

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Il minimo come si vede è circa verso la concentrazione del 25 %, di solfato di magnesio.

Da questi dati sembra emergere che per tutti i casi debba esistere una concentrazione salina alla quale si ha questo minimo di velocità: in alcuni casi questa potrà trovarsi per soluzioni estremamente concentrate o diluite; si avranno così i casi limiti di sostanze la velocità di decolorazione delle quali aumenta rispettivamente coll'aumentare della concentrazione di un sale, e di quelle per le quali avviene il fenomeno inverso. Sarà interessante anche studiare l'influenza che su questa velocità esercita la qualità del sale che si adopera, in rapporto specialmente agli joni che esso forma ed ai vari pesi molecolari.

Col verde di metile e col verde brillante l'azione fotochimica è inceppata ed attraversata da altre reazioni: questi colori infatti in soluzione acquosa si decolorano in breve tempo anche al buio.

Non chiari si ebbero pure i risultati con la fucsina: nelle esperienze eseguite con essa si ha formazione di un forte precipitato che può condurre a complicazioni. In alcuni casi si poté però riconoscere nettamente che la velocità di decolorazione diminuiva col crescere della concentrazione del sale.

Come già abbiamo accennato, i nostri lavori su questo soggetto continuano nel senso di arrivare ad una descrizione più esatta di questi fenomeni, data possibilmente da qualche relazione fra grandezze misurabili.

#### Chimica. — *Sulla funzione acida del biossido di nichelio* (1).

Nota di I. BELLUCCI e S. RUBEGNI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Recentemente uno di noi (2) ha dimostrato sperimentalmente che la forma superiore di ossidazione alla quale può spingersi il nichelio è rappresentata dal biossido  $NiO_2$ . Un idrato di biossido vicinissimo al grado di ossidazione  $NiO_2$  è stato infatti preparato (loc. cit.) ossidando una soluzione di solfato nicheloso con bromo, in presenza di un eccesso di carbonato potassico, eseguendo tutte le operazioni alla temperatura del ghiaccio fondente ed i lavaggi con soluzione concentrata dello stesso carbonato.

Appariva ora interessante il definire se questo ossido superiore fosse effettivamente capace di esercitare la funzione di un debole acido, per quanto *a priori* i tentativi diretti a questo scopo non si affacciassero con esito molto lusinghiero. Punto di partenza per questi tentativi non poteva essere infatti l'idrato di biossido preparato nel modo suddetto, data la sua stabilità troppo

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

(2) Bellucci e Clavari, Gazz. Chim. Ital., 36, I (1906).

limitata ed il fatto che esso si mostra completamente insolubile nelle soluzioni degli idrati alcalini, nè bisognava d'altro canto dimenticare che il nichelio è uno dei metalli più resistenti di fronte all'energica azione degli idrati alcalini fusi.

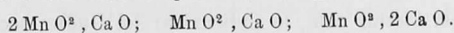
Le proprietà acide di cui gode effettivamente l'ossido superiore del nichelio erano state tuttavia già intravedute dal Berzelius fin dal 1846 (<sup>1</sup>). Questi infatti aveva notato che precipitando con la potassa in presenza di un ipoclorito un sale di nichel mescolato con altro sale metallico, si otteneva una combinazione dei due ossidi e nel caso dello zinco questa combinazione era così intima da resistere ad un eccesso di potassa. Ma, per incontrare in proposito qualche notizia precisa, bisogna arrivare fino al 1896, nel quale anno il Dufeu (<sup>2</sup>), nel corso delle sue belle ricerche sulla produzione di ossidi doppi cristallizzati alla temperatura del forno elettrico, è riuscito ad ottenere un nichelito, sul quale unicamente, fino a giungere alle esperienze compiute da uno di noi (loc. cit.), poggiava per il passato l'esistenza incerta del biossido di nichelio. A questo composto ottenuto in piccoli cristalli scuri, brillanti, pochissimo stabili, riscaldando al forno elettrico un ossido nichelico intimamente mescolato con barite anidra, il Dufeu ha assegnato la formola  $2\text{Ni O}^2, \text{Ba O}$ , quella cioè di un dinichelito, ammettendo così in esso l'esistenza di un biossido di nichelio e mostrando per la prima volta il carattere acido di questo (<sup>3</sup>).

