

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Cristalli lucenti, aghiformi, completamente insolubili tanto nei carbonati che negli idrati alcalini.

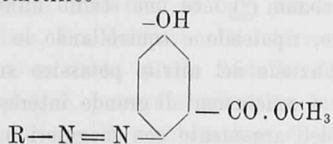
b) La frazione del precipitato primitivo solubile in idrato potassico, viene trattata con una corrente di anidride carbonica. Si forma tosto un precipitato che cristallizza dall'alcool in cristallini rossi brillanti che fondono a 155°.

Analisi:

Sost. gr. 0,2352; CO₂.gr. 0,4924; H₂O.gr. 0,0881.

	Trovato %	Calcolato per l'etere mono C ₁₄ H ₁₁ O ₃ N ₂ Cl
C.	57,52	57,83
H.	4,12	3,7

Questo etere monometilico



è facilmente solubile negli idrati alcalini dai quali precipita per azione dell'anidride carbonica; è insolubile nei carbonati alcalini.

c) Le acque madri separate da quest'ultima frazione, trattate con acido cloridrico diluito danno subito un precipitato voluminoso, giallo-chiaro, che raccolto e cristallizzato dall'alcool fonde a 230°-235° con decomposizione ed ed è l'azocorpo di partenza inalterato.

Chimica. — *Sopra alcuni sali complessi dell'iridio.* — *Iridoossalati* (1). Nota di C. GIALDINI, presentata dal Socio S. CANIZZARO.

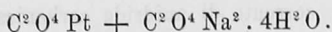
Lo studio dei sali complessi dei metalli del gruppo del platino contenenti il residuo dell'acido ossalico, pure essendo molto importante ed avendo anche un interesse speciale dal punto di vista teoretico, non è esteso che ad una piccola parte di essi.

Il Doebereiner pel primo nel 1833 otteneva un derivato ossalico del platino (2) facendo agire una soluzione di acido ossalico sopra un platinato di sodio mal definito e mal cristallizzato. Dalla soluzione otteneva per raffreddamento dei piccoli cristalli rossi che, senza avere analizzati, qualificò per un ossalato platinoso Pt C² O⁴.

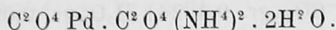
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Roma.

(2) Pogg. Ann., t. XXVIII, pag. 180; 1833.

Il Souchay ed il Lessen nel 1858 ⁽¹⁾ ripeterono accuratamente le esperienze del Doebereiner e dopo ripetute analisi assegnarono al prodotto sopra indicato la formula:



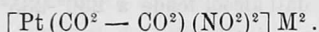
Prima di questi autori però, ossia nel 1847, il Kane ⁽²⁾ descriveva un ossalato doppio di palladio e di ammonio avente la formula:



In seguito il Fischer ⁽³⁾ nel 1847, aggiungendo ad una soluzione satura di cloruro palladoso una soluzione di ossalato potassico, ottenne una polvere giallo-chiara insolubile nell'acqua, che non fu da lui analizzata e che il Berzelius ⁽⁴⁾ considerò come un ossalato palladoso.

Nel 1888 il Söderbaum ⁽⁵⁾ fece uno studio minuto e preciso dei derivati ossalici del platino, ripetendo e controllando le analisi dei precedenti autori. Studiò quindi l'azione del nitrito potassico sul platoossalato di potassio, traendone fatti e conclusioni di grande interesse. Dopo questi, molti altri si sono occupati dell'argomento con maggiori o minori risultati pratici e teorici, finchè arriviamo ai recenti e bellissimi studi del Vèzes ⁽⁶⁾. Troppo oltre si andrebbe volendo fare la storia completa di questi lavori.

