

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

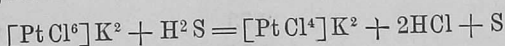
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

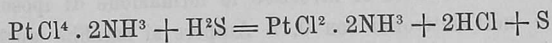
1906

Chimica. — *Sulla riduzione del Ferricianuro di potassio.*
 Nota di D. VENDITORI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Presenta certamente grande interesse la stabilità di molti sali inorganici complessi di fronte ai mezzi più energici di ossidazione e riduzione. Molti complessi salini infatti si comportano come è noto unitariamente di fronte ai più energici mezzi ossidanti e riducenti, così come si comporterebbe un sale semplice qualsiasi. Se noi prendiamo infatti ad esaminare un qualunque sale complesso, ad es. il cloroplatinato potassico $[\text{PtCl}_6]\text{K}^2$, sappiamo che per azione dell'acido solfidrico esso subisce una riduzione secondo l'equazione seguente:



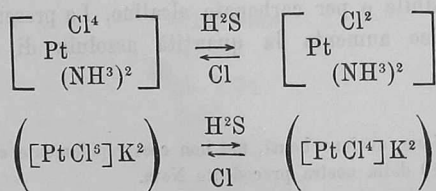
in cui si vede come l'azione dell'acido solfidrico non riveli il platino ma si limiti al passaggio da un sale platinico complesso ad un sale platinoso, dal cloroplatinato cioè al cloroplatinato, senza che il sale al minimo perda il suo carattere. Analoghe considerazioni possono farsi per molti composti metallo-ammoniacali. Così se facciamo agire ad es. sul sale $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ l'acido solfidrico, questo riduce il composto dal tipo platinico al platinoso secondo la seguente reazione:



rimanendo però le molecole di ammoniaca integralmente congiunte al cloruro di platino.

Anche qui adunque, come nel caso del cloroplatinato potassico, si passa da un composto al massimo del platino, ad un composto al minimo, permanendo inalterato il tipo complesso del sale.

Il contrario può dirsi per l'azione che molti ossidanti esercitano su un gran numero di sali complessi, azione che si effettua naturalmente in senso contrario a quella dei riduttori. Rimanendo ai due esempi sopra citati, per azione del cloro abbiamo infatti la possibilità di una reazione inversa di quella effettuata dall'acido solfidrico. Possiamo rappresentare i due processi nel modo seguente:



Analogo comportamento presentano altri sali complessi molto numerosi, tra cui i più comuni i prussiati alcalini $[\text{FeCy}^6]\text{K}^3$, $[\text{FeCy}^6]\text{K}^4$, i quali mostrano una grande stabilità e permettono agevolmente il passaggio dal ferro trivalente al bivalente e viceversa, per opera di svariati ed energici mezzi di ossidazione (Cl , HNO^3 , ecc.) e di riduzione (H^2S , SO^2 ecc.). A proposito di questi ultimi, nella presente Nota riferisco intorno alla riduzione cui vanno incontro i ferricianuri alcalini per opera dell'acido solfidrico, per la quale, come si vedrà, ho potuto stabilire una equazione diversa da quella data in proposito parecchi anni or sono da Williamson (1).

PARTE SPERIMENTALE.

Il ferricianuro di potassio si trasforma per azione dell'acido solfidrico lentamente a temperatura ordinaria, rapidamente a caldo, in parte in ferrocianuro di potassio, nel mentre si forma un precipitato in sulle prime di color verdognolo che si trasforma tosto in uno di color celeste chiaro, si libera un po' di zolfo, si svolge acido cianidrico.

Il precipitato color celeste lungamente esaurito in Soxhlet con solfuro di carbonio, per liberarlo dallo zolfo cui era frammisto, venne sottoposto all'analisi, seccato a 100° . Ai saggi qualitativi esso mostrò contenere ferro, cianogeno, potassio. Bollito con soluzione di idrato di potassio, si precipitava da esso dell'idrato di ferro, e passava in soluzione il ferrocianuro di potassio.

Fu analizzato quantitativamente riscaldandone una data quantità in crogiuolo in presenza di acido solforico concentrato, indi calcinando previa aggiunta di qualche goccia di acido nitrico. Il residuo di Fe^2O^3 e K^2SO^4 si lisciviava con acqua calda pesando l' Fe^2O^3 rimasto indisciolto ed il solfato alcalino asportato.

Il gruppo cianogeno venne dosato allo stato di azoto, facendo la combustione della sostanza con i mezzi ordinari. Riferisco qui sotto i risultati delle analisi:

- I. sost. gr. 0,3424 \rightarrow gr. 0,1570 Fe^2O^3 \rightarrow 0,1703 K^2SO^4
 II. " " 0,2818 \rightarrow " 0,1293 " \rightarrow 0,1398 "
 III. " " 0,1569 \rightarrow cmc. 32,9 di N (mm. 749,7; 15° ,5).

Riportandosi a 100 gr. di sostanza si ha:

| | Trovato | | | Calcolato per $\text{FeCy}^6 \text{FeK}^2$ |
|----|---------|-------|-------|--|
| | I | II | III | |
| Fe | 32,09 | 32,12 | — | 32,32 |
| K | 22,33 | 22,27 | — | 32,60 |
| N | — | — | 24,16 | 24,31 |

(1) Ann. der Pharm., 57, 237, 1846.

Da ciò risulta come il precipitato formatosi per azione dell'acido solfidrico sulla soluzione di ferricianuro di potassio, non è altro che ferrocianuro ferroso bipotassico $\text{Fe Cy}^6 \text{Fe K}^2$, quello stesso che Erlenmeyer trovò rimanere come residuo della preparazione dell'acido cianidrico dal ferrocianuro potassico e acido solforico diluito.