Senza che nel frattempo sieno state fatte altre ricerche speciali su tale indirizzo, si giunge poi ad una Nota recentissima di K. A. Hofmann ed H. Hiendlmaier (<sup>4</sup>), comparsa nei Berichte del Settembre scorso, la quale,

(<sup>1</sup>) Berzelius, *Traité de chimie*, 2<sup>e</sup> édit. franç., t. II, p. 630.

(<sup>2</sup>) *Annales de chim. et phys.*, [7] 12, 285.

(<sup>3</sup>) A tale riguardo è però opportuno ricordare che il Dufeu non ha eseguito su questo nichelito la determinazione dell'ossigeno attivo, assolutamente indispensabile in casi simili e tanto più in quello presente in cui le percentuali trovate per il nichel e per il bario oscillano un po' troppo intorno a quelle calcolate per la formola  $2\text{Ni O}^2, \text{Ba O}$ . Se questo fatto potrebbe far nascere qualche incertezza intorno all'interpretazione data dal Dufeu al suo nichelito, non va però dimenticato che il modo di formazione e la composizione di questo trova un perfetto riscontro e trae grande appoggio dall'analogo comportamento acido dei biossidi di cobalto e di manganese. Si conoscono infatti i cobaltiti di bario  $2\text{Co O}^2, \text{Ba O}$  e  $\text{Co O}^2, \text{Ba O}$  ottenuti ad elevata temperatura ( $800^\circ\text{-}1000^\circ$ ) dal Rousseau, ed il cobaltito di magnesio  $\text{Co O}^2, \text{Mg O}$  preparato dallo stesso Dufeu riscaldando parimenti al forno elettrico un miscuglio di sesquiossido di cobalto e di ossido di magnesio; come si conoscono vari manganiti, ottenuti principalmente dal Rousseau ad elevata temperatura e con identico processo, tra i quali ricordiamo ad esempio:



L'esistenza di questi cobaltiti e manganiti porta, come vedesi, un grande appoggio e rende molto verosimile la formola  $2\text{Ni O}^2, \text{Ba O}$  data dal Dufeu al suo nichelito.

(<sup>4</sup>) *Berichte* 32, 3184 (1906).

descrivendo la formazione di un nichelito alcalino, derivato egualmente dal biossido  $\text{NiO}^2$ , dà un'autorevole conferma all'esistenza di questo ed alle vedute esposte precedentemente da uno di noi circa gli ossidi superiori del nichelio. I due autori suddetti, nell'eseguire la preparazione del perossido di potassio, hanno notato che, bruciando all'aria il potassio sopra una lamina di nichel puro, compariva, in mezzo alla massa giallo-bruna del perossido alcalino formatosi, una sostanza nera, cristallizzata in lunghi e sottili prismi. Con opportuni trattamenti sono giunti ad isolare questo composto ed a stabilire che esso è un nichelito della composizione:  $\text{NiO}^2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{K}^2\text{O}$ . Questo nichelito trattato con acqua subisce una completa idrolisi e dà origine ad un nichelito-nicheloso:  $\text{NiO}^2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$ , nel quale, in luogo di una molecola di  $\text{K}^2\text{O}$  dell'originario nichelito alcalino, sono subentrate due molecole di acqua, senza che con ciò sia avvenuta alterazione nell'aspetto cristallino del composto.

Questo nichelito alcalino  $\text{NiO}^2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{K}^2\text{O}$  e quello di bario  $2\text{NiO}^2$ ,  $\text{BaO}$ , preparato dal Dufeu, sono gli unici composti finora noti, i quali dimostrino la funzione di debole acido che anche il nichelio è capace di esercitare col suo ossido superiore.

