

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

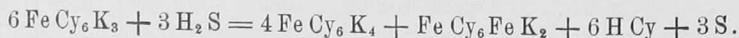
I risultati delle esperienze dimostrano che la quantità di ossido idrato di piombo che dalla lamina di lega passa in 48 ore nell'acqua non è affatto proporzionale alla quantità che di esso passa, nell'istesso tempo e nelle stesse condizioni, nell'acqua dalla lamina di piombo puro. Come pure non vi è proporzionalità tra la quantità di piombo trasformato e passato nella acqua di una lega, e quella delle altre. Per la qual cosa si può concludere che la quantità di piombo che passa nell'acqua da una lega non è affatto favorita dalla condizione fisica nella quale si trova il piombo stesso: anzi è ostacolata; e le tracce di metalli estranei poco solubili o poco ossidabili, quali si trovano nei metalli impuri ordinari o non hanno influenza alcuna oppure ne hanno una piccola o piccolissima e contraria a quella supposta e creduta fino ad ora. Si può altresì concludere che le leghe non devono esser considerate, anche per il fatto della solubilità dei metalli componenti, come una serie ininterrotta, per ogni verso, di piccole coppie; perchè, in questo caso, il piombo avrebbe dovuto sciogliersi come nella coppia Pb-Sn, cioè in quantità proporzionale al piombo esistente nella lega ed a quello che si scioglie dalla lamina di metallo puro. Perciò le leghe devono essere considerate come individualità chimiche a sè, che diversificano, per le proprietà, dai singoli componenti e nelle quali i componenti stessi perdono un po' delle loro proprietà.

CONCLUSIONE.

Dalle esperienze esposte in questa Nota, si può concludere che la solubilità del piombo nell'acqua non è affatto influenzata favorevolmente dalla disposizione in coppia di questo con altri metalli o metalloidi, e che nemmeno è influenzata favorevolmente, sibbene molto sfavorevolmente, dalla lega collo stagno e forse con altri metalli e metalloidi.

Chimica — *Sulla riduzione del nitroprussiato sodico per mezzo dell'acido solfidrico* (1). Nota di DOMENICO VENDITORI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente (2) mi sono occupato della riduzione del ferricianuro potassico in soluzione acquosa concentrata, per opera dell'acido solfidrico. Ho potuto così correggere un'antica interpretazione data da Williamson per tale processo di riduzione, il quale avviene secondo l'equazione



Riferisco nella presente Nota i risultati di analoghe ricerche da me estese al comune nitroprussiato $[\text{Fe Cy}_5(\text{NO})]\text{Na}_2$, il quale differisce, come

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico del R. Istituto tecnico di Cosenza.

(2) Questi Rendiconti, 15, (I), 370, 1906.

è ben noto, dal prussiato rosso, per contenere un gruppo (NO) in luogo di una molecola di cianuro alcalino. Appariva infatti interessante di indagare come la presenza del gruppo (NO) modificasse il processo di riduzione operato dallo idrogeno solforato, in confronto a quello sovra accennato, che si svolge con il prussiato rosso.

Dell'azione dell'acido solfidrico sopra la soluzione del nitroprussiato sodico, si sono nel passato occupati Roussin ⁽¹⁾ e Pawel ⁽²⁾.

Ai tempi di Roussin, ben poco si sapeva intorno alla costituzione dei nitroprussati, per quanto Gherardt avesse già dato per questi sali la formula oggi accettata. Le osservazioni fatte in proposito da Roussin sono perciò in gran parte basate su erronee ed incomplete conoscenze: tuttavia tale autore osservò che nella riduzione del nitroprussiato per mezzo del gas solfidrico si forma una certa quantità di ferro-nitrosolfuro sodico, di uno di quei sali scoperti appunto da lui ed ai quali oggi viene assegnata la formula: $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{Me}$. Ciò indicava che il gruppo (NO) del nitroprussiato era in tutto od in parte utilizzato nel processo di riduzione per la formazione dell'eptanitrosolfuro sodico.