Il Vèzes ed il Loiseleur poi hanno studiata l'azione dei platonitriti sui platoossalati del tipo generale $\text{Pt X}^4\text{M}^2$ (dove M rappresenta un atomo di un metallo monovalente) ottenendo sali misti, interessantissimi:



Oltre ai derivati ossalici del platino, hanno estese le loro ricerche a quelli del palladio, ottenendo sali dello stesso tipo di combinazione di quelli del platino, come i palladoossalati $\text{Pd}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{M}^2$ ed i palladoossalonitriti: $[\text{Pd}(\text{C}^2\text{O}^4)(\text{NO}^2)^2]\text{M}^2$, sali derivanti dalla forma bivalente del metallo.

Per ciò che riguarda la preparazione di essi, vari sono i metodi che furono usati per ottenere i plato- ed i palladoossalati. Vennero fatti agire ora gli ossalati alcalini sui nitriti complessi, ora gli stessi ossalati alcalini o l'acido ossalico sui cloroderivati, ottenendo la sostituzione del cloro di questi col residuo ossalico e dimostrando così la relazione che passa fra i cloroplatiniti e i platoossalati. Questi sono da considerare come appartenenti al tipo dei platosali $\text{Pt X}^4\text{M}^2$, ai quali appartengono appunto i cloroplatiniti.

⁽¹⁾ Lieb. Ann. Ch., t. CV, pag. 256; 1858.

⁽²⁾ Phyl. Trans., t. CXXXII, pag. 297; 1842.

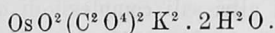
⁽³⁾ Pogg. Ann., l. LXXI, pag. 443, 1847.

⁽⁴⁾ *Traité de chimie*, 2^e édition française, t. IV, pag. 314, 1847.

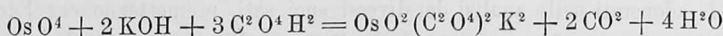
⁽⁵⁾ *Studier öfver Platooxalylföreningar*, pag. 21, Thèse Upsal, 1888.

⁽⁶⁾ C. R., t. CXXV, pag. 252.

In un recente lavoro lo stesso Vèzes ed il Wintrebert (1) hanno studiata l'azione dell'acido ossalico sopra una soluzione potassica di perossido d'osmio. Questi autori ottengono un sale che chiamano osmilossalato di potassio e gli attribuiscono la formula



La reazione che avviene fra il perossido d'osmio, l'idrato potassico e l'eccesso dell'acido ossalico è la seguente:



viene dunque a formarsi l'anione complesso bivalente $[\text{OsO}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]''$ nel quale l'osmio è esavalente e conserva il gruppo caratteristico OsO^2 dei sali complessi d'osmiale che corrispondono al tipo $\text{OsO}^2\text{X}^4\text{M}^2$.

Dell'iridio non è stato fatto fino ad oggi nessun lavoro riguardante i derivati dell'acido ossalico. Era dunque molto interessante occuparsi di tale argomento per constatare se anche questo metallo del gruppo del platino, che collega l'osmio al platino, potesse a sua volta dar luogo a derivati ossalici e per vedere a qual tipo di combinazione questi appartenessero.

L'azione dell'acido ossalico fu soventi volte provata per il suo potere riducente sui sali metallici, giacchè con tal mezzo si ottiene facilmente il passaggio dalle forme massime di ossidazione alle medie, ed in alcuni casi al metallo libero, mai però, nel caso dell'iridio fu tentato di farlo entrare in combinazione.

L'iridio, come è noto, a differenza del platino e del palladio, ha tre principali stati d'ossidazione corrispondenti ai tre ossidi $\text{IrO} - \text{Ir}^2\text{O}^3 - \text{IrO}^2$. Il primo stato, o forma bivalente, è quello meno stabile e perciò meno studiato.

Skoblikoff, Palmer, Seubert ed altri hanno descritto alcuni sali dell'iridio dove ammettono l'esistenza di un cloruro IrCl^2 , che però non è stato ancora isolato. Esistono pure alcuni altri sali doppi dell'iridio bivalente, quali i solfiti che risultano dalla combinazione di un solfito iridoso con un solfito alcalino $\text{IrSO}^3 \cdot 3(\text{Na}^2\text{SO}^3) \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, e qualche altro ancora di minore importanza.