Nel corso delle ricerche intraprese già da qualche tempo sugli ossidi del nichelio, noi abbiamo avuto occasione di isolare un nuovo nichelito alcalino, il quale sta parimenti ad illustrare la funzione acida del biossido di nichelio. Della preparazione e delle proprietà di questo nuovo nichelito intendiamo appunto occuparci nella Nota presente.

Nel 1896 il Dudley <sup>(1)</sup> ha indicato un metodo di preparazione dell'ossido idrato  $\text{Ni}^3\text{O}^4$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$ , metodo che noi qui succintamente ricordiamo. Si riscalda al calor rosso in un crogiuolo di nichel una certa quantità di nichel metallico polveroso insieme a perossido di sodio; compariscono così ben presto, fluttuanti nella massa alcalina fusa, dei piccoli cristalli neri, lucenti, la cui quantità aumenta di mano in mano col tempo. Dopo circa un'ora, sospesa l'azione del calore, si sommerge il crogiuolo raffreddato sotto acqua distillata; i cristalli formati nella fusione calano rapidamente al fondo del recipiente e per mezzo di lisciviazioni e levigazioni con acqua si riesce a privarli del forte eccesso di alcali e del nichel polveroso rimasto inattaccato. Per togliere tutto l'alcali al prodotto cristallino lo si sottopone a molte ore di lavaggio in apparecchio Soxhlet. Si essicca quindi a  $110^\circ$  e vi si passa sopra da ultimo una calamita onde asportare quelle particelle di nichelio che eventualmente potessero ancora esservi frammiste.

Tali sono, per sommi capi, le indicazioni del Dudley secondo cui si deve ottenere un bel composto, in lamelle cristalline, lucenti, di aspetto grafitoide, corrispondente alla formola  $\text{Ni}^3\text{O}^4$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$ .

<sup>(1)</sup> Journ. of the Americ. chemic. Soc., 18, 901 (1896).

Quello che attira subito l'attenzione esaminando la formola  $\text{Ni}^3 \text{O}^4$ ,  $2 \text{H}^2 \text{O}$  ed i dati analitici riportati in proposito dal Dudley, è il contenuto di due molecole di acqua in un composto ottenuto per via ignea, al calor rosso, ed il fatto che queste due molecole di acqua resistono fino alla temperatura di  $140^\circ$  e non si svolgono completamente che a  $240^\circ$ . Devesi inoltre notare che l'ossido anidro  $\text{Ni}^3 \text{O}^4$ , il quale secondo Dudley rimane inalterato a  $240^\circ$ , esposto poi all'aria, riassorbe una certa quantità di acqua, ma questa, a differenza della precedente, può completamente eliminarsi con un semplice riscaldamento a  $110^\circ$ .

Il Dudley stesso, fermando la sua attenzione su tali circostanze, pure ammettendo che le due molecole di acqua possano difficilmente ritenersi di cristallizzazione, crede tuttavia che esse abbiano fatto parte del composto fin dall'inizio della sua formazione e la loro presenza sia da attribuirsi ad un poco di idrato sodico esistente nel biossido di sodio adoperato per la fusione.

Come uno degli ossidi del nichelio al disopra della forma  $\text{NiO}$ , anche l'ossido del Dudley ha richiamato la nostra attenzione e noi abbiamo cercato di riprepararlo seguendo le sue indicazioni. Tale preparazione si effettua invero in modo abbastanza facile avendo cura di adoperare un crogiuolo di nichel più puro che sia possibile e di non grandi dimensioni. In mezzo al forte eccesso di perossido alcalino vi si dispone dentro a strati il nichel finemente polveroso (ottenuto a moderato calore in corrente di idrogeno), e si riscalda non a fiamma diretta ma entro una piccola muffola che si porta gradatamente ad un calore rosso-scuro. A queste avvertenze, suggeriteci dalla lunga pratica fatta in proposito, va aggiunto che per ottenere un buon rendimento in prodotto cristallino devesi prolungare per quattro o cinque ore l'azione del calore rosso-scuro, (curando che la massa nell'interno del crogiuolo resti sempre liquida) piuttosto che elevare la temperatura al rosso-bianco, nel quale caso si corre rischio di ottenere un rendimento minimo. Sommergendo poi il crogiuolo raffreddato sotto l'acqua distillata, se ne stacca completamente il prodotto della fusione e si lava il composto cristallino depostosi al fondo, eseguendo rapide decantazioni e levigazioni con acqua calda, fino a che l'acqua soprastante rimane completamente limpida.

