

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 I di GINO SCAGLIARINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Fischer (3), Hampe (4) e Lang (5) ottennero il nitrito di magnesio per doppio scambio fra nitrito di bario e solfato di magnesio. Hampe e Lang attribuirono ad esso rispettivamente le formule  $Mg(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$  ed  $Mg(NO_2)_2 \cdot 3H_2O$ . Matuschek (6) in seguito confermò la formula del Lang.

Fritz Vogel (7), riprendendone lo studio, ottenne due composti, uno con tre e l'altro con due molecole di acqua, i di cui risultati analitici stanno ad indicarci che trattasi di prodotti già in parte alterati. Tuttavia il Vogel concluse giustificando tanto la formula di Hampe quanto quella di Lang.

Pel nitrito di manganeso la letteratura ci fornisce dati ancora più incerti. Micherlich, lo descrisse come una massa deliquescente ottenuta per evaporazione delle sue soluzioni nel vuoto. Lang (8), seguendo le indicazioni sperimentali di Micherlich non poté più riprodurlo, tanto che egli affermò che quando vengano concentrate le soluzioni che lo contengono, esse lasciano costantemente depositare il sesquiossido idrato.

Data però tanta incertezza sulla esistenza di questi nitriti, mi parve non privo d'interesse il tentare di ottenerli in una forma più stabile, approfittando della proprietà fissatrice che determinate sostanze possiedono.

N. S. Kurnakow (9) aveva già messo in evidenza l'azione fissatrice del cloruro platinoso e del cianuro di mercurio sugli idrati ed ammoniacati, i quali, pur esistendo in soluzione, non si possono ottenere allo stato solido se non in combinazione coi suddetti corpi, che secondo l'autore surriferito eserciterebbero però un'azione isolatrice sugli idrati ed ammoniacati in generale.

G. A. Barbieri e F. Calzolari (10), in seguito, ricorrendo a basi organiche come l'esametilentetrammina e la caffeina, isolarono un gran numero di

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 24 giugno 1912.

(3) An. Ph. Chem. Pogg. 74, 115, an. 1848.

(4) An. Chem. Pharm. Lieb. 125, 341, an. 1863.

(5) An. Ph. Chem. Pogg. 118, 282, an. 1863.

(6) Chemische Industrie 1902, S. 207 ff.

(7) Zeit. anorg. Chem. 35, 385, 1903.

(8) An. Ph. Chem. Pogg. 118, 290, an. 1863.

(9) Zeit. anorg. Chem. 17, 221, 1898.

(10) Rend. R. Acc. Lincei 19, II, 584 (1910); ibid. 20, I, 119 (1911).

« nuove forme di idratazione labili » nelle quali, secondo gli autori, le suddette basi non sarebbero legate all'atomo metallico, ma si addizionerebbero alle molecole dei sali idrati esistenti in soluzione. In generale tali basi fissano una forma di idratazione assai elevata.

Usando nel mio caso una di queste ultime sostanze, si poteva prevedere che il possibile complesso che ne sarebbe risultato, avrebbe dovuto avere assai più di tre molecole di acqua per una di nitrito, come nel caso del nitrito di magnesio ottenuto dal Lang. L'esperienza confermò pienamente le previsioni; difatti, colla esametilentetrammina, che a tale uopo si presta assai bene, potei ottenere stabilissimi e ben cristallizzati i nitriti di magnesio e di manganese contenenti ciascuno, per un atomo di metallo, dieci molecole di acqua. Ad essi spettano le seguenti formule:



Nella stessa maniera ho pure preparato una serie di cristalli misti, contenenti in vari rapporti i precedenti nitriti e quelli di cobalto bivalente e di nichel, che a causa della loro estrema solubilità in acqua non possono essere isolati soli.

Mentre il nitrito di manganese non può essere ricristallizzato senza parziale alterazione, quello di magnesio vi si presta assai bene, tanto che si possono ottenere cristalli ben formati, suscettibili di misure cristallografiche. Il dott. Billows<sup>(1)</sup> della università di Padova, che li ha misurati, così li descrive:

Individui incolori ialini tabulari secondo [001] e [100], della lunghezza media di due mm.

