

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

giacchè è noto<sup>(1)</sup> che tanto l'acido iodico che i iodati decompongono l'acqua ossigenata senza venirne punto alterati.

La liberazione di iodio e quindi la riduzione dell'acido iodico deve dunque attribuirsi alla presenza del Cerio. Non è però necessario che il Cerio si trovi nella forma tetravalente perchè detta reazione avvenga. Anche aggiungendo poche gocce di una soluzione di solfato o di nitrato ceroso a una soluzione di acido iodico e acqua ossigenata (acidificata con acido solforico per impedire la precipitazione del iodato ceroso) si ha tosto liberazione di iodio. Impiegando soluzioni concentrate e operando a caldo la reazione è molto violenta. Tale reazione non è data dai sali di Lantanio, di Neodimio, di Praseodimio, di Yttrio, di Samario e di Erblio, bensì dai sali manganosi.

Mi riservo di studiare il meccanismo di questa reazione continuando le mie ricerche già iniziate<sup>(2)</sup> sulle proprietà catalitiche degli elementi delle terre rare.

*Chimica. — Nuove ricerche sull'ossido superiore del nichelio*<sup>(3)</sup>.

Nota di I. BELLUCCI ed E. CLAVARI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In una Nota pubblicata nell'anno decorso<sup>(4)</sup> abbiamo riassunto i risultati di alcune ricerche da noi compiute sull'ossido superiore del nichelio. Da tali ricerche sono emersi due punti salienti: 1° che il nichelio è capace di elevarsi con il grado di ossidazione fino al biossido  $\text{NiO}^2$ : 2° che, seccando, anche nelle condizioni più blande, gli ossidi idrati di nichelio aventi allo stato umido un contenuto di ossigeno al disopra della forma  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , si giunge dopo l'essiccamento ad ossidi con un contenuto di ossigeno inferiore all' $\text{Ni}^2\text{O}^3$ . Nessuno degli idrati nichelici amorfi, da noi analizzati allo stato secco, ha mostrato infatti di possedere il grado di ossidazione  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , ma sempre uno inferiore e più o meno secondo la natura e l'intensità dell'essiccamento. Il quale fatto ci ha portato necessariamente a concludere che l'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$  non è stabile.

Circa la prima parte di tali risultati noi non abbiamo nulla da aggiungere: l'esistenza del biossido  $\text{NiO}^2$  ha ricevuto recentemente<sup>(5)</sup> nuove conferme dalla preparazione di due nicheliti ben definiti e cristallizzati ed essa trovasi in armonia sia con i caratteri generali del nichelio considerato in sè

(1) S. Tanatar, *Berichte* 32, 1015 (1897).

(2) *Rendiconti R. Accademia dei Lincei*, 1907, p. 399.

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

(4) *Gazzetta Chim. Ital.*, 36, I, pag. 58.

(5) Hofmann e Hiendlmaier (*Berichte*, 39, 3184, 1906); Bellucci e Rubegni (*Gazz. Chim. Ital.*, 37, I, 250. 1907).

stesso, sia con la posizione di questo metallo nel sistema periodico, sopra al palladio ed al platino.

Intorno alla seconda parte dei nostri risultati, riguardante la non stabilità dell'ossido  $\text{Ni}^3\text{O}^3$ , crediamo invece opportuno, per quanto diremo più oltre, di ricordare alcune considerazioni già esposte nella nostra Memoria sopra citata e di aggiungerne altre, portando anche il contributo di nuovi dati sperimentali a maggior conferma di quelli precedenti.