In riguardo agli ulteriori lavaggi del prodotto così separato, onde asportarne l'alcali che vi rimane tenacemente attaccato, abbiamo creduto opportuno di eseguire su di esso le seguenti prove graduali.

1) *Lavaggi con acqua bollente su filtro.* In tal caso si riesce ad un certo punto ad avere reazione neutra nel filtrato, ma tornando dopo qualche tempo a ripetere il lavaggio del prodotto cristallino si ha nuovamente forte reazione alcalina. Tali lavaggi vennero tuttavia arrestati allorchè per la prima volta si cominciò a notare reazione neutra nel filtrato. Ecco i risul-

tati analitici ottenuti su due prodotti (I e II) così lavati, provenienti da preparazioni diverse, e seccati a 110° (1).

	I	II	Calcolato per Ni <sup>3</sup> O <sup>4</sup>
Na <sup>2</sup> O %	6.02	4.51	—
Ni	10	10	10
O	<u>14.32</u>	<u>13.92</u>	<u>13.33</u>

I due prodotti esaminati erano quindi impuri di forti quantità di alcali.

2) *Lavaggi in apparecchio Soxhlet.* Tre prodotti, lavati già per decantazione e su filtro con acqua bollente, vennero lavati in Soxhlet per un numero differente di ore e cioè per 20 ore (III), per 32 ore (IV) e per 60 ore (V). Seccati quindi a 110°.

	III	IV	V	Calcolato per Ni <sup>3</sup> O <sup>4</sup>
Na <sup>2</sup> O %	2.18	0.97	0.12	—
Ni	10	10	10	10
O	<u>14.01</u>	<u>13.70</u>	<u>13.40</u>	<u>13.33</u>

Come vedesi, soltanto dopo un lavaggio con acqua proseguito in Soxhlet per 60 ore, si riesce ad asportare quasi completamente tutto l'alcali dal prodotto cristallino, d'accordo con quello che ha trovato Dudley.

Sul prodotto V vennero eseguite le seguenti determinazioni di acqua, arroventando la sostanza in corrente di aria e raccogliendo quella in tubi a cloruro di calcio.

	Trovato	Trovato da Dudley	Calcolato per Ni <sup>3</sup> O <sup>4</sup> , 2 H <sup>2</sup> O
H <sup>2</sup> O	12.77-12.68	13.06	13.04

L'insieme dei risultati analitici ottenuti per il prodotto V, lavato in Soxhlet per 60 ore, conferma adunque la giustezza della formola Ni<sup>3</sup> O<sup>4</sup>, 2 H<sup>2</sup> O stabilita dal Dudley.

(1) Per le determinazioni analitiche si procedeva così. Un dato peso di sostanza veniva posto con un poco d'acqua nel palloncino dell'apparecchio Bunsen per la determinazione iodometrica dell'ossigeno attivo. Da un imbuto a robinetto, applicato stabilmente al palloncino, si faceva cadere entro questo una quantità sufficiente di acido cloridrico concentrato, e riscaldando si eseguiva con le solite norme la determinazione iodometrica. Il liquido cloridrico rimasto nel palloncino, contenente cloruro di nichel e cloruro di sodio, veniva evaporato e portato a secco a 110° in crogiuolo di platino; quindi cautamente ridotto in corrente di idrogeno. Si pesava il residuo di tale riduzione (Ni + Cl Na) e lisciviando con acqua se ne asportava il cloruro di sodio. Si tornava infine a pesare il nichel rimasto nel crogiuolo e nuovamente ridotto.