Invece le forme di combinazione corrispondenti ai due cloruri IrCl^3 e IrCl^4 sono le meglio e più largamente studiate. Nei sali complessi dell'iridio la forma che si rinviene più spesso, la forma più stabile perciò, è la trivalente, alla quale forma appartiene il tipo generale di combinazione IrX^6M^3 contenente l'anione complesso trivalente $[\text{IrX}^6]'''$. A questo tipo appartengono il clorosesquiritidato di potassio IrCl^6K^3 , il solfito $\text{Ir}(\text{SO}^3)^3\text{K}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, il nitrito $\text{Ir}(\text{NO}^2)^6\text{K}^3$ e le forme miste $[\text{Ir}(\text{SO}^3)^2\text{Cl}^2]\text{K}^3 - [\text{Ir}(\text{NO}^2)^2\text{Cl}^4]\text{K}^3$ insieme a molte altre.

(1) C. R., 23 juillet 1900, 1^{er} avril 1901.

Gli iridoossalati che formano lo studio del presente lavoro, appartengono essi pure allo stesso tipo di combinazione, come risulta, sia dalle molteplici analisi eseguite, sia dal loro modo di formazione e di decomposizione, sia infine dalle reazioni di doppio scambio fra l'anione complesso e la base, tal quale avvengono negli altri sali complessi di questo tipo. Spetta perciò ad essi la formula generale $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{M}^3$, dove M rappresenta un atomo di un metallo monovalente.

Dirò adesso del modo di preparazione dell'acido iridoossalico e dei metodi adoperati nelle analisi dei diversi suoi sali, premettendo che l'iridio metallico adoprato fu acquistato dalla Ditta C. W. Heraeus di Hanau che di preferenza purifica i metalli del gruppo del platino e li pone in commercio ad un alto grado di purezza, che per l'iridio raggiunge il 99,8 per cento.

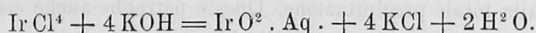
PARTE SPERIMENTALE.

Dei metalli del gruppo del platino erano stati ottenuti, come abbiamo veduto per opera del Vèzes e di altri autori, i derivati ossalici del platino, del palladio e dell'osmio; era dunque da ritenersi come non improbabile che con adeguate ricerche si potessero ottenere anche i derivati ossalici dell'iridio o iridoossalati, e ciò tanto più pel fatto, che molti altri metalli nella loro forma trivalente, come per es. il cromo, il vanadio, ecc., danno ossalati complessi molto stabili, tanto che la condensazione tra gl'ioni $[\text{C}^2\text{O}^4]''$ con gl'ioni metallici trivalenti è ritenuta per questi ultimi caratteristica.

Oltremodo difficile fu però, in pratica, la sostituzione del residuo $(\text{C}^2\text{O}^4)''$ al cloro del cloroiridiato ed a quello del clorosesquiritidato, giacchè se l'acido ossalico per la demolizione della sua molecola si presta bene come riducente, non è d'altra parte capace d'entrare come sostituyente nella molecola del sesquicloroiridato al posto del cloro, perchè questo tende a fare la reazione inversa. Infatti fu cimentata prima di tutto una soluzione acquosa di IrCl^6K^2 con ossalato neutro potassico. Scaldata alla ebullizione per lungo tempo, filtrata ed evaporata, lasciava cristallizzare il cloroiridato potassico IrCl^6K^3 formatosi per la riduzione operata dall'acido ossalico, ma senza traccia di iridoossalato. Risultati negativi identici si ebbero con l'ossalato acido di potassio ed infine anche coll'acido ossalico puro. Tentai anche la prova della sostituzione dei gruppi NO^2 nei cloronitriti complessi $[\text{Ir}(\text{NO}^2)^2\text{Cl}^4]\text{M}^2$ analogamente a quanto avevano già fatto il Vèzes e gli altri per i platooossalati, ma i tentativi fatti condussero a risultati complessi e non ancora perfettamente chiariti. Occorreva, a mio credere, ricorrere a qualche sale complesso non contenente cloro, o meglio ancora partire direttamente da un ossido di iridio. Pensai allora di far reagire a caldo con l'acido ossalico in soluzione acquosa il biossido idrato di iridio $\text{IrO}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Sulla preparazione di tale ossido è utile fare alcune osservazioni.