Classe di simmetria:  $\omega 7$  (olosimmetrica del sistema trielinico).

Forme:  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{11\bar{1}\}$ .

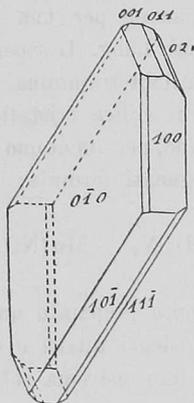
Costanti:  $a : b : c = 0.8461 : 1 : 0.8460$

$\alpha = 126^\circ.5'$  ;  $\beta = 49^\circ.10'$  ;  $\gamma = 121^\circ.15'$ .

(<sup>1</sup>) Queste ricerche cristallografiche vennero eseguite fino dal 1909 dal prof. Billows (E. Billows, *Determinazioni cristallografiche di serie di nuovi composti organici*, Padova, Società Coop. Tip., 1909, pagg. 8 e 9) su campioni fornitigli dal prof. G. A. Barbieri, ed in base ad analisi preliminari veniva attribuito al composto la formula  $2 \text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 25 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  che contrastava all'isomorfismo col cloruro di magnesio ed esametilentetrammina. Le analisi ulteriori fatte con metodi diversi (dosamento dell'azoto secondo Dumas, anziché per idrolisi della esametilentetrammina) diedero risultati concordanti colla formula  $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , la quale è in perfetto accordo con quella attribuita al cloruro. Restano quindi giustificati i risultati di isomorfismo riscontrati fra questi due corpi dal Billows.

Predomina la forma  $\{010\}$  con facce piane e lucenti. Le altre sono subordinate, ma la maggior parte delle facce sono lucenti. Estinzione su  $\{010\}$   $17^\circ$  con  $[001]$  sull'angolo fra  $+x$  e  $+z$ .  $Ba$  positiva, quasi normale a  $(010)$ . Apici di iperbole quasi sull'orlo del campo. Piano degli assi ottici perpendicolare alla direzione d'estinzione osservata.

Birifrangenza forte.



L'autore surriferito mette pure in rilievo l'isomorfismo in « senso stretto » esistente fra il suddetto nitrito ed il cloruro di magnesio ed esamtiletrammina, preparato da G. A. Barbieri e F. Calzolari, il quale appartiene alla stessa classe di simmetria del sistema triclino ed ha la formula  $MgCl_2 \cdot 10H_2O + 2C_6H_{12}N_4$ . Mi è sembrato degno di nota questo fatto che ci mette in presenza del primo caso, che si conosca in chimica inorganica, di isomorfismo fra il cloro ed  $(NO_2)'$ .

L'aggruppamento  $(NO_2)'$  e l'elemento cloro, che normalmente non sono isomorfogeni, diventano tali quando alternativamente vengano a sostituirsi in identici aggruppamenti di assai elevata grandezza molecolare; la perfetta somiglianza dell'edificio molecolare trascinerrebbe, per così dire, nell'isomorfismo anche il  $Cl'$  e l' $(NO_2)'$ ; si avrebbe, in altre parole, un isomorfismo costretto. Questo fatto, già fino dal 1905 era stato previsto dal Bruni che nella « Feste Losungen » così si esprime <sup>(1)</sup>: « La somiglianza della forma cristallina di due corpi e la tendenza a formare soluzione solida l'uno l'altro, è tanto più grande quanto più piccolo è il gruppo isomorfogeno in proporzione alla massa totale della molecola; od in altre parole, quanto più è grande quella porzione che resta in comune ai due corpi ».

Più recentemente lo stesso autore, con D. Meneghini <sup>(2)</sup>, riprendendo il medesimo concetto, guidati anche dal fatto osservato da W. J. Müller <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Ahrens, Sammlung Chem. Vorträge. Feste Losungen. Band VI, pag. 49.

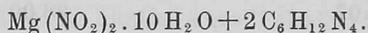
<sup>(2)</sup> Gazz. Chim. Ital. 40, I, 683 (1910).

<sup>(3)</sup> Zeitschrift für Elektro., IX, 978 (1903).

che i nitriti ed i nitrati alcalini non si possono mai separare completamente per cristallizzazione dalle loro soluzioni miste, a mezzo dell'analisi termica mette in rilievo l'isomorfismo assai largo esistente a temperatura elevata fra nitrato e nitrito sodico.