Riflettendo però alle grandi difficoltà che offre in riguardo ai lavaggi il composto  $\text{Ni}^3\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ , appariva logico il supporre che l'alcali così difficilmente asportabile da esso vi si trovasse in origine legato chimicamente in una combinazione salina pochissimo stabile, la quale di fronte all'acqua avrebbe sofferto un'idrolisi dapprima rapida, poi debole e persistente.

Numerosi sono i composti cristallini noti nella chimica minerale, ottenuti parimenti a temperature molto elevate ed in ambiente fortemente alcalino, i quali offrono gli stessi fenomeni di quello nichelico di cui ci occupiamo e trattengono a sé una parte di alcali con la più grande tenacia, malgrado i ripetuti lavaggi. In molti casi riesce pertanto difficile il giudicare se questo alcali è fisicamente aderente al composto o prende parte alla composizione di questo. In ogni modo la via da seguire appare nettamente delineata: o prolungare i lavaggi fino all'assenza completa dell'alcali od isolare il composto originario senza sottoporlo affatto a scissioni idrolitiche. La difficoltà però di risolvere l'ultima questione ha fatto sì che generalmente in casi simili si sia preferito e si preferisca ricorrere subito ai lavaggi con acqua, i quali, fermandosi il più delle volte ad un'asportazione incompleta dell'alcali, non danno origine che a svariati miscugli di sostanze.

Che il composto  $\text{Ni}^3\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$  sia il prodotto di un'idrolisi apparisce del resto evidente osservando i dati analitici da noi sopra riportati. Infatti dal prodotto I, contenente il 6,02 % di alcali e che mostra il rapporto  $\frac{\text{Ni}}{\text{O}} =$

$= \frac{10}{14.32}$ , insistendo con lavaggi sempre più intensi, si giunge al prodotto V

da cui quasi tutto l'alcali è stato asportato e per il quale si ha il rapporto  $\frac{\text{Ni}}{\text{O}} = \frac{10}{13.40}$ . Ricordando ora che il prodotto I era già stato sottoposto a

molti e ripetuti lavaggi con acqua bollente (la qual cosa deve far ritenere scomposta ogni traccia di perossido alcalino), il rapporto  $\frac{\text{Ni}}{\text{O}} = \frac{10}{14.32}$  pre-

sentato da esso, e molto più elevato di quello  $\frac{\text{Ni}^3}{\text{O}^4}$ , accenna evidentemente

all'esistenza iniziale di un sale sodico formato da un ossido superiore del nichel. Si osserva difatti che a mano a mano che l'alcali viene asportato e

che quindi si demolisce l'edificio salino, diminuisce anche il rapporto  $\frac{\text{Ni}}{\text{O}}$ ,

giacchè l'ossido superiore del nichel, che funziona in tal caso da debole acido e che è messo gradatamente in libertà, non conserva allo stato isolato quella stabilità che invece può presentare combinato con l'ossido di sodio.

Lasciando perciò in disparte i lavaggi con acqua noi abbiamo fatto vari tentativi per isolare il composto originario cristallino, quale si forma per azione del perossido di sodio sul nichel, ed abbiamo raggiunto nel miglior