Le ricerche compiute da noi erano effettivamente dirette a definire quale fosse la forma superiore di ossidazione alla quale può arrivare il nichelio, intorno alla quale esistevano le più incerte e contraddittorie notizie. Da taluni si ammetteva infatti che con i vari ossidanti per via umida si formasse esattamente l'ossido  $\text{Ni}^3\text{O}^3$ , da altri l' $\text{Ni}^3\text{O}^5$  od al massimo l' $\text{Ni}^4\text{O}^7$ . Trattavasi adunque di effettuare delle ricerche sistematiche in proposito, utilizzando vari ossidanti, in condizioni opportune di concentrazione e di temperatura, la qual cosa era tanto più necessariamente sentita non solo perchè un simile lavoro, molto esteso ed accurato, era stato poco tempo addietro compiuto dall'Hüttner per gli ossidi del cobalto (<sup>1</sup>), quanto perchè il definire quale fosse l'ossido superiore del nichelio poteva offrire importanza per la controversa posizione di questo elemento nel sistema periodico. L'Hüttner è riuscito ad ossidare il cobalto fino all'ossido  $\text{CoO}^2$ ; le nostre ricerche hanno definito egualmente l'esistenza di un idrato di  $\text{NiO}^2$ , togliendo di mezzo come forme limiti gli ossidi  $\text{Ni}^3\text{O}^3$ ,  $\text{Ni}^4\text{O}^7$ , ecc.

Data la stabilità molto limitata di tale ossido superiore, il rapporto  $\frac{\text{Ni}}{\text{O}^2}$  non fu da noi potuto accertare che in idrati umidi, appena preparati e lavati, come del resto l'Hüttner aveva accertato quello  $\frac{\text{Co}}{\text{O}^2}$  con un metodo indiretto, vale a dire dalla quantità di ossidante (jodio) consumata nel processo di ossidazione. Era però logico di sperimentare come si comportasse durante l'essiccamento l'idrato di biossido da noi ottenuto, ed a tal uopo vari idrati nichelici, con contenuto di ossigeno più o meno vicino all' $\text{NiO}^2$ , furono da noi lasciati all'aria, a temperatura ordinaria, fino a ridursi per triturazione allo stato di polvere secca. Determinando il rapporto fra il nichel e l'ossigeno in questi ultimi idrati si trovò che esso era sceso al disotto dell'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , verso la forma  $\text{NiO}$ .

Questo risultato tanto più inaspettato, dappoichè in qualsiasi Trattato trovasi descritto non solo l'ossido idrato  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , aq, ma anche l'ossido anidro  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , ci portarono necessariamente ad effettuare un'estesa serie di ricerche relativamente all'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ . Tali ricerche, da noi compiute in continuo parallelo fra le soluzioni nichelose e le cobaltose, condussero al risultato che

(<sup>1</sup>) Zeitschr. f. Anorg. Chem. 27, 81 (1901).

mentre l'ossido  $\text{Co}^2\text{O}^3$ , aq, come era noto, offre notevole stabilità allo stato secco, in nessun caso si trovò un idrato di nichelio avente allo stato di sechezza il grado di ossidazione  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , ma costantemente un contenuto di ossigeno inferiore e più o meno verso la forma  $\text{NiO}$  a seconda del modo di essiccamento.

Intorno alla non stabilità dell'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , percorrendo tutta la vasta e discorde letteratura degli ossidi del nichel, trovavasi un unico accenno in una breve Nota pubblicata dal Bayley nel 1879 (1). Questo A. aveva infatti osservato che l'idrato nichelico, ottenuto ossidando con un ipoclorito l'idrato nicheloso, corrisponde allo stato umido all'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , aq. Se si lascia però seccare questo idrato sopra l'ac. solforico, il suo contenuto di ossigeno discende al disotto dell'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$  e precisamente al rapporto  $\text{Ni}^2\text{O}^{11}$ .

I risultati delle nostre ricerche hanno pienamente confermato e generalizzato questa osservazione del Bayley, rimasta del tutto inosservata fino ai giorni nostri, nei quali tuttora si persiste a ritenere non solo sicura l'esistenza dell'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , ma ben notevole la sua stabilità.

Noi non possiamo addentrarci nuovamente nelle numerose considerazioni che per esteso abbiamo già svolto nella nostra Nota citata; ricorderemo solo come nemmeno in alcuno dei processi per via secca (riscaldamento del nitrato, carbonato nichelosi, ecc.) abbiamo potuto osservare la formazione dell'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , contrariamente a quanto trovavasi descritto nella letteratura.

