem. Pharm. 146, 263, 375 (1868).

(4) Compt. Rend. 94, 860, 1186 (1882).

tanto meno formole, limitandosi a caratterizzarli dal solo fatto che con acido cloridrico svolgevano cloro.

Io ho sciolto a temperatura ordinaria una certa quantità di cloropalladato potassico in una soluzione al 10% di idrato potassico. Agitando il cloropalladato passa completamente in soluzione e si finisce così con l'avere un liquido colorito in giallo-rossastro più o meno carico, un poco opalescente.

Da questa soluzione filtrata, raffreddando con ghiaccio, per neutralizzazione con acido acetico diluito ho precipitato una polvere fioccosa color ruggine simile all'idrato ferrico. Questa sostanza, ben lavata per decantazione con acqua a temperatura ordinaria, raccolta su filtro, venne seccata su cloruro di calcio fino a costanza di peso. Allo stato di secchezza assume un colorito marrone, molto scuro, quasi nerastro. Contiene acqua; si scioglie in acido cloridrico svolgendo cloro, specie per riscaldamento; dalla soluzione cloridrica il cloruro potassico precipita il cloropalladato potassico $\text{Pd Cl}^6 \text{K}^2$.

All'analisi fornì i seguenti risultati (1):

I.	Sost. gram.	0,3717	→	gram.	0,2274	Pd
II.	"	"	→	"	0,3152	"
III.	"	"	→	"	0,3054	" → 0,1004 $\text{H}^2 \text{O}$
IV.	"	"	→	"	0,1426	$\text{H}^2 \text{O}$

	Trovato				Calcolato per $\text{Pd}(\text{OH})^4$
	I	II	III	IV	
Pd	61,17	61,63	61,27	—	60,92
$\text{H}^2 \text{O}$ (180°-200°)	—	—	20,12	20,08	20,69

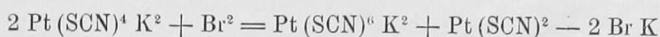
L'idrato analizzato corrisponde perciò alla formula $\text{Pd}(\text{OH})^4$, vale a dire rappresenta l'idrato palladico, finora non conosciuto.

Allo stato umido questo idrato si scioglie facilmente in una soluzione (al 10% circa) di acido solfocianico. Dalla soluzione limpida cui fu aggiunto un po' di solfocianuro potassico, si svolgevano però anche a temperatura ordinaria odori di prodotti solfocianici. La soluzione stessa abbandonata nel vuoto su potassa si intorbidò; dall'ultimo filtrato cristallizzò il sale $\text{Pd}(\text{SCN})^4 \text{K}^2$.

III. Rimaneva da eseguire ancora un altro tentativo. Agendo (2) con bromo in quantità calcolata sulla soluzione raffreddata del platosolfocianuro potassico, $\text{Pt}(\text{SCN})^4 \text{K}^2$, questo viene trasformato in platisolfocianato $\text{Pt}(\text{SCN})^6 \text{K}^2$:

(1) Il residuo del palladio metallico venne pesato per controllo dopo essere stato lisciviato con acqua per asportare le piccole inevitabili tracce di alcali rimaste aderenti all'idrato malgrado i numerosi lavaggi. Inoltre venne dosato il palladio anche nel biossido disidratato e fu trovato concordante con la formula Pd O^2 .

(2) Miolati e Bellucci, Gazz. Chim. Ital. 30, (2) 5 (1901).



vale a dire si passa dalla serie platinosa alla platinica.

In eguali condizioni io ho fatto agire in quantità calcolata il bromo su una soluzione concentrata di palladosolfocianuro potassico $\text{Pd (SCN)}^4 \text{ K}^2$. A temperatura ordinaria non avviene alcuna alterazione nella soluzione di questo sale ed essa si mantiene limpida. Abbandonata nel vuoto secco si decompone in parte: precipita solfocianuro palladoso e ricristallizza poi il palladosolfocianuro. Evaporata col calore, giunta ad una certa concentrazione, il rodanosale si scompone completamente con precipitazione di solfocianuro palladoso.

Il palladosolfocianuro di potassio si discosta perciò notevolmente a questo riguardo dal comportamento del platosolfocianuro.

Si riafferma adunque con la nessuna stabilità dei palladisolfocianati, la grande e generale tendenza del palladio alle forme bivalenti.

I palladosolfocianati da me descritti $\text{Pd (SCN)}^4 \text{ X}^2$ trovano perfetto riscontro oltre che nei platosolfocianati, anche in alcuni solfocianuri dell'altro metallo omologo, vale a dire del nichel. I solfocianuri del nichel, scoperti qualche anno fa da Rosenheim e Cohn (¹), secondo le ricerche di questi due Autori, volendo conservare la distinzione finora accettata di sali doppi e sali complessi, vanno però ascritti nettamente alla classe dei sali doppi, $(\text{Ni (SCN)}^2, 2 \text{ SCNK})$ a differenza di quelli del platino e palladio (ed in contrasto anche con i cobaltosolfocianuri $\text{Co (SCN)}^4 \text{ X}^2$ che secondo le ricerche di questi stessi due autori vanno considerati come veri sali complessi).

I palladosolfocianati appartengono del resto al tipo $(\text{AX}^4) \text{ M}^2$ che è il più frequente tra i vari tipi fin qui noti di rodanosali: $[(\text{AX}^3) \text{ M}; (\text{AX}^4) \text{ M}^2; (\text{AX}^6) \text{ M}^4]$ derivati dai metalli bivalenti. Dopo la loro identificazione non restano così sconosciuti per i metalli bivalenti altro che i rodanosali del Cu'' , Mo'' , Ir'' .

Per la non stabilità poi dei palladisolfocianati rimangono tuttora i platosolfocianati $\text{Pt (SCN)}^6 \text{ X}^2$ a rappresentare gli unici rodanosali di tipo puro che si conoscano per i metalli tetravalenti ed anche di valenza superiore, per i quali ultimi (Ti^{IV} , Vd^{IV} , Mo^{V} , W^{V} , Ur^{VI}), non son noti, nelle forme limiti di combinazione, altro che ossirodanati.

(¹) Zeitschr. anorg. Chemie, 27, 292.