modo l'intento agendo nel modo seguente. Eseguita la fusione, nel modo sopra descritto, e sospesa l'azione del calore, il crogiuolo veniva posto a raffreddare in ambiente secco e privo di anidride carbonica. Tornato alla temperatura ordinaria, si distaccava da esso, tutta di un pezzo, la massa alcalina contenente frammisti i cristallini del composto nichelico, ponendola per qualche ora nel vuoto su potassa, dopo averla frantumata in tre o quattro porzioni. Triturandola quindi a poco per volta entro un mortaio si riduceva in polvere, evitando con la rapidità dell'operazione l'azione dell'umidità e dell'anidride carbonica atmosferica. Il prodotto appena polverizzato si poneva subito entro un imbuto a robinetto in cui era contenuta una certa quantità di ioduro di metilene ( $D = 3,28$ ). Approfittando così della rilevante densità di questo liquido, dopo avere ripetutamente agitato l'imbuto chiuso, avveniva in capo a qualche tempo una netta separazione fra il composto cristallino pesante, che si deponiva in bello strato lucente al disopra del robinetto, e la ganga alcalina che rimaneva galleggiante. Fatto sgocciolare lo strato cristallino in un piccolo becker, lo si lavava bene e rapidamente con toluolo e poi, raccogliendolo con una spatola, si poneva di nuovo, steso su mattonella porosa, nel vuoto su potassa. I vari prodotti separati con questo procedimento, durante il quale si evitava qualsiasi contatto di sostanze organiche (carta da filtro, ecc.), mantenevano l'originaria lucentezza di acciaio e si presentavano in piccole laminette cristalline, alcune delle quali a perfetto contorno esagonale. Lasciati invece all'aria, dopo breve tempo perdevano la loro lucentezza, ricoprendosi di uno strato biancastro di carbonato sodico.

Osservato con forte ingrandimento il composto così separato si mostrò completamente uniforme. Va ricordato a tale proposito che la densità dello ioduro di metilene si presenta per la separazione suddetta un poco eccessiva e fa sì che i cristallini più piccoli del composto nichelico, visibili per la loro lucentezza, rimangano in parte sospesi, al disotto della ganga alcalina, e non riescano se non dopo lungo tempo a deporsi insieme alla parte principale, cristallizzata in belle laminette. Piuttosto che diminuire la densità dello ioduro di metilene abbiamo però preferito di perdere piccole quantità di prodotto ed essere completamente sicuri sull'assenza di impurezze derivanti dalla ganga alcalina.

Un primo prodotto così separato ed analizzato nel modo sopra descritto, fornì i seguenti rapporti atomici:



vale a dire  $\text{Ni}^3 : \text{O}^2 : \text{Na}$ . Lo stesso prodotto ha dato poi le percentuali seguenti:

	Trovato			Calcolato per $\text{Ni}^3 \text{ O}^2 \text{ Na}^2$
	I	II	Media	
Ni	55.17	55.02	55.09	55.34
O att.	9.61	9.54	9.57	10.06
Na	15.02	14.92	14.97	14.49



Il nichelito da noi separato corrisponde alla formola grezza  $\text{Ni}^3 \text{O}^6 \text{Na}^2$ , come hanno mostrato di possedere altri prodotti preparati ed isolati nel modo descritto, offrendo anche questi però un leggero difetto di ossigeno attivo.

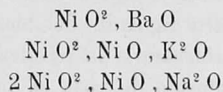
La preparazione di tale nichelito, la quale offre di per sè stessa un rendimento scarso, che va notevolmente diminuendo durante le manualità dell'operazione, è vincolata in massimo grado alla temperatura a cui si effettua e si mantiene la fusione. Spingendosi infatti dal rosso-scuro ( $600^\circ\text{-}700^\circ$ ) al rosso-bianco, non solo il rendimento della fusione diminuisce moltissimo, ma si ha un prodotto cristallino con un contenuto di ossigeno molto minore e generalmente non corrispondente a rapporti atomici esatti e traducibili in formole. Questo minore contenuto di ossigeno attivo è disceso in taluni casi dal 10 % fino al 7 ed anche al 5 %, nè, riportandosi alle relative percentuali del nichel, è stato possibile dedurne alcun rapporto (1).

La formola  $\text{Ni}^3 \text{O}^6 \text{Na}^2$  risultata per il nostro nichelito può così scindersi:



si ha cioè una formola che si avvicina molto a quella  $\text{Ni} \text{O}^2, \text{Ni} \text{O}, \text{K}^2 \text{O}$  di Hofmann e Hiendlmaier (loc. cit.) e che trova riscontro nella composizione di un cobaltito-cobaltoso  $2 \text{Co} \text{O}^2, \text{Co} \text{O}, 2 \text{H}^2 \text{O}$  preparato ed analizzato da questi stessi due autori.