Pawel, conducendo acido solfidrico in una soluzione di nitroprussiato sodico, notò che si svolgeva acido cianidrico e si liberava solfo; si aveva inoltre la produzione di una sostanza insolubile (una miscela di verde e di bleu di Berlino), e si formava, come già aveva dimostrato Roussin, una certa quantità di ferro-nitrosolfuro sodico che comunicava alla soluzione l'intenso colore bruno-scuro, caratteristico dei nitrosolfuri di ferro. Per quanto le notizie fornite da Pawel intorno a questa reazione siano più complete di quelle di Roussin, non si conosceva tuttavia, fino ad oggi, alcun dato quantitativo che potesse meglio illuminare il processo di riduzione operato dall'acido solfidrico sopra il nitroprussiato sodico, processo che si svolge in maniera molto più complicata di quello offerto dal prussiato rosso, non ostante che la differenza fra la composizione del prussiato e quella del nitroprussiato sembri a prima vista poco spiccata.

Nelle esperienze di riduzione da me eseguite ho fatto reagire prolungatamente (per 5 o 6 ore) il gas solfidrico in eccesso sopra una soluzione acquosa di nitroprussiato sodico $[\text{FeCy}_5(\text{NO})]\text{Na}_2$, al 10%, mantenuta su bagno-maria bollente, entro una beuta intercalata fra bocce di lavaggio, in modo da evitare l'accesso dell'aria.

L'acido solfidrico provoca quasi subito in seno alla soluzione del nitroprussiato la formazione di una sostanza insolubile, verdastra, mentre il li-

⁽¹⁾ Ann. de Chim. et phys. [3], 52, 285.

⁽²⁾ Berichte, 1882, pag. 2600.

quido acquista una colorazione bruno-marrone intensissima, propria dei ferrosolfuri. Seguitando l'azione dell'acido solfidrico, questa sostanza diviene bianco-giallognola, e tale si mantiene sino a che rimane sotto il liquido solfidrico; si svolge contemporaneamente acido cianidrico, si libera solfo, ed insieme col nitrosolfuro passano in soluzione forti quantità di ferrocianuro sodico. Filtrando si ha quindi una parte solubile (nitrosolfuro e ferrocianuro sodici), ed una parte insolubile (zolfo e composti cianurati complessi del ferro).

Parte solubile. — Dalla soluzione acquosa venne completamente asportato il ferrosolfuro mediante ripetute estrazioni con etere. La soluzione eterea del nitrosolfuro, evaporata nel vuoto, fornì bellissimi cristalli aghiformi, che, ricristallizzati sciogliendoli in poca acqua, possedevano la composizione $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{Na}$, $2\text{H}_2\text{O}$ del ferrosolfuro, come risulta dalle seguenti analisi:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{Na}$, $2\text{H}_2\text{O}$
F	37,84	—	—	38
Na	4,30	—	—	3,91
S	—	13,93	—	14,54
N	—	—	16,17	16,67

Con ciò rimane confermato che il ferrosolfuro ottenuto dal nitroprussiato per opera dell'acido solfidrico, è realmente del tipo comune degli eptanosolfuri, scoperti da Roussin, e da Pawel interpretati per la prima volta secondo la formula oggi accettata.

Nella soluzione acquosa, esaurita con etere, rimane disciolto il ferrocianuro sodico, della cui presenza non fanno cenno nè Roussin, nè Pawel.

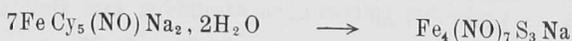
Precisati per tal modo in linea qualitativa i componenti della parte solubile in acqua, ho voluto indagare in quali proporzioni essi si formassero in rapporto all'originario nitroprussiato. Partendo da varie quantità pesate di nitroprussiato $[\text{FeCy}_5(\text{NO})]\text{Na}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, polverizzato e seccato su cloruro di calcio, ho ripetuto, come sopra, il processo di riduzione per mezzo del gas solfidrico. La soluzione eterea del ferrosolfuro veniva evaporata all'aria e poi nel vuoto in capsula tarata, fino a costanza di peso. La soluzione acquosa, dopo l'esaurimento con etere, per evaporazione era ridotta a piccolo volume e quindi filtrata e portata a secco su bagno maria, in piccola capsula tarata; seccata quindi in stufa a 100° - 105° fino a costanza di peso: in tal modo si pesava il ferrocianuro anidro.