I risultati complessivi del nostro lavoro ci hanno portato a ritenere che i veri ossidi del nichelio siano per ora rappresentati soltanto da  $\text{NiO}$  ed  $\text{NiO}^2$ , a prescindere da quelli possibili di tipo salino. Non conoscendosi ancora nulla di positivo intorno a composti derivati da una forma di ossidazione del nichelio superiore alla bivalente, giacchè i pochi tentativi fatti in proposito (2), non hanno finora appodato a nulla di certo, quando anche si riuscisse ad ottenere costantemente allo stato umido o secco l'idrato nichelico  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , aq, in base alle conoscenze attuali, si sarebbe portati a considerarlo come un ossido di tipo salino  $\text{NiO}^2$ ,  $\text{NiO}$ , aq.

A queste nostre conclusioni hanno invero recentemente dato una conferma K. A. Hofmann e Hiendlmaier (3). Questi Autori hanno ottenuto, per azione del perossido di potassio sul nichel metallico, il nichelito cristallizzato  $\text{NiO}^2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{K}^2\text{O}$ , il quale, cautamente trattato con acqua ghiaccia, ha dato come prodotto di idrolisi l'ossido  $\text{NiO}^2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$  dello stesso aspetto cristallino del nichelito originario. L'aver Hofmann potuto mantenere inalterato il grado di ossidazione  $\text{NiO}^2$ ,  $\text{NiO}$  ( $= \text{Ni}^2\text{O}^3$ ) è dipeso certamente dalla natura cristallina del composto, conoscendosi infatti come la tensione del

(1) *Chemic. New.* 39, 81.

(2) Nagendra (*Zeitschr. f. Anorg.* 13, 16, 1897); Tubandt (*id. id.* 45, 73, 1905); Benedict (*Journ. Americ. Chemic. Soc.*, 28, 171, 1906).

(3) *Loc. cit.*

vapor d'acqua, alla quale in casi simili è strettamente legata la perdita dell'ossigeno, sia molto minore in idrati cristallizzati di quello che in idrati amorfi. Lo stesso Hofmann, basandosi sui risultati delle nostre ricerche, interpreta il suo prodotto di idrolisi secondo la formula  $\text{NiO}^2, \text{NiO}, \text{H}^2\text{O}$ .

Ancor più recentemente uno di noi <sup>(1)</sup>, facendo agire ad elevata temperatura il perossido di sodio sul nichel metallico, ha potuto isolare un altro nichelito ben definito e cristallizzato della formula  $2\text{NiO}^2, \text{NiO}, \text{Na}^2\text{O}$ , la quale dimostra nel modo più evidente come anche il nichelito di Hofmann debba essere interpretato quale derivato del biossido  $\text{NiO}^2$ .

Questi due nicheliti, a base mista nicheloso-alcalina, non portano del resto che una conferma all'esistenza del biossido di nichelio, il quale acquista notevole stabilità entrando a funzionare da debole acido in combinazioni saline.

Gli ossidi superiori del nichelio hanno però richiamato recentemente l'attenzione di due sperimentatori, i quali si sono occupati di tale argomento solo perchè esso si ricollegava a ricerche da loro intraprese, di indole elettrochimica. Sono appunto le ricerche di questi due chimici che dobbiamo brevemente prendere in esame e che hanno soprattutto dato motivo alla presente Nota.

Il primo di essi, I. Zedner, in due Note successive pubblicate nella *Zeitschrift für Elektrochemie*, ha voluto definire la natura e le proprietà fisico-chimiche dell'ossido superiore del nichel che si depone sugli elettrodi degli accumulatori Iungner-Edison. La sua prima Nota <sup>(2)</sup> è comparsa durante la stampa della nostra Memoria e noi già fin d'allora abbiamo preso l'occasione per fare intorno ad essa alcune considerazioni. Lo Zedner, ammettendo *a priori* che il grado di ossidazione del nichelio esattamente studiato <sup>(?)</sup> sia rappresentato dall'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , ha preparato quest'ossido « durch gelindes Glühen von Nickelnitrat » ovvero anche « durch Oxydation von gefälltem Nickelhydroxyd mittels Chlor » e con misure elettriche ha stabilito che l'ossido così ottenuto era identico a quello depositosi sulle lamine positive degli accumulatori Edison, concludendo perciò che questo non poteva essere che l'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ .

A maggior conferma di tali sue conclusioni lo Zedner ha voluto preparare un ossido di nichel elettrolizzando in speciali condizioni con anodo di platino, una soluzione di solfato nicheloso, in presenza di acetato sodico. Però con tale preparazione lo Zedner è riuscito ad ottenere soltanto quantità minime di idrato nichelico (gr. 0,10-0,12) che egli ha tuttavia seccato nel vuoto su acido solforico ed all'analisi ha poi trovato corrispondenti al grado di ossidazione  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ .

<sup>(1)</sup> Bellucci e Rubegni (loc. cit.).

<sup>(2)</sup> *Zeitschr. f. Elektroch.*, 11, 809, 1905.

Secondo lo Zedner sarebbe adunque possibile ottenere l'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$  o per riscaldamento del nitrato nicheloso (1) o per ossidazione dell'idrato nicheloso col cloro, ed inoltre un idrato nichelico amorfo, seccato nel vuoto sopra ac. solforico, presenterebbe il grado di ossidazione  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , in completo disaccordo con i risultati delle nostre ricerche, dalle quali si è concluso che tali metodi di formazione non portano all'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , e che non si riesce ad avere l'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , aq allo stato secco, nemmeno effettuando gli essiccamenti all'aria ed a temperatura ordinaria.

Trascorsi pochi mesi dalla sua prima Nota lo Zedner ne ha pubblicata una seconda (2) nella quale ha voluto stabilire anche il grado di idratazione dell'idrato di  $\text{Ni}^2\text{O}^3$  che si depone sulle lamine degli accumulatori, concludendo che ad esso spetta la formola  $\text{Ni}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ , ossia  $\text{Ni}(\text{OH})^3$ .

Ma un'altra Nota è apparsa quasi nel medesimo tempo, nella stessa Zeitschrift, per opera di H. Riesenfeld (3), nella quale è descritta incidentalmente la formazione elettrolitica di un perossido di nichel. Il Riesenfeld ha elettrolizzato una soluzione di solfato di nichel, alcalinizzata con idrato sodico, immergendo completamente l'anodo di platino nell'idrato nicheloso, ed il catodo in una cella porosa di argilla contenente una soluzione acquosa di solfato sodico. In tal modo il precipitato verde di idrato nicheloso perossidandosi, assume a poco a poco un colorito sempre più nero.

Il Riesenfeld ha raccolto su filtro tale precipitato nero, lo ha ben lavato, e quindi seccato a  $100^\circ$  fino a costanza di peso. Ha determinato poi in esso la sola percentuale del nichel e noi qui riportiamo a maggior chiarezza i suoi risultati (loc. cit., pag. 623):

« Es wurde gefunden:

« 49,3 % Ni entsprechend dem Tetrahydrat  $\text{Ni}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$  mit 49,45 % Ni.

« Beim Erhitzen auf 200 bis  $220^\circ$  verliert das Tetrahydrat 2 Mol. Wasser.

« 58,3 % Ni entsprechend  $\text{Ni}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  mit 58,15 %.

« Die Existenz dieser beiden Hydrate erscheint demnach als sicher erwiesen ».

Secondo il Riesenfeld può adunque l'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$  resistere inalterato col suo contenuto di ossigeno fino alla temperatura di  $220^\circ$  (4).

(1) A proposito del riscaldamento del nitrato nicheloso, ricordiamo quanto dice il Brunck (Zeitschr. f. Anorg. Chem. 10, 240 (1895)) circa i suoi tentativi per preparare in tal modo l'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ . Egli ha ottenuto « .... ein Produkt, das beim Auswaschen mit heissem Wasser immer heller an Farbe wurde, bis schliesslich ein dunkelgraues Pulver blieb, welches grösstenteils aus Oxydul bestand und nur wenig Oxyd beigemischt enthielt ».

Le prove da noi ripetute a tal riguardo hanno pienamente confermato che questo metodo non porta che ad ossido nicheloso impuro di piccole quantità di ossido superiore.

(2) Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 463 (1906)

(3) Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 621 (1906).

