

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

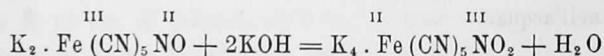
1907

Chimica. — *La costituzione dei sali di Roussin* ⁽¹⁾. Nota II di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nell'intento di ampliare sempre più la base sperimentale dell'ipotesi da me emessa ⁽²⁾ sulla costituzione dei sali di Roussin, volli studiare più dettagliatamente, di quello che finora non fu compiuto, l'azione dei cianuri metallici sui nitrosolfuri. Roussin aveva già notato ⁽³⁾ che per azione dei cianuri sui suoi sali si formavano nitroprussati; ed in base a questa trasformazione, ed a quella reciproca da lui pure osservata nell'azione dei solfuri alcalini sui nitroprussati, egli costruì un parallelo fra le due serie di sali, ritenendo che in entrambi i tipi il gruppo nitrosilico avesse una funzione analoga.

Nella mia ipotesi, ritenendo che i sali di Roussin siano sali ferrici e che l'aggruppamento NO agisca da monovalente, per ispiegare la formazione di nitroprussiato contenente questo l'NO come molecola di biossido di azoto, cioè in una forma ossidata rispetto a quello dei nitrosolfuri, doveva ammettersi una contemporanea riduzione del ferro con probabile formazione di ferrocianuro. Nell'azione dei cianuri alcalini sui sali di Roussin si formeranno per doppio scambio iponitrito e solfuro alcalino insieme con ferrocianuro e nitroprussiato; il solfuro alcalino agisce però sui nitroprussati rigenerando nitrosolfuri, deve quindi raggiungersi un equilibrio complesso ⁽⁴⁾. Io ho fatto agire contemporaneamente cianuro mercurico e cianuro potassico sull'eptanitrosolfuro di potassio; e precisamente per un peso espresso da $K_2 \cdot Fe_4 S_3 (NO)_7 \cdot H_2 O$, il primo in quantità equivalente allo solfo, il secondo nella quantità necessaria per la completa formazione di ferrocianuro. Supponendo che si avesse precipitazione di solfuro mercurico, e per completo doppio scambio iponitrito alcalino, insieme a ferrocianuro e nitroprussiato contemporaneamente.

La reazione però può procedere anche più oltre: l'iponitrito alcalino già a freddo e più velocemente a caldo specie in soluzione diluita si scinde in alcali e protossido di azoto; l'alcali agisce sui nitroprussati ⁽⁵⁾ secondo l'equazione



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XVI, serie V, 2° sem., pag. 542.

⁽³⁾ Roussin, Annales, 58 [3], 1858, pag. 300.

⁽⁴⁾ La formazione di nitrosolfuri dai nitroprussati può con grande probabilità ricondursi allo schema generale della formazione dei nitrosolfuri da me esposto nella Nota precedente.

⁽⁵⁾ Hofmann, Zeit anorg. Ch. 11-279.

generando il ferronitrocianuro, questo per azione del cianuro di potassio può liberare nitrito potassico formandosi ferrocianuro. Nell'azione definitiva dei due cianuri sul nitrosolfuro ho ottenuto in realtà solfuro mercurico, nitrito alcalino, ferrocianuro. Versando nella soluzione contenente i due cianuri quella di nitrosolfuro si ha immediata precipitazione di solfuro mercurico, e la soluzione assume il colore del nitroprussiato. Già a freddo si ha svolgimento gassoso la soluzione passa al colore giallo del ferrocianuro, velocemente scaldando. Il ferrocianuro si può ottenere concentrando, per cristallizzazione, oppure precipitandolo completamente con alcool. Il nitrito si può caratterizzarlo trasformandolo in sale argentario; precipitando frazionatamente con nitrato di argento le acque madri di cristallizzazione del ferrocianuro, separando prima il ferrocianuro di argento misto ad ossido, infine aggiungendo un eccesso di nitrato di argento a caldo; per raffreddamento si ottengono i cristalli di nitrito di argento.

Entrambi i sali ricristallizzati li analizzai:

Gr. 0,5076 di ferrocianuro fornirono gr. 0,0966 di ossido ferrico.