Quando si fa agire sopra la soluzione di cloruro iridico o di un cloro-iridiato alcalino un eccesso di soda o potassa caustica la reazione che avviene non è così semplice come sembra indicarla la equazione:

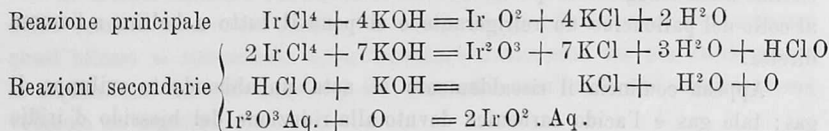


In realtà è assai complicata e si compie in più fasi successive. In primo luogo, se la soluzione è molto diluita, può avvenire che la precipitazione non si compia immediatamente anche se detta soluzione è o no in contatto con l'ossigeno dell'aria.

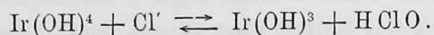
In secondo luogo, se la soluzione è concentrata, avviene una immediata precipitazione, ma di una sola parte del biossido d'iridio che doveva formarsi, l'altra parte resta invece disciolta con colorazione azzurra intensa nell'eccesso di potassa e, fatto caratteristico, dalla soluzione si svolge un debole odore di acido ipocloroso; poi la precipitazione continua, ma lentissima. Si può in parte accelerarla con l'aggiunta di acqua ossigenata.

Vi è dunque nella reazione una divisione; una porzione dell'ossido di iridio precipita subito, un'altra ossida il cloruro alcalino ad ipoclorito e precipita poi, in seguito ad una ulteriore e lenta ossidazione prodotta dall'ossigeno atmosferico o da altri ossidanti.

Le seguenti reazioni ci rendono conto chiaramente di quanto avviene nelle diverse fasi del fenomeno:



Come si vede dunque facilmente perchè non avvenga la decomposizione dell'idrato $\text{Ir}(\text{OH})^4$ deve limitarsi più che sia possibile la reazione:



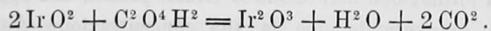
Allora, dal momento che l'acido ipocloroso sembra avere una funzione così importante nella formazione dell'ossido d'iridio, pensai, che aggiungendo altro acido ipocloroso, aumentando cioè la sua concentrazione, fosse possibile di spostare l'equilibrio della suddetta reazione nel senso da destra verso sinistra, di facilitare cioè la precipitazione dell'ossido di iridio tetravalente. Scaldai perciò il liquido a bagno-maria ed aggiunsi una soluzione assai diluita di acido ipocloroso recentemente preparata. L'effetto fu immediato e sorprendente, giacchè appena cessata la primitiva violenta effervescenza si separarono dal liquido, grossi fiocchi di ossido bruno e in meno di una mezz'ora tutto l'iridio era precipitato allo stato di ossido idrato ed il liquido soprastante era rimasto perfettamente incolore e trasparente.

Ora, mentre cogli altri metodi di preparazione dell'ossido occorrono diversi giorni e non si giunge che difficilmente ad una separazione completa dell'iridio allo stato di ossido idrato, col metodo da me indicato si giunge rapidamente alla totale precipitazione. Questo potrebbe anche essere un buon metodo di dosamento quantitativo dell'iridio in quei casi nei quali l'iridio non si potesse dosare allo stato metallico colla calcinazione o colla riduzione.