Per tal modo il caso di isomorfismo ora citato, unito all'altro da me osservato, viene ad avvalorare la previsione emessa dal Bruni.

*Nitrito di magnesio ed esametilentetrammina*

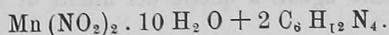


Il miglior metodo per preparare questo nitrito è il seguente:

Ad una soluzione concentrata di acetato di magnesio a cui viene aggiunta una soluzione di esametilentetrammina, in rapporto di circa quattro molecole di base organica per un atomo di magnesio, si fa arrivare a gocce un eccesso di una soluzione concentrata a freddo di nitrito sodico. Agitando si formano gran numero di cristalli che vanno a tapezzare le pareti del vaso in cui avviene la reazione. Si lascia depositare per un poco di tempo il precipitato che, filtrato alla pompa e lavato più volte con acqua, viene da questa ricristallizzato. Il nitrito, seccato fra carta bibula, fu sottoposto all'analisi:

Calcolato per $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		Trovato			
Mg	4.16	4.30	4.35	4.14	4.13
NO <sub>2</sub>	15.99	15.85		15.79	
C	25.00		25.35		
H	7.64		7.74		
N totale	24.30	24.36		24.18	

*Nitrito di manganese ed esametilentetrammina*



Nella stessa maniera si prepara il nitrito di manganese; però, essendo questo sale assai più solubile del precedente, occorre lavarlo parecchie volte colla minima quantità di acqua possibile. Inoltre esso è più alterabile del precedente; e mentre il nitrito di magnesio si può conservare indefinitamente inalterato, il nitrito di manganese, dopo circa un paio di mesi, accenna ad ossidarsi, imbrunendo nelle porzioni più esposte al contatto dell'aria. Si presenta in bei cristalli di colore bianco a riflessi rosei, che al microscopio si mostrano assai simili a quelli del nitrito di magnesio col quale è isomorfo;

difatti, tanto l'uno quanto l'altro formano cristalli misti coi nitriti di Co' e di Ni". Le analisi dettero i seguenti valori:

Calcolato per $Mn(NO_2)_2 \cdot 10H_2O + 2C_6H_{12}N_4$		Trovato			
Mn	9.06	9.30	8.93	8.87	9.01
NO <sub>2</sub>	15.15		15.34	15.47	
C	23.72		24.04		
H	7.24		7.35		
N totale	23.07	23.00	23.10		

*Cristalli misti fra nitriti di Co" e di Ni" coi nitriti di Mg e di Mn.*

Nella maniera precedentemente descritta tentai pure di ottenere i nitriti di cobalto e di nichel bivalenti; ma, a cagione della loro estrema solubilità, non vi riuscii. Tuttavia, per isolarli allo stato solido, si può approfittare del fatto che tanto il nitrito di magnesio quanto l'altro di manganese sciogliono gli analoghi composti di nichel e di cobalto; in questa maniera si riesce, in altre parole, ad estrarre dalle soluzioni acquose con nitrito di magnesio o di manganese una parte di questo composto troppo solubile in acqua.

Si ottengono così varie soluzioni solide fra questi quattro sali, aventi colorazioni più o meno intense a seconda che predominano i sali colorati di cobalto e di nichel o quelli incolori di magnesio e manganese. Le miscele fra il nitrito di cobalto e quelli di magnesio o di manganese vanno dal rosa pallido al rosa carico, che col tempo, all'aria, volge al giallo, ossidandosi il Co" a Co""; quelle fra nitriti di nichel e di magnesio o di manganese assumono tinte varianti dal bianco con riflessi verdastri, al verde deciso. Che tali composti siano della stessa natura dei precedenti di magnesio e di manganese, lo dimostra il fatto che in tutti i campioni sottoposti all'analisi il rapporto fra azoto totale e carbonio resta costante come in quelli, e che le miscele debolmente colorate contengono percentuali, in azoto totale ed in carbonio, pressochè uguali a quelle dei nitriti di magnesio e di manganese puri.

Le ricerche sui nitriti instabili saranno continuate.