In cento parti:

	Calcolato	Trovato
Fe	13,21	13,32

Gr. 0,3318 di nitrito hanno prodotto gr. 0,3086 di cloruro di argento.

In cento parti:

	Calcolato	Trovato
Ag	70,30	70,18

La reazione su esposta dal punto di vista generale può riguardarsi come una reversione della sintesi di Pavel degli eptanitrosolfuri: essa conduce infatti ad un solfuro, ad un sale ferroso, ad un nitrito.

I fatti finora noti tutti si accorderebbero con la mia ipotesi sulla costituzione dei sali di Roussin; ma debbo ora notare un fatto che è in disaccordo con essa. Io avevo ammesso che, dall'insieme dei fenomeni osservati della precipitazione con nitrato di argento dei sali di Roussin, risultava come probabile che l'acido iponitroso riducesse i sali ferrici a ferrosi; basandomi anche su alcune esperienze quantitative che mi condussero ai risultati aspettati. Da mie esperienze ora eseguite, mancando nella letteratura qualsiasi accenno sull'azione di iponitriti sui sali ferrici in soluzioni acide, risulta che l'acido iponitroso in condizioni normali non compie la riduzione supposta. Da questa constatazione occorre ammettere che o nel caso dei sali di Roussin intervengono fattori speciali che per ora sfuggono all'analisi, o che in essi l'aggruppamento NO (monovalente) vi sia contenuto in una forma tale capace di produrre la riduzione supposta (1). Bisognerebbe ammettere

(1) Gli aggruppamenti che possono produrre iponitriti sono: — N : O ; O : N . N . O — ; — O . N : N . O — . Il primo per polimerizzazione, il secondo per tautomerizzazione, il terzo di per sè stesso.

altrimenti, non considerando i miei risultati quantitativi, che nei sali di Roussin il ferro vi fosse contenuto allo stato ferroso per lo meno parzialmente, che quindi una parte dei gruppi NO agissero come molecole di addizione di biossido di azoto.

Ma questa supposizione si accorderebbe difficilmente con varie reazioni presentate dai nitrosolfuri. Nell'azione della fenilidrazina ⁽¹⁾ sui nitroeptasolfuri si ha precipitazione di ossido ferrico con svolgimento di azoto (?) e formazione dell'etere fenilico $(C_6H_5)_2 \cdot Fe_2S_2(NO)_4$ della serie tetra. Il separarsi ossido ferrico in presenza di un eccesso di fenilidrazina, in un ambiente riducente induce ad ammettere che il ferro preesista allo stato trivalente nel nitrosolfuro. Come è noto, i sali della serie seconda, che si ottengono per azione degli alcali degli eptasali, già spontaneamente, più rapidamente in presenza di acido carbonico riproducono i sali della prima serie; basterebbe saponificare l'etere fenilico per ottenere di nuovo il sale epta e su questo fare agire ancora la fenilidrazina: il che rende molto verosimile che tutto il ferro sia allo stato ferrico. D'altra parte Bellucci e Cecchetti ⁽²⁾ hanno dimostrato che l'idrazina, l'idrossilamina non agiscono sui sali di Roussin; quelle basi forniscono i sali corrispondenti. Questo fatto unito all'altro che la fenilidrazina stessa non agisce sul tretranitrosolfuro di fenile inducono a supporre che nei nitrosolfuri il gruppo nitrosilico è contenuto in una forma diversa che nei nitroprussati; sui quali quei reattivi anche a bassa temperatura agiscono energicamente, riducendo.

Da quanto dissi risulta la necessità di uno studio più dettagliato, quantitativo, delle scissioni dei sali di Roussin in ambiente acido; studio che mi propongo di compiere.

Chimica. — *Osservazioni ad una Nota sulla velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe.* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Alcune considerazioni sugli equilibri in sistemi ternari.* Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mineralogia. — *Intorno alla tormalina dell'Asinara (Sardigna).* Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

⁽¹⁾ Hofmann e Wiede, Zeit. f. anorg. Chm. 11-288.

⁽²⁾ Gazz. chim. 1907, I, pag. 162.