Da 100 parti di nitroprussiato $\text{FeCy}_5(\text{NO})\text{Na}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, in soluzione al 10%, si ottennero:

	<i>Nitrosolfuro</i>	<i>Ferrocianuro</i>
I	14,11	41,72
II	14,01	41,65
III	12,34	43,63
IV	13,35	42,31

Come media si ha che da 100 parti di nitroprussiato si ottengono 13,45 parti di nitrosolfuro $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{Na}$, e 42,3 parti di ferrocianuro FeCy_6Na_4 .

In riguardo alla formazione del nitrosolfuro, se tutto l'azoto che trovasi nel nitroprussiato sotto forma di molecola satura (NO) passasse a formare il nitrosolfuro, si sarebbe dovuto avere il rapporto



cioè, da 100 parti di nitroprussiato circa 25 parti di nitrosolfuro, mentre sperimentalmente si ha presso a poco la metà di questo valore. Parte dello azoto sfugge quindi, o come protossido di azoto, o come azoto, giacchè nei prodotti della riduzione non si riscontra ammoniaca.

Circa la formazione del ferrocianuro sodico, come ho detto, 100 parti di nitroprussiato $\text{FeCy}_5(\text{NO})\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ danno 42,3 parti di FeCy_6Na_4 , il che è vicinissimo al rapporto di 5 molecole di nitroprussiato per 2 molecole di ferrocianuro: rapporto diverso da quello da me trovato, come sopra è detto, per cui da 6 molecole di ferricianuro FeCy_6K_3 si ottengono invece 4 molecole di ferrocianuro FeCy_6K_4 . Basta questo solo dato per ben comprendere come la riduzione del ferricianuro per opera dell'idrogeno solforato proceda in modo fondamentalmente diverso da quella del nitroprussiato.

Parte insolubile. — La sostanza insolubile bianco-giallognola, appena raccolta su filtro ed in contatto coll'aria, assume un colore azzurro che va facendosi sempre più intenso. Venne ben lavata su filtro, prima con acqua lievemente solfidrica, poi con alcool ed etere; estratta quindi in Soxhlet con solfuro di carbonio, fu seccata nel vuoto su acido solforico. La quantità che di tale sostanza si forma, è notevole: per ripetute prove da me eseguite, ho trovato che, per 100 parti di nitroprussiato $\text{FeCy}_5(\text{NO})\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, ne prendono origine circa 33 parti (media 33,15). All'analisi qualitativa mostrò contenere Fe, Na, CN, ed H_2O . Trattata con acido cloridrico concentrato, a debole calore, se ne asporta in soluzione una sostanza verde che può riprecipitarsi con acqua, nel mentre rimane indisciolta una sostanza polverosa bleu. Molto probabilmente, essa è perciò formata da un miscuglio di due diversi composti, l'uno bleu, l'altro verde. Pawel (loc. cit.) ha creduto infatti che questa sostanza insolubile sia formata da una miscela di verde di Ber-

lino e bleu di Berlino, senza accennare però al modo con cui è riuscito a separare tra loro queste due sostanze. Ad onta di ripetuti tentativi, non sono riuscito a trovare, oltre l'acido cloridrico concentrato alcun altro mezzo atto a produrre una conveniente separazione nella suddetta sostanza. Non ho perciò ritenuto opportuno di operare con acido cloridrico concentrato, il quale, più che una separazione d'indole fisica, può produrre, nel caso in questione, una profonda alterazione della sostanza originaria. Dato che nessuna prova rigorosa sta a dimostrare che essa sia una miscela, ho perciò senz'altro analizzato la sostanza complessa quale si ottiene dal processo di riduzione, allo scopo di stabilire almeno i rapporti che esistono tra i suoi componenti. Ho ottenuto i seguenti risultati analitici:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Fe	31,99	32,05	32,39	—	—	—	—	—
Na	7,80	7,95	7,59	—	—	—	—	—
N	—	—	—	25,68	25,73	25,38	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	12,79	13,17

L'acqua venne determinata riscaldando (entro canna di vetro) la sostanza mescolata con ossido di piombo e raccogliendola in tubi a cloruro di calcio.