I nicheliti finora noti:



sono naturalmente idrolizzabili con grande facilità e l'ossido di nichel messo in libertà può conservare tutto o perdere parte del suo ossigeno, a seconda dell'intensità dei lavaggi e della temperatura a cui questi vengono

(1) Circa l'influenza che a tal riguardo può avere le temperatura ci sembra opportuno ricordare che Rousseau (loc. cit.) a circa  $800^\circ$  ha ottenuto il cobaltito  $2 \text{Co} \text{O}^2, \text{Ba} \text{O}$ , mentre elevando la temperatura fra  $1000\text{-}1100^\circ$  ha isolato il cobaltito  $\text{Co} \text{O}^2, \text{Ba} \text{O}$ . Egli ha inoltre osservato che continuando ad elevare la temperatura, si formano dei prodotti sempre diversi ed infine i due componenti restano separati.

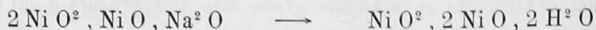
Ma questo fatto apparisce anche più evidente esaminando i seguenti manganiti di calcio ottenuti tutti allo stato cristallino:

$5 \text{Mn} \text{O}^2, \text{Ca} \text{O}$	al rosso	(Risler)
$3 \text{Mn} \text{O}^2, \text{Ca} \text{O}$	verso $800^\circ$	(Rousseau)
$2 \text{Mn} \text{O}^2, \text{Ca} \text{O}$	$800^\circ\text{-}1000^\circ$	"
$\text{Mn} \text{O}^2, \text{Ca} \text{O}$	$1000^\circ\text{-}1100^\circ$	"
$\text{Mn} \text{O}^2, 2 \text{Ca} \text{O}$	al rosso aranciato	"

eseguiti. Così Hoffmann ed Hiendlmaier, idrolizzando il loro nichelito con acqua ghiaccia, sono riusciti a conservarne il grado di ossidazione:



mentre noi, eseguendo lavaggi con acqua bollente, siamo discesi dal grado  $\text{Ni}^3 \text{O}^5$  a quello  $\text{Ni}^3 \text{O}^4$ :



Interessante da ricordarsi a tale riguardo è il fatto che questi prodotti dell'idrolisi conservano inalterato l'aspetto cristallino proprio dei relativi sali alcalini da cui derivano.

Ciò può spiegarsi, come esprime anche Hofmann, riflettendo al volume molecolare pressochè eguale delle molecole che si scambiano, e cioè di due molecole di acqua che subentrano in luogo di una di ossido alcalino. Nel caso del nichelito potassico si ha infatti  $\text{K}^2 \text{O} = 35$ ;  $2 \text{H}^2 \text{O} = 36$ .

L'esistenza di questo nuovo nichelito alcalino da noi isolato porta un'altra conferma alla sicura esistenza del biossido di nichelio, e reca anche una conferma a quanto uno di noi ha già avuto occasione di asserire circa gli ossidi superiori del nichelio.

Vale a dire allo stato attuale delle conoscenze *i veri ossidi* del nichel sono da ritenersi soltanto  $\text{Ni O}$  ed  $\text{Ni O}^2$ , dalla cui combinazione possono prendere origine svariati ossidi di tipo salino. Ma, lasciando a parte l'esistenza, interessante per molti riguardi, del biossido di nichelio, apparisce chiaro come debba ancora dimostrarsi la trivalenza del nichel così generalmente sostenuta senza fondamento di sorta ed in base ad analogie insussistenti col cobalto.