(4) Il Riesenfeld ricorda che anche il Wernicke (Pogg. Ann. 141, 121, 1870), ha

Giova qui del resto osservare che le ricerche compiute dallo Zedner e dal Riesenfeld sono d'indole prevalentemente elettrochimica e partono secondo noi dal preconcetto della stabilità dell'ossido  $Ni^2O^3$ , preconcetto finora derivato da quelle analogie che si son volute forzatamente ideare e mantenere fra il nichelio ed il cobalto, due metalli che si differenziano moltissimo specialmente per quello che riguarda le forme superiori di ossidazione. Noi non possiamo trovare altro che in questo preconcetto la spiegazione dei dati ottenuti dallo Zedner e dal Riesenfeld, non potendo dal nostro lato che confermare quanto avevamo asserito nella nostra prima Memoria, a proposito dell'ossido  $Ni^2O^3$ .

Nel lungo corso delle nostre ricerche noi non abbiamo trascurato di analizzare numerosi campioni di ossido nichelico puro (Nicheloxyd; taluni anche Kobaltfrei) provenienti dalle fabbriche Kahlbaum e Merck. Il loro contenuto di ossigeno attivo si è in ogni caso appalesato minimo, talora da colorare appena in giallognolo la soluzione di ioduro potassico. Ciò che conferma il falso concetto che ha dominato sin qui sulla stabilità dell'ossido nichelico, poichè evidentemente tali ossidi nichelici, i quali avevano un debole contenuto di acqua, erano stati seccati fortemente in stufa ovvero ottenuti per via secca.

Nè vogliamo qui dimenticare, a maggior conferma di quelle già precedentemente esposte, alcune altre ricerche da noi eseguite, delle quali possiamo così sommariamente riassumere i risultati ottenuti.

Da una notevole quantità di idrato nichelico, avente allo stato umido il grado di ossidazione  $\frac{Ni}{O} = \frac{10}{14.45}$ , vennero prelevate diverse porzioni e sottoposte singolarmente ai seguenti trattamenti:

1°, posto direttamente a seccare nel vuoto sopra ac. solforico (senza cioè lasciarlo prima seccare all'aria). Allo stato di completa secchezza si trovò  $\frac{Ni}{O} = \frac{10}{13.26}$ ;

ottenuto per elettrolisi un idrato di nichel della formola  $Ni^2O^3 \cdot 2H^2O$ . Però non ricorda che il Wernicke stesso aveva notato che tale ossido conteneva meno ossigeno del teorico.

Per formarci un concetto dell'azione di un'elevata temperatura sopra l'ossido nichelico abbiamo riscaldato a 200-220°, sia all'aria (come il Riesenfeld), sia in corrente di ossigeno, un idrato nichelico preventivamente seccato all'aria, a temperatura ordinaria. Allo stato iniziale tale idrato possedeva il rapporto  $\frac{Ni}{O} = \frac{10}{13.80}$ , cioè già al disotto di  $Ni^2O^3$ ; ed ecco i rapporti che abbiamo ottenuto analizzandolo dopo l'essiccamento a 200-220°:

	all'aria	in corrente di O
$\frac{Ni}{O}$	$\frac{10}{10.32}$	$\frac{10}{10.61}$

rapporti i quali dimostrano che a tale temperatura si giunge quasi all'ossido  $NiO$ .



2°, lasciato per un mese sotto acqua distillata, a temperatura ordinaria, discese al rapporto  $\frac{\text{Ni}}{\text{O}} = \frac{10}{13.83}$ ;

3°, bagnato con soluzione concentrata di idrato di potassio e steso poi all'aria su mattonella porosa, si ridusse egualmente al rapporto  $\frac{10}{13.77}$ ;

4°, bollito con acqua in storta di platino, munita di refrigerante a ricadere, dette:

dopo 12 ore di ebollizione	$\frac{\text{Ni}}{\text{O}} = \frac{10}{13.32}$
" 30 " " " "	$\frac{10}{12.19}$
" 48 " " " "	$\frac{10}{11.13}$
" 60 " " " "	$\frac{10}{10.39}$

Vale a dire, dopo prolungata ebollizione in seno all'acqua, si ha riduzione ad ossidulo.

Un idrato cobaltico umido (titolo originario  $\frac{\text{Co}}{\text{O}} = \frac{10}{15.07}$ ) bollito per 36 ore, nella stessa storta di platino, discese soltanto al rapporto  $\frac{10}{14.04}$ . Vedasi con ciò la differenza di resistenza fra l'ossido di nichel e quello di cobalto.

