

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche* (1). Nota II di G. SCAGLIARINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Quando si tenti di ottenere per doppio scambio il nitrito di rame si ha costantemente un notevole svolgimento di vapori nitrosi e come residuo ossido di rame o secondo Van der Meulen (3) un nitrito basico della formula:  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Se ne conoscono tuttavia dei nitriti doppi; Fok (4) ne studiò uno fra rame e potassio contenente per ogni molecola di nitrito di rame, tre di nitrito potassico.

Carl Przibylla (5) descrisse una serie di nitriti tripli fra il nitrito di rame ed i corrispondenti sali alcalini ed alcalino-terrosi.

Sono noti infine due ammoniacati preparati dal Peligot (6) cui rispettivamente spettano le formule  $3\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Il Lang (7) trattando il solfato di nichel col nitrito di bario affermò di avere ottenuto il nitrito neutro di nichel, l'esistenza del quale fu in seguito negata da altri sperimentatori fra cui l'Hampe (8) che seguendo le indicazioni sperimentali del Lang ottenne un sale basico:  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NiO}$ .

Przibylla (loc. cit.) preparò i nitriti tripli, fra nitrito di nichel e nitriti alcalini ed alcalino-terrosi, analoghi a quelli ottenuti dallo stesso autore col nitrito di rame.

Da ultimo Erdmann (9) descrisse un ammoniacato con quattro molecole di ammoniaca per una di nitrito di nichel. Hampe (10) e Lang (11) ammisero che il nitrito cobaltoso esistesse in soluzione, però concentrando nel vuoto le sue soluzioni ebbero un nitrito della formula:  $\ddot{\text{C}}\text{o}(\text{NO}_2)_3 \cdot \ddot{\text{C}}\text{o}\text{O}$ .

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 19 luglio 1912.

(3) Berichte, 12 (1897), 758.

(4) Zeit. f. Kryst. 17, 177.

(5) Zeit. anorg. Ch., 15 (1897), 419.

(6) C. R., 53, 209.

(7) J. prakt. Chem. 86, 299 (1862).

(8) Ann. Ch. Phar. Lieb., 125, 334 (1863).

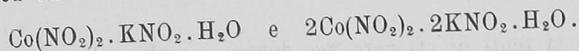
(9) J. prakt. Chem., 97 (1866), 395.

(10) Ann., 125, 343.

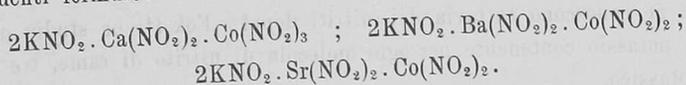
(11) J. (1862), 99.

Edmann (loc. cit.) preparò un nitrito doppio fra cobalto bivalente e potassio della formula  $3\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{KNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  colorato in giallo aggiungendo ad una soluzione di cloruro cobaltoso un eccesso di nitrito potassico. Stromeyer<sup>(1)</sup> ne confermò la formula operando fuori del contatto dell'aria.

Sadtler<sup>(2)</sup> a secondo che agiva con una soluzione concentrata o diluita di cloruro cobaltoso su un'altra di nitrito potassico, otteneva due composti uno giallo ed uno verde delle formule:



Si conoscono pure nitriti assai più complessi fra cobalto, potassio e calcio o bario o stronzio, cui Erdmann (loc. cit.) che li preparò attribuisce le seguenti formule:



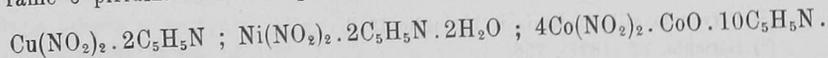
Sono tutti assai alterabili, e specialmente l'ultimo, le di cui soluzioni all'aria diventano rosse e poscia lasciano depositare una sostanza bruna.

Date però le scarse notizie che si hanno su questi sali e la loro facile alterabilità, mi parve opportuno riprenderne lo studio.

In una Nota precedente sullo stesso argomento descrissi una serie di cristalli misti, ottenuti a mezzo della esametilentetrammina, contenenti in vari rapporti i nitriti di magnesio o di manganese e gli isomorfi sali di cobalto bivalente o di nichel; però per l'estrema solubilità dei nitriti cobaltoso e nicheloso non potei isolarli che allo stato di soluzione solida.

Ma se alla esametilentetrammina si sostituisce la piridina come agente fissatore, essi si possono ottenere abbastanza facilmente ben cristallizzati. Naturalmente a differenza di quello che succede colla esametilentetrammina che, secondo G. A. Barbieri e F. Calzolari<sup>(3)</sup>, addizionandosi alle molecole dei sali idrati esistenti in soluzione andrebbe a far parte della sfera esterna, in questo caso la piridina sostituendo in parte o completamente l'acqua di cristallizzazione si lega direttamente all'atomo metallico.