Da tutto quanto è finora noto e dall'esistenza dei nicheliti suddetti, apparisce troppo evidente che all'ossido cristallizzato  $\text{Ni}^2 \text{O}^3, 2 \text{H}^2 \text{O}$ , isolato da Hofmann nel modo ricordato, spetta la costituzione di un nichelito nicheloso  $\text{Ni O}^2, \text{Ni O}, 2 \text{H}^2 \text{O}$ , come infatti gli assegna lo stesso Hofmann, basandosi sulle nostre precedenti ricerche. Noi abbiamo già dimostrato che gli idrati nichelici, fioccosi, amorfi (quali si ottengono agendo con vari ossidanti sulle soluzioni nichelose), anche avendo allo stato umido un rapporto  $\frac{\text{Ni}}{\text{O}}$  superiore alla formola  $\text{Ni}^2 \text{O}^3$  ( $= \text{Ni O}^2, \text{Ni O}$ ), essiccandosi non si arrestano a questo rapporto, ma procedono oltre con la perdita dell'ossigeno verso la forma  $\text{Ni O}$ , preferendo generalmente il rapporto  $\text{Ni}^5 \text{O}^7$  ( $= 2 \text{Ni O}^2, 3 \text{Ni O}$ ).

L'aver Hofmann potuto mantenere inalterato il rapporto  $\text{Ni O}^2, \text{Ni O}$  ( $= \text{Ni}^2 \text{O}^3$ ) è dipeso evidentemente dalla natura *cristallina* del suo composto, nel quale certamente le molecole di acqua non presentano a parità di

condizioni la stessa tensione di vapore quale può sussistere in idrati nichelici *amorfi, fioccosi*. È noto appunto, specialmente per merito delle estese ricerche di L. Wöhler (1), quanto la perdita dell'ossigeno sia in tali casi vincolata alla tensione di vapore manifestata dalle molecole di acqua.

Allo stato amorfo l'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , aq presenta pochissima o nessuna stabilità, e noi torneremo presto a confermarlo con nuovo corredo di dati sperimentali. Mentre esso, qualora effettivamente rappresentasse un tipo di combinazione, dovrebbe possedere una certa stabilità, in qualsiasi modo preparato (come avviene per l'ossido  $\text{Co}^2\text{O}^3$ ), soprattutto perchè il nichelio è capace di spingersi fino al biossido.

Considerando le conoscenze attuali sugli ossidi superiori del nichelio e sui nicheliti su mentovati non possono finora trarsi che conclusioni negative per la trivalenza del nichelio. Senza escluderla *a priori* essa dovrà essere dedotta dall'esistenza di qualche sicura combinazione che in futuro si riuscisse a preparare.

**Chimica.** — *Sulle condizioni di precipitazione dei solfuri metallici* (2). Nota di M. PADOA e L. CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Oggetto della presente Nota è la continuazione e l'estensione teorica e sperimentale dello studio dei fenomeni che accompagnano la precipitazione dei solfuri metallici con idrogeno solforato dai sali: ricerca già iniziata da uno di noi con G. Bruni (3). Già fu notata in via qualitativa e generale l'influenza della pressione negli equilibri considerati. Per una comprensione rigorosa e generale, tenendo conto in primo luogo delle leggi dell'equilibrio così come si deducono dal principio di massa e considerando i due elettroliti fondamentali del nostro caso ( $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{MS}$ ), avremo:

$$(I) \quad C_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_1 = C_{\text{H}}^2 \cdot C_{\text{S}} - C_{\text{MS}} \cdot K_2 = C_{\text{M}} \cdot C_{\text{S}}$$

dove  $C_{\text{H}_2\text{S}}$  rappresenta la concentrazione dell' $\text{H}_2\text{S}$ ,  $C_{\text{H}}$  quella dell' $\text{H}'$ ,  $C_{\text{S}}$  quella dell' $\text{S}'$ ,  $C_{\text{M}}$  quella del  $\text{M}''$  (ione metallico bivalente) e  $C_{\text{MS}}$  quella

(1) Zeitschr. f. anorg. Chem., 40, 423; 46, 323.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) G. Bruni e M. Padoa, questi Rendiconti, 1905, II, 525.

Su tale questione avremmo proseguito insieme le ricerche se uno di noi (Bruni) non fosse partito da Bologna; in seguito a ciò stabilimmo di dividerci il lavoro e di continuarlo ciascuno per proprio conto. Per varie circostanze il primo di noi non ebbe ancora opportunità di seguire lo studio dell'argomento.

G. BRUNI e M. PADOA.