Ottenuto in tal guisa l'ossido, fu lavato per decantazione con acqua calda, onde asportare l'eccesso dei sali alcalini disciolti. Si ripeté tale operazione finchè il filtrato non divenne leggerissimamente colorato in azzurro. È da notarsi che in questi ripetuti lavaggi una piccola porzione dell'ossido va perduta, giacchè, quando è quasi completamente lavato esso passa un poco attraverso al filtro allo stato di soluzione colloidale. Terminato il lavaggio con acqua si procede ad un ripetuto lavaggio con una soluzione diluita di acido ossalico allo scopo di togliere le ultime tracce di alcali, che come nel caso di altri ossidi metallici, riesce difficilissimo di asportare. Tale lavaggio con acido ossalico si può ripetere molte volte giacchè oltre ad essere l'ossido d'iridio insolubile a freddo nell'acido ossalico, questo impedisce la formazione della soluzione colloidale. Terminato il lavaggio con nuova acqua distillata bollente, sempre per decantazione, si getta l'ossido su di un filtro e si lascia bene sgocciolare. Allora con una spatola si introduce l'ossido in un palloncino, vi si aggiunge una quantità di acido ossalico purissimo assai maggiore di quella che deve entrare in combinazione, si adatta al collo del palloncino un refrigerante e si pone il tutto a bollire a fiamma diretta.

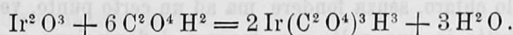
Appena comincia il riscaldamento si nota un abbondante sviluppo di gas; tale gas è l'acido carbonico dovuto alla riduzione del biossido d'iridio che passa alla forma trivalente per azione dell'acido ossalico il quale funziona da riduttore ed agisce sul biossido d'iridio come tutti gli altri riduttori quali l'alcool, l'idrazina, l'idrossilamina, l'acido nitroso, l'acido solfidrico, ecc.

La riduzione che si opera nel liquido può essere quindi rappresentata dalla seguente equazione:

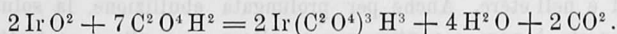


Il rimanente acido ossalico entra poi in combinazione col sesquiossido di iridio per formare l'acido complesso. $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{H}^3$, che chiameremo acidosesquiiridoossalico, dello stesso tipo dell'acido sesquicloroiridico IrCl^6H^3 , nel quale al posto dei sei atomi di cloro sono entrati tre radicali bivalenti dell'acido ossalico, pur rimanendo eguale a 6 il numero di coordinazione dell'iridio nell'anione complesso trivalente $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]'''$ che si è in tal modo formato.

La seconda fase della reazione si può esprimere così:



Sommando poi le due equazioni avremo che per due molecole di biossido d'iridio occorrono sette molecole di acido ossalico, come si vede chiaramente dalla equazione:



Quando è cessato lo sviluppo di acido carbonico si continua a far bollire il liquido; da ripetute esperienze ho potuto constatare che occorrono da 30 a 35 ore da ebullizione perchè l'operazione sia completa. Tale ebullizione può esser fatta non consecutivamente, ma in periodi di tempo separati.

Man mano che la reazione procede si osserva un graduale e lento cambiamento nel colore del liquido; l'ossido si scioglie a poco a poco e la soluzione acquista un colorito che dall'azzurro chiaro passa lentamente al verde, poi al giallo, finchè dopo circa una trentina di ore il liquido ha assunta una magnifica colorazione giallo d'oro.

In sospensione resta una piccolissima quantità di ossido nero insolubile e un po' d'iridio metallico polverulento che si separano facilmente per filtrazione dopo raffreddamento del liquido.

Il filtrato contiene l'acido sesquiiridoossalico $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{H}^3$, assieme ad acido ossalico libero, se questo fu messo in grande eccesso. Per separare quest'ultimo si ricorre alla cristallizzazione frazionata; ma più facile riesce la separazione dei sali potassici dei due acidi ossalico e iridoossalico come vedremo in seguito.