Operando nella stessa maniera ho pure preparato il nitrito neutro di rame e piridina. Ad essi spettano le seguenti formule:



Sono rispettivamente di colore verde scuro quasi nero il primo, verde azzurro il secondo, rosso aranciato il terzo.

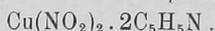
Senza volere entrare in merito alla loro costituzione, mi limiterò a descriverne la preparazione.

(1) Ann. 96, 220.

(2) J. (1870), 345.

(3) Questi Rendiconti (1910), vol. XIX, 2° sem., pag. 584.

*Nitrato di rame e piridina.*



Il modo migliore per ottenere questo sale è il seguente. Ad una miscela in proporzione di tre o quattro molecole di piridina per una di nitrato di rame, si aggiunge l'acqua sufficiente per avere una soluzione limpida di colore azzurro intenso e poscia ci si fa gocciolare un eccesso di una soluzione satura a freddo di nitrito sodico, raffreddandolo continuamente durante l'operazione. Agitando poi il liquido soprassaturo si depositano minutissimi cristalli che in gran parte vanno ad incrostare le pareti del recipiente. Questi vennero raccolti filtrandoli alla pompa e lavandoli parecchie volte con poca piridina ed alcool; furono poscia ricristallizzati sciogliendoli in piridina alcoolica e lasciando lentamente evaporare il solvente.

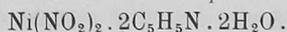
Si poterono così ottenere grossi cristalli lamellari di colore verde cupo quasi nero, molto probabilmente appartenenti al sistema monoclinico.

I suddetti cristalli però non si prestano bene a misure cristallografiche giacchè quasi sempre presentano una faccia deformata.

Asciugati fra carta e posti sotto campana sino a peso costante, furono sottoposti all'analisi.

Calcolato per $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$		Trovato		
Cu	20,28	20,05	20,48	20,24
$\text{NO}_2$	29,36	29,15	29,20	
C	38,27		38,31	
H	3,18		3,29	
N (totale)	17,90	17,95	17,99	

*Nitrato di nichel e piridina.*



Pel nitrato di nichel si procede nello stesso modo usato pel precedente sale di rame, soltanto che in questo caso essendo il nitrato di nichel assai più solubile in piridina del nitrato di rame è opportuno aggiungere la minor quantità di acqua possibile. Si ottengono aggruppamenti mamellonari di microcristalli colorati in verde.

Eseminati appena formati al microscopio, ogni individuo si presenta in forma romboedrica. Filtrati e lavati con poca piridina acquosa alla pompa, vennero ricristallizzati sciogliendoli in alcool e piridina e lasciando evapo-

rare lentamente il solvente. Spremuti alla pompa ed asciugati fra carta vennero analizzati. I risultati sono i seguenti:

Calcolato per $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Trovato		
Ni	17,03	17,00	17,13	16,85
$\text{NO}_2$	26,71		26,40	26,38
N (totale)	16,29		16,32	16,40

Questo sale lasciato nel vuoto si altera e così pure dopo molto tempo anche a pressione ordinaria svolgendo vapori nitrosi.

*Nitrito di cobalto e piridina.*



Anche pel nitrito di cobalto le proporzioni fra il nitrato cobaltoso e la piridina restano le stesse come per la preparazione dei precedenti nitriti, però in causa della tendenza del sale cobaltoso ad ossidarsi, occorre agire in ambiente privo di aria. A tale uopo operai in corrente di idrogeno, usando acqua bollita per disciogliere il nitrito sodico impiegato durante il processo e raffreddando fortemente con ghiaccio durante la reazione. A poco a poco si andarono formando aggruppamenti cristallini di colore rosso aranciato che al microscopio si presentarono come prismetti spesso geminati, i quali, filtrati alla pompa e lavati con pochissima piridina, vennero asciugati rapidamente fra carta. Non è opportuno tenerli troppo a lungo esposti all'aria, giacchè dopo un certo tempo cominciano ad alterarsi assumendo una colorazione gialla; molto probabilmente si incorre in una ossidazione del sale cobaltoso a cobaltico. Il composto è assai solubile in acetone.

Calcolato per $4\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CoO} \cdot 10\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$		Trovato		
Co	20,08	20,34	20,07	20,02
$\text{NO}_2$	25,07		24,90	24,93
N (totale)	17,18	16,90	17,20	17,36

Si tratta però di un nitrito basico del cobalto bivalente.

Lo studio dei nitriti instabili sarà continuato.