

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

(4) non ci troviamo d'accordo con quello fornito da Tangl (1), che è 192.10^{-6} . Ma dal minuto esame dei metodi, dalla valutazione dei possibili errori non troviamo ragione di aver dubbi sulle nostre conclusioni.

Tanto più che se per estrapolazione si calcola dalla (4) il valore di K relativo alla pressione atmosferica si trova 1.000585 cioè un valore quasi identico a quello 1.000586 trovato direttamente dal Klemenčič e vicinissimo a quello 1.000590 del Boltzmann; mentre con la costante di Tangl si troverebbe 1.000573 ossia un valore notevolmente diverso dalle due più accreditate determinazioni dirette della $c. d.$ dell'aria nelle condizioni normali.

Concludendo, compiamo il gradito dovere di ringraziare l'on. prof. Battelli per i larghi mezzi di ricerca che ha messo a nostra disposizione.

Fisica. — *Sulla birifrangenza della sostanza corticale dei peli animali.* Nota II di A. POCHETTINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Composti del nichel monovalente* (2). Nota I di I. BELLUCCI ed R. CORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Intorno ai composti del nichel monovalente si trovano nella letteratura chimica ben poche notizie, riferibili soprattutto al sottossido Ni_2O ed al sottosolfuro Ni_2S , la cui esistenza, specialmente del primo, non è dimostrata con sufficiente sicurezza (3).

(1) Tangl, Ann. d. Phys., 26, pag. 59, 1908.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(3) Le notizie che si hanno su tale punto possono così riassumersi:

a) *Sottossido* Ni_2O . — Prenderebbe origine:

1°) arroventando il nichel all'aria, come massa spugnosa, la quale, essendo attirata da un magnete, è con tutta probabilità una miscela di Ni con NiO ;

2°) riducendo l'ossido di nichel con ossido di carbonio a 420° , ciò che è in contrasto col fatto che già a 400° l'ossido di carbonio riduce l' NiO a nichel metallico;

3°) mantenendo l'ossido NiO a $210^\circ-214^\circ$ in corrente d'idrogeno. A proposito di quest'ultimo metodo va notato che molto recentemente Senderens e Aboulenc (Bullet. (4), 11, 645 [1912]) hanno affermato che la formazione dell' Ni_2O in tal modo è più che altro da attribuirsi a casi fortuiti di arresto nella marcia della riduzione.

b) *Sottosolfuro* Ni_2S . — Prenderebbe origine:

1°) riducendo il solfato di nichel con idrogeno o con zolfo al calor rosso;

2°) fondendo insieme solfato di nichel, carbonato di potassio e zolfo;

3°) trattando il nichel con vapori di solfuro di carbonio al rosso bianco;

4°) dissociando il solfuro NiS alla temperatura dell'arco elettrico.

La ricerca e lo studio dei composti monovalenti del nichel assume pertanto una notevole importanza, non tanto in sè stessa, per l'interesse che può offrire una nuova forma d'ossidazione, quanto e specialmente nei riguardi del sistema periodico, ove il nichel, malgrado il peso atomico sfavorevole, viene giustamente mantenuto in immediata vicinanza del rame, che ha per l'appunto la forma monovalente nettamente sviluppata. Da un sicuro accertamento della forma monovalente del nichel, risulterebbe infatti sempre più evidente il carattere di transizione tra l'ottavo ed il primo gruppo del sistema periodico, mentre in pari tempo apparirebbero sempre più strette le analogie già tanto numerose esistenti tra il rame ed il nichel.

Nell'intento di portare un contributo a tale questione noi abbiamo ripreso in esame il comportamento caratteristico, noto già da tempo, che offrono le soluzioni dei nichelocianuri $\text{NiCy}_4\text{R}_2^1$ di fronte ad agenti riducenti. Contrariamente alle conclusioni tuttora dominanti cui erano pervenuti nel passato alcuni sperimentatori in riguardo a tale processo di riduzione, noi siamo giunti a precisare che trattasi nel caso speciale della formazione di cianosali del nichel monovalente, ossia della comparsa della forma monovalente del nichel in maniera nettamente pronunciata.

Abbiamo già compiuto intorno a questo argomento una numerosa serie di ricerche che ci riserbiamo di proseguire ed ampliare. Crediamo frattanto opportuno di comunicare fin da ora parte dei risultati ottenuti, pubblicando questa prima Nota alla quale presto faremo seguire delle altre.

PARTE STORICA.