Sale di potassio. $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}.$

Per avere il sale di potassio fu neutralizzata la soluzione con carbonato potassico e concentrata a bagno-maria a debole calore. Per raffreddamento si separa tutto l'acido ossalico come ossalato potassico. Si filtra allora ed al filtrato si aggiunge una nuova quantità di carbonato potassico fino a leggerissima reazione alcalina, si concentra di nuovo e raffreddando il liquido si ottengono dei bei cristalli gialli che si purificano mediante nuova cristallizzazione. Tali cristalli appartengono al sistema trielino, sono di colore giallo-arancio carico, colore che nei grossi campioni raggiunge quello del bicromato potassico. Quando la cristallizzazione avviene lentamente si possono ottenere dei cristalli che misurano fino due centimetri di lunghezza per uno di larghezza. Macinati in mortaio d'agata si riducono in una polvere giallo canaria chiara che perde lentamente acqua.

Contengono quattro molecole di acqua di cristallizzazione delle quali due sono eliminate a 100°, le altre solo a 120°. Il sale anidro si presenta

di colore giallo chiarissimo. Scaldato su lamina di platino, passa dal giallo carico, al giallo chiaro, senza fondere, ma ad un certo punto, verso circa 160°, si scompone tutto in una volta con leggera deflagrazione e con perdita di CO²; lasciando un residuo nero costituito da iridio metallico e carbonato potassico.

Il sale è solubilissimo nell'acqua calda, meno nella fredda; insolubile nell'alcool e nell'etere. Anche per prolungata ebullizione, la soluzione del sale, se questo è puro e neutro, non si altera, nè si altera se trattata cogli acidi minerali diluiti, cogli acidi nitrico e cloridrico concentrati, dopo un certo tempo a caldo, si demolisce la molecola, il liquido si colora in rosso oscuro, e non rimane che cloroiridato potassico. Caratteristica è l'azione degli alcali; questi se diluiti, anche a caldo, non hanno azione rimarchevole, ma concentrati e bollenti colorano la soluzione prima in giallo carico, poi in rosso; continuando a bollire la soluzione si scolora quasi completamente finchè all'improvviso si precipita tutto l'iridio in fiocchi neri allo stato d'ossido, ma quasi subito si ridiscioglie nell'eccesso di potassa o soda e si ottiene una bella colorazione azzurra: diluendo riprecipita l'ossido che poi si ridiscioglie nuovamente ma questa volta con colore violetto intenso. Aggiungerò a questi cenni alcuni dati cristallografici sul sale di potassio dovuti alla squisita gentilezza del ch.mo prof. Zambonini al quale esprimo qui i più vivi ringraziamenti.

Sistema cristallino: Triclinio

$$a:b:c = 0,7319:1:0,9565$$

$$\alpha = 88^{\circ} 34' 37''$$

$$\beta = 94^{\circ} 30' 12''$$

$$\gamma = 57^{\circ} 1' 18''$$

$$(001):(100) = 83^{\circ} 42';$$

$$(001):(010) = 94^{\circ} 38' 3'';$$

$$(100):(010) = 123^{\circ} 14' 20'';$$

Forme osservate $a \{100\}$, $b \{010\}$, $c \{001\}$, $m \{110\}$, $r \{112\}$, $n \{011\}$, $q \{0\bar{1}2\}$, che si riuniscono nelle seguenti combinazioni:

$$1) \ m \ a \ c$$

$$2) \ m \ a \ c \ r$$

$$3) \ m \ a \ c \ r \ n$$

$$4) \ m \ a \ c \ r \ n \ q$$

$$5) \ m \ a \ c \ r \ n \ q \ b.$$

Le forme più sviluppate e più frequenti sono $\{100\}$, $\{110\}$, $\{001\}$, $\{112\}$ e $\{001\}$: la $\{0\bar{1}2\}$ non è rara, ma per lo più si trova con faccette piccolissime, spesso ridotte ad un punto luminoso; la $\{010\}$ è, quando esiste, sempre sottilissima.

Oltre alle forme sopra citate se ne osservarono sovente delle altre curve, che non permisero alcuna misura.