Allo scopo di seguire quantitativamente questa reazione tra acido solfidrico e ferricianuro potassico, onde poterne stabilire un'equazione, si partì da una quantità ben pesata di ferricianuro potassico purissimo e seccato a 100° . La soluzione acquosa di questo sale veniva fatta attraversare da una corrente di acido solfidrico, intercalando il recipiente ove si trovava tra due bocche di lavaggio in modo che essa, durante la reazione, rimanesse all'infuori del contatto dell'aria. Il passaggio del gas si protraeva per circa 4 ore durante le quali il recipiente contenente la soluzione era mantenuto su bagno maria bollente. Dopo aver lasciato raffreddare in corrente di acido solfidrico, si separava il liquido dal precipitato formatosi raccogliendo questo su filtro tarato.

Il filtrato leggermente opalescente per zolfo in sospensione, avente il color giallo, proprio della soluzione di ferrocianuro potassico, veniva portato a secco su bagno maria, in piccola capsula tarata (filtrando all'occorrenza per separare lo zolfo raggrumatosi); indi mantenuto a 100° - 105° e pesato fino a costanza di peso. Si pesava in tal modo il ferrocianuro potassico allo stato anidro, poichè questo sale perde completamente le sue molecole d'acqua di cristallizzazione a 100° - 105° , onde in definitiva si partiva dal ferricianuro anidro, e si pesava il ferrocianuro pure allo stato anidro.

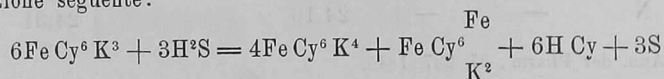
D'altra parte il residuo raccolto come si è detto su filtro tarato, ben lavato con acqua a temperatura ordinaria, seccato in stufa a 100° era lungamente esaurito in Soxhlet con solfuro di carbonio, onde privarlo dalle forti quantità di zolfo frammisto, indi nuovamente seccato a 100° e pesato. I dati ottenuti in tre prove eseguite furono i seguenti:

| | $\text{Fe Cy}^6 \text{K}^3$ | $\text{Fe Cy}^6 \text{K}^4$ | $\text{Fe Cy}^6 \text{K}^2$ |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| I. gr. sost. | 9,790 | gr. 7,220 | gr. 1,770 |
| II. " " | 9,325 | " 6,927 | " 1,662 |
| III. " " | 13,319 | " 9,836 | " 2,450 |

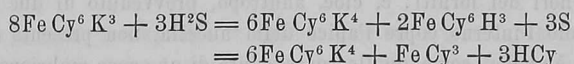
Riferendo questi numeri a 100 parti di ferricianuro si ha:

| | I | II | III |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| $\text{Fe Cy}^6 \text{K}^4$ | 73,75 | 71,28 | 73,90 |
| $\text{Fe Cy}^6 \text{Fe K}^2$ | 18,09 | 17,82 | 18,40 |

Derivando da questi dati centesimali i rapporti molecolari se ne deduce l'equazione seguente:



per la quale si calcola che da 100 parti di ferricianuro potassico devono ottendersene 74,57 di ferrocianuro potassico e 17,52 di ferrocianuro ferroso bipotassico $\text{FeCy}^6\text{FeK}^2$; numeri come vedesi, molto ben concordanti con i risultati sperimentali sopra esposti. Mentre stando a quello che asserisce Williamson (loc. cit.), l'equazione sarebbe andata nel senso:



Secondo la quale equazione, 100 parti di ferricianuro dovrebbero dare 83,91 parti di ferrocianuro potassico e 10,17 parti di residuo in discordanza notevole con i risultati sperimentali su riportati.

Botanica. — *Ricerche sul Fico e sul Caprifico*. Nota di B. LONGO, presentata dal Socio R. PIROTTA ⁽¹⁾.

Già ho avuto occasione di pubblicare di aver trovato nel Fico quel particolar modo di percorso del tubetto pollinico distinto col nome di *acrogamia aporogama*: nell'ovulo di questa pianta, infatti, manca il canale micropilare ed al suo posto si trova uno speciale tessuto, attraverso il quale scorre il tubetto pollinico per raggiungere l'apice della nucella ⁽²⁾.

Lo studio embriologico, che mi condusse a stabilire questo speciale modo di percorso del tubetto pollinico nel Fico, fu l'inizio di una serie di ricerche da me intraprese oltre che sul Fico anche sul Caprifico con lo scopo di occuparmi non solo della caprificazione, dell'importanza o meno di essa, ma anche di ricercare il valore sistematico da assegnarsi al Fico ed al Caprifico ed i loro rapporti di parentela. A queste ricerche sto tuttora attendendo e, non appena saranno ultimate, pubblicherò in una Memoria i risultati ottenuti con i relativi disegni. Ma poichè la piccolezza dei fiori, la diversità di essi in uno stesso ricettacolo e nelle varie sorta di ricettacoli sia del Fico che del Caprifico, non che nelle numerosissime razze dell'uno e dell'altro, rendono l'esame del materiale molto lungo e laborioso, credo opportuno fare frattanto una breve esposizione dei principali risultati ai quali sono finora giunto.

Studiando i fiori (pistilliferi) delle due infiorescenze (*forniti e fioroni*) del Fico ho potuto fare alcune osservazioni che non concordano con quanto dicono il Gasparrini ed il Solms-Laubach. Per quanto riguarda intanto i fiori dei forniti, io non vi ho trovato un canale stilare come descrive il Gasparrini,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto Botanico di Roma.

⁽²⁾ Longo B., *Acrogamia aporogama nel Fico domestico (Ficus Carica L.)*. Annali di Botanica, vol. III, fasc. 1° (luglio 1905), pag. 14.