È opportuno anche ricordare a tal riguardo che il Wöhler (1), bollendo con acqua il biossido idrato di palladio  $\text{PdO}_2$ , aq., precipitato di fresco, ha accertato che esso si riduce facilmente a  $\text{PdO}$ , aq., in analogia con quello che succede per il nichel.

Tali risultati non fanno adunque che maggiormente illustrare la debole stabilità dell'ossido nichelico.

Ci è sembrato necessario ricordare quanto sopra abbiamo esposto per riaffermare in modo completo i risultati sperimentali già esposti nella nostra Nota, in quella parte che riguarda la non stabilità dell'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$ , a proposito della quale lo Zedner ed il Riesenfeld giungono a dati così diversi dai nostri.

Apparirà del resto giustificato l'insistere sopra questo punto, ripensando all'importanza che può avere la stabilità o meno dell'ossido  $\text{Ni}^2\text{O}^3$  (l'unico composto sul quale fino ad oggi potrebbe basarsi la trivalenza del nichelio) nei riguardi della posizione del nichel nel sistema periodico.

(1) Zeitschr. f. Anorg. Chem. 46, 332 (1905).



Uno di noi ha già compiuto un esteso studio in parallelo sui solfosali del nichelio e del cobalto, ottenuti per via ignea in uno stato cristallino ben definito. I risultati ottenuti da tali ricerche, i quali tra breve verranno pubblicati, non faranno che riaffermare il grande distacco che corre fra il cobalto ed il nichelio, in riguardo alla loro forma superiore di ossidazione, e porteranno un grande appoggio alle conclusioni a cui siamo giunti con lo studio degli ossidi.

Chimica. — *Sui sali di Roussin* (1). Nota di I. BELLUCCI e F. CARNEVALI presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In prosecuzione di due Note pubblicate sullo stesso argomento (2) ricordiamo che uno di noi ha già dimostrato l'esistenza di sali di Roussin  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{R}'$ , ove  $\text{R}'$  è rappresentato rispettivamente da una molecola di idrossilammina, idrazina, fenilidrazina e semicarbazide, ponendo così in rilievo la forte complessità e resistenza dell'anione  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]'$  che rimane inalterato, in ambiente leggermente alcalino, di fronte all'azione di energici riducenti, come alcuni di quelli ora ricordati. Tali reattivi erano stati infatti adoperati con la speranza di ottenere dei prodotti di riduzione specialmente dai sette gruppi NO, finora ammessi nella costituzione dell'anione suddetto, prodotti che avrebbero potuto recare molta luce sulla complessa costituzione di questi sali.

Fino ad oggi del tipo  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{R}'$ , oltre i quattro suaccennati, sono noti con sicurezza soltanto ferro-nitrosolfuri di basi monovalenti e precisamente quelli in cui  $\text{R}' = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}^4, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{TI}'$ , ottenuti da Roussin, Pawel ed Hofmann. Per quanto questi AA. abbiano fatto vari tentativi non è stato loro possibile di salificare con radicali alchilici l'anione  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]'$ ; Pawel (3) infatti, trattando il nitrosolfuro di sodio con ioduro di metile, ed Hofmann e Wiede (4) quello talloso con lo stesso ioduro, non sono riusciti ad effettuare il doppio scambio desiderato e ad ottenere qualche etere che probabilmente si presterebbe bene a determinazioni di peso molecolare.

Intorno a ferro-nitrosolfuri di basi polivalenti si hanno pochissime ed incerte notizie, credendo Pawel di avere ottenuto un sale ferroso, decomponendo il nitrosolfuro di sodio a freddo con acido solforico concentrato, ed analizzando un prodotto che egli stesso descrive come dotato di pochissima o nessuna stabilità.

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

(2) Bellucci e Venditori, Gazz. Chim. Ital. 35 (2) 518 (1905); Bellucci e Cecchetti, id., id. 37 (1) 162 (1907).

(3) Berichte, 15, 2607 (1882).

(4) Zeitsch. f. Anorg., 9, 295 (1895).