L'abito dei cristalli è piuttosto variabile: ve ne sono alcuni molto allungati secondo l'asse verticale ed altri poco allungati in questa direzione ed altri ancora presso a poco ugualmente estesi in lunghezza e larghezza.

Nei cristalli di questo tipo, uno dei quali è rappresentato dalla figura 2

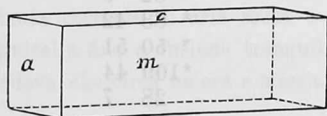


FIG. 2.

le forme dominanti sono $\{100\}$ e $\{110\}$ ora ugualmente estese, più spesso, però, con $\{110\}$ più grande di $\{100\}$: raramente accade il contrario. Tra le

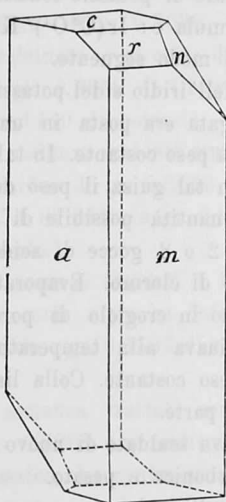


FIG. 1.

forme terminali di solito la più grande è $\{112\}$, solo di rado questa è più piccola della base. La $\{011\}$ è, per lo più abbastanza grande, ma in genere non si osserva che ad una estremità di c . I cristalli di questo tipo sono spesso terminati disugualmente alle due estremità.

Un tipo del tutto differente (fig. 1) è offerto soprattutto dai cristalli più piccoli nei quali $\{110\}$ domina fortemente, dimodochè essi si riducono

a delle tavolette più o meno sottili. Nei cristalli di questo tipo non ho osservato altra combinazione che la 1).

Spigoli misurati	Media delle misure	Valori calcolati
(100):(110)	* 45° 30'	—
(001):(110)	* 86 36	—
(001):(112)	32 24	32° 37'
(112):(110)	54 12	53 59
(100):(112)	62 9	62 8
(001):(100)	* 83 42	—
(001):(011)	* 50 51	—
(100):(011)	* 109 44	—
(001):(012)	28 7	28 26 $\frac{1}{2}$

Sfaldatura non osservata. I cristalli sono di colore rosso arancio.

Sulla faccia (100) una direzione di massima estinzione forma un angolo di circa 30° con l'asse *c* verso (010).

Pleocroismo intenso; su (100) giallo canarino e color rosso bicromato di potassio chiaro.

Come ho già detto il sale di potassio contiene 4 molecole di acqua di cristallizzazione e la sua formula è: $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3 \text{K}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ come risulta dall'analisi che fu eseguita nel modo seguente.

Per la determinazione dell'iridio e del potassio, la sostanza, previamente polverizzata in mortaio d'agata era posta in un pesafiltro tarato e tenuta in stufa ad aria a 120° fino a peso costante. In tal modo determinavo l'acqua di cristallizzazione. Avuto in tal guisa il peso della sostanza anidra, questa veniva sciolta nella minor quantità possibile di acqua calda e, sempre nel pesafiltro, venivano aggiunte 2 o 3 gocce di acido cloridrico per poter poi pesare il potassio allo stato di cloruro. Evaporato ripetutamente il liquido a b. m. si portava il residuo in crogiolo di porcellana tarato e munito di coperchio di Rose e si calcinava alla temperatura più bassa possibile in corrente d'idrogeno fino a peso costante. Colla liscivazione asportavo il cloruro potassico che pesavo a parte.

Il residuo d'iridio veniva scaldato di nuovo in corr. d'idrogeno, raffreddato in corr. di anidride carbonica e pesato.

È noto che l'iridio metallico deve esser sempre calcinato in corrente d'idrogeno, perchè all'aria aumenta dal 4 al 5 per cento in peso, d'altra parte deve essere raffreddato in corrente di anidride carbonica, perchè col raffreddamento la spugna d'iridio occlude l'idrogeno.