G. Papasogli ⁽¹⁾ fin dal 1879 aveva osservato che una lamina di zinco immersa in una soluzione di nichelocianuro potassico NiCy_4K_2 , si ricopre subito o quasi subito di piccole bollicine che man mano vanno moltiplicandosi formando un notevole sviluppo gassoso; sulla lamina si deposita contemporaneamente del nichel allo stato polveroso nero, e si producono attorno ad essa delle dense nubi formate da un liquido rosso intenso, dimodochè a poco a poco tutta la soluzione risulta colorata in rosso sangue. Lo stesso autore ha osservato che tale colorazione rossa può anche ottenersi al catodo (di zinco od alluminio), qualora si elettrolizzi in tubo ad U una soluzione di nichelocianuro. Cessando l'azione riducente, il liquido rosso esposto all'aria

Bornemann studiando termicamente il sistema nichel-zolfo (Metall. 5, 13 [1908]; 7, 667 [1910]) non ha avuto alcun accenno al composto Ni_2S .

c) Hollard (Bullet. 31, 67 [1904]) ha inoltre trovato che l'elettrolisi del solfato di nichel può dar luogo ad un rendimento in nichel molto superiore a quello previsto in base all'equivalente elettrochimico del nichel bivalente, il che condurrebbe ad ammettere nel bagno elettrolitico l'esistenza del solfato nicheloso SO_4Ni .

(1) Gazz. Chim. Ital., 9, 509 [1879].

torna più o meno rapidamente al colorito giallognolo dell'originario nichelocianuro; è appunto a causa di questa grande alterabilità della soluzione rossa che Papasogli non è riuscito ad isolare da essa alcun composto, limitandosi a supporre, com'era logico, che la colorazione stessa dipendesse da un nuovo composto cianurato del nichel, originatosi per riduzione del nichelocianuro NiCy_4K_2 , sotto l'influenza dell'idrogeno nascente.

Sottoponendo agli stessi mezzi di riduzione altri cianuri doppi o complessi, tra cui il cobalto-cianuro potassico CoCy_4K_2 , il Papasogli non ha in alcun caso notato accenno di colorazione rossa. Egli ha quindi ritenuto tale colorazione come specifica del nichel, e l'ha anzi utilizzata per riconoscere piccole quantità di questo elemento (financo $\frac{1}{2}$ mgr.) in presenza di un eccesso di cobalto.

Nel 1893 T. Moore ⁽¹⁾ riprese in esame la reazione suddetta, notando anzitutto che la colorazione rossa nella soluzione del nichelocianuro può esser prodotta anche da altri riducenti come cloruro stannoso in soluzione alcalina, amalgama di sodio, zinco ricoperto di uno strato di rame od argento. Moore, ripetendo l'esperienza di Papasogli, ha preferito l'impiego dell'amalgama di sodio, operando la riduzione in atmosfera d'idrogeno. Egli notò che la soluzione ridotta perdeva il colore rosso oltrechè per opera dell'ossigeno atmosferico, più rapidamente per opera di ossidanti quali le soluzioni di H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ecc., e con diversi reattivi dava dei precipitati totalmente differenti da quelli dell'ordinario nichelocianuro NiCy_4K_2 . Così ad esempio:

con soluzione di nitrato d'argento (in presenza di ammoniaca o di cianuro potassico) un precipitato nero pesante di argento metallico;

con soluzione di nitrato di bismuto un precipitato nero;

con soluzione di anidride arseniosa, un precipitato bruno intenso;

con soluzione di cloruro mercurico un precipitato grigio;

con soluzione di cloruro d'oro una lenta riduzione.

Da queste reazioni si deduce facilmente che la soluzione rossa è dotata di un forte potere riducente, in accordo del resto con la maniera della sua formazione. Utilizzando il potere riducente che essa esercita sovra una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento, ovvero determinando direttamente per via gasometrica l'ossigeno che assorbe, Moore è giunto alla conclusione che nella soluzione rossa è contenuto un composto del nichel del tipo Ni_3X_2 , inferiore cioè alla forma NiX . Lo stesso Moore bollendo la soluzione rossa con cloruro di ammonio ha ottenuto un precipitato nero, fortemente magnetico, al quale ha assegnato la formola $\text{Ni}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, cioè quella di un sottosido dello stesso tipo Ni_3X_2 .

Quasi contemporaneamente al Moore, il Reitzenstein ⁽²⁾ occupandosi dell'argomento, ha trovato che anche l'idrossilamina in soluzione alcalina pro-

⁽¹⁾ Chem. News., 68, 295 [1893]; 71, 81 [1895].

⁽²⁾ Annalen 282, 267 [1894].

duce una colorazione rossa quando venga messa a reagire con la soluzione del nichelocianuro potassico NiCy_4K_2 o addirittura col cianuro nicheloso NiCy_2 sospeso in acqua. Il Reitzenstein non ha però ottenuto dalle sue analisi risultati concordanti, ed ha concluso che le formole stabilite dal Moore avevano ancora bisogno di esser confermate.