Dai risultati analitici ora riportati, i quali, come vedesi, mostrano una notevole concordanza, si desumono i seguenti rapporti atomici e molecolari:



Mi riservo ulteriori indagini intorno a questo prodotto complesso che si forma in così notevole quantità per l'azione dell'acido solfidrico sovra il nitroprussiato. Vedesi, in ogni modo, come questa riduzione proceda in maniera molto più complessa di quella che si ha col prussiato rosso, in cui, quale sostanza insolubile, si forma soltanto il ferrocianuro ferroso-potassico $[\text{Fe}(\text{CN})_5]\text{FeK}_2$.

La presenza di un solo gruppo (NO) nel complesso dei prussati porta perciò a modificazioni molto profonde nella maniera di comportarsi di questi sali. Dai dati finora raccolti non è possibile stabilire l'equazione che rappresenta in maniera completa la demolizione del nitroprussiato per opera dell'acido solfidrico; ma da essi risulta assodato: 1° che in tale reazione si formano considerevoli quantità (più del 40%) di ferrocianuro alcalino, in analogia con quello che avviene riducendo in identiche condizioni il prussiato rosso, la qual cosa era sfuggita completamente ai precedenti sperimentatori Roussin e Pawel; 2° che non tutto l'azoto contenuto nel nitroprussiato si trasporta nella formazione del ferronitrosolfuro, ma anzi ne sfugge una considerevole quantità (circa la metà), in maniera non ancora precisata (N₂O od N₂).

Occorrono, naturalmente, ulteriori ricerche in proposito, dirette specialmente a studiare i prodotti gassosi che si svolgono, ricerche che ho in corso e sulle quali presto tornerò a riferire, considerato che, più che stabilire la molto complicata equazione generale del processo, importa di precisare il bilancio esatto dell'azoto contenuto sotto forma di (NO) nell'originario nitroprussiato, e che solo parzialmente partecipa alla formazione del nitrosolfuro.

Agronomia. — *Sull'emendamento di un terreno agrario presso Roma.* Nota di G. DE ANGELIS D'OSSAT, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Botanica. — *Ricerche embriologiche su alcune « Dianthaceae ».* Nota della signorina dott. ROSA PEROTTI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Mi sono occupata dello sviluppo del sacco embrionale e dell'embrione di alcune *Dianthaceae* spontanee. Due di esse appartengono alla tribù delle ALSINOIDEAE: *Stellaria media* Cir. e *Cerastium glomeratum* Thuill.; le altre alla tribù delle SILENOIDEAE: *Lychnis dioica* L., e *Silene Cucubalus* Vib. (*Lychnideae*), *Tunica prolifera* Scop. e *Gypsophila Saxifraga* L. (*Diantheae*). Esamina i anche il sospensore di *Saponaria officinalis* L. per constatare se la sua struttura corrispondesse a quella del sospensore delle due Diantee soprariocordate.

Debbo premettere all'esposizione dei risultati delle mie ricerche alcune notizie bibliografiche, le quali hanno uno stretto legame con essi.

L. S. Gibbs, in base a ricerche eseguite sullo sviluppo e la struttura del seme di numerose Alsinoidee⁽¹⁾, fra le quali figurano la *Stellaria media* Cir. e il *Cerastium glomeratum* Thuill., ritiene di poter affermare che nelle specie da lei studiate la cellula madre sia sempre sottoepidermica e dia origine direttamente al sacco embrionale, comportandosi così come in alcune Gigliacee ed in altre piante. Rileva inoltre nella sottotribù delle *Alsineae* la presenza di un sospensore caratteristico (che già molti anni or sono richiamava l'attenzione di studiosi), filamentoso, fornito di una voluminosissima

(¹) L. S. Gibbs, *Notes on the development and structure of the seed in the « Alsinoideae »*. Annals of Botany, vol. XXI, 1907.