Per la determinazione quantitativa diretta del residuo ossalico non ho potuto fare la combustione, come d'ordinario si fa pei composti organici, prima pel pericolo d'una esplosione, poi per la difficoltà di dosare nel corso stesso della operazione il carbonio rimasto indietro come carbonato potassico. Eseguii però la combustione con bicromato alcalino. Pesata la sostanza in navicella di porcellana, vi univo 8 a 10 volte il suo peso di bicromato

sodico fuso e polverizzato; poi introducevo la navicella in una corta canna da combustione che era riunita da una parte con un grande tubo ad Υ ripieno di calce sodata, ed una boccia di lavaggio con soluzione concentrata di soda caustica; dall'altra parte la canna era unita con due tubi ad Υ contenenti cloruro di calcio per assorbire l'acqua di cristallizzazione, poi con due tubi pure ad Υ ripieni di calce sodata e destinati a fissare l'anidride carbonica svoltasi nella reazione; un aspiratore mi permetteva di far passare nell'apparecchio una lenta corrente di aria secca e priva di anidride carbonica. Riscaldavo la navicella fino a fusione tranquilla della sostanza e tutta l'operazione non richiedeva che circa un'ora e mezza. I risultati furono oltremodo soddisfacenti.

Ecco ora i diversi risultati analitici ottenuti pel sale di potassio:

I. 0,3923 gr. di sostanza trattati con acido cloridrico in eccesso, calcinati all'aria, quindi in corr. d'idrogeno hanno dato un residuo di gr. 0,2486 di $\text{Ir} + 3\text{KCl}$, costituito da gr. 0,1172 di iridio e gr. 0,1333 di cloruro potassico, corrispondenti a gr. 0,0699 di potassio.

II. 0,7946 gr. di sostanza scaldati a 130° hanno perduto gr. 0,0923 di acqua, lasciando un residuo di gr. 0,7020, che scaldato, come sopra con acido cloridrico e quindi calcinato in corrente di idrogeno, ha dato gr. 0,5066 di $\text{Ir} + 3\text{KCl}$, contenenti gr. 0,2352 di iridio e gr. 0,2743 di cloruro potassico, equivalenti a gr. 0,1440 di potassio.

III. 0,9753 gr. di sostanza scaldati come sopra a 130° hanno perduto gr. 0,1101 di acqua. Il residuo di gr. 0,8652 scaldato con acido cloridrico e calcinato dette gr. 0,2874 di iridio e gr. 0,3368 di cloruro potassico contenenti gr. 0,1767 di potassio.

IV. 0,4576 gr. di sostanza scaldati a 130° han perso gr. 0,0533 di acqua. Il residuo calcinato come sopra ha dato gr. 0,2946 di $\text{Ir} + 3\text{KCl}$ contenenti gr. 0,1368 di iridio e gr. 0,1537 di cloruro potassico corrispondenti a gr. 0,0806 di potassio.

V. 0,7661 gr. di sostanza trattati come sopra persero gr. 0,0871 di acqua. Il residuo di gr. 0,4908 era costituito da gr. 0,2264 di iridio e gr. 0,2651 di cloruro potassico che contenevano gr. 0,1391 di potassio.

VI. 0,4569 gr. di sostanza calcinati con bicromato sodico fuso hanno perduto gr. 0,1847 di anidride carbonica.

VII. 0,5089 gr. di sostanza calcinati come sopra hanno perduto gr. 0,2052 di anidride carbonica.

Ora riferendo questi risultati a 100 parti di sostanza si ha:

	Calcolato		Trovato						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
Ir	193,00	29,85	29,87	29,60	29,46	29,89	29,56	—	—
6C	72,00	11,14	—	—	—	—	—	11,03	11,01
12O	192,00	29,70	—	—	—	—	—	29,40	29,32
3K	117,45	18,17	17,84	18,11	18,12	18,04	18,15	—	—
4H ² O	72,06	11,14	—	11,61	11,28	11,64	11,36	—	—
Ir(C ² O ⁴) ³ K ³ . 4H ² O	616,51	100,00							