Malgrado quest'ultima affermazione del Reitzenstein, i risultati ottenuti dal Moore, con la relativa formola Ni_3X_2 , sono riportati nei più pregevoli e recenti trattati ed anche in alcune memorie di autori che hanno avuto in seguito occasione di osservare la caratteristica soluzione rossa del nichel ⁽¹⁾.

PARTE SPERIMENTALE.

Le riduzioni che noi abbiamo compiuto sopra le soluzioni di nichelocianuro-potassico NiCy_4K_2 venivano effettuate nel modo seguente:

La soluzione del nichelocianuro si poneva entro una buretta graduata da 50 cc. (munita inferiormente di rubinetto smerigliato) fino a raggiungere circa $\frac{1}{3}$ dell'altezza; la buretta portava superiormente un tappo a due fori, per l'uno dei quali passava un tubo adduttore che si prolungava alquanto entro di essa, e per l'altro un tubo affilato di sfogo. Si aveva così modo di mantenere entro la buretta una continua corrente d'idrogeno. La riduzione si compieva a temperatura ordinaria, aggiungendo successivamente un forte eccesso di amalgama di sodio in piccoli pezzi, ed opportunamente agitando. Dopo circa 10 minuti si sospendeva la aggiunta dell'amalgama, si lasciava subito scolare completamente il mercurio attraverso il rubinetto, e quindi immergendo la punta della buretta nel liquido reattivo destinato alle determinazioni ossidimetriche, si prelevava un determinato volume della soluzione ridotta. Ci siamo assicurati che in tali condizioni non ha luogo una formazione sensibile di amalgama di nichel nè del mercurio passa in soluzione nel liquido rosso cianurato. Questa favorevole circostanza ci ha permesso di accelerare le nostre esperienze compiendo le riduzioni sopra soluzioni di nichelocianuro a titolo esattamente determinato in nichel, titolo che veniva frequentemente controllato, anche dopo la riduzione.

Abbiamo creduto opportuno di ripetere anzitutto i dosaggi eseguiti dal Moore (loc. cit.) in base ai quali, come sopra è ricordato, egli è giunto a stabilire nella soluzione rossa la presenza di composti del tipo Ni_3X_2 . I dosaggi del Moore, come si è detto, si basavano:

- 1°) sulla riduzione di una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento;
- 2°) sulla determinazione gasometrica dell'ossigeno assorbito.

È necessario intrattenerci brevemente sopra questi due metodi.

I. *Riduzione della soluzione ammoniacale di nitrato d'argento* — Moore poneva una certa quantità del liquido rosso entro una soluzione am-

⁽¹⁾ Vedi ad es.: K. A. Hoffmann e Küspert (Zeitschr. Anorg. Chem., 15, 204 [1897]); Hayek (Zeitschr. Anorg. Chem., 39, 240 [1904]).

moniacale di nitrato d'argento; filtrava il precipitato nero così prodottosi, e lo pesava dopo lavaggi successivi con ammoniaca, iposolfito sodico ed acqua. Nel filtrato determinava il nichel, stabilendo così il rapporto Ag: Ni ossia O: Ni. Operando in tal modo egli ha trovato che un grammi-atomo di nichel (gr. 58,7) consumava le seguenti quantità di ossigeno per ritornare alla forma bivalente:

	Trovato					Calcolato per	
Ossigeno	I	II	III	IV	NiX	Ni ₆ X ₅	Ni ₃ X ₂ (Moore)
	9.80	9.15	9.53	8.55	8	9.33	10.66
	Media = 9.26						

Come vedesi, i risultati del Moore starebbero ad indicare che la riduzione del nichelocianuro si è spinta oltre la forma monovalente del nichel, giacchè per ripassare alla forma bivalente, un grammi-atomo di nichel avrebbe consumato più di 8 gr., ossia più di un grammo-equivalente di ossigeno (in media gr. 9.06). Il consumo di ossigeno trovato dal Moore per mezzo della riduzione del nitrato d'argento, è però intermedio tra quello richiesto dalla formola NiX e da quella Ni₃X₂ da lui stabilita; è *più vicino alla prima di queste formole che all'ultima*, e corrisponde approssimativamente, come abbiamo calcolato, ad una forma di ossidazione Ni₆X₅.

Il Moore non accenna affatto alle condizioni sperimentali in cui egli ha agito durante tali dosaggi, vale a dire alla concentrazione del reattivo argenteo e specialmente alle quantità di ammoniaca che vedremo influenzare grandemente i risultati del dosaggio.

Noi abbiamo anzitutto osservato che una soluzione di cianuro potassico aggiunta ad una ammoniacale di nitrato d'argento, precipita in laminette bianche splendenti, un cianuro d'argento ammoniacale, solubile in acqua calda, nella soluzione di tiosolfato sodico ed in grande eccesso di ammoniaca. Tale precipitato prende origine in quantità più o meno rilevante anche quando si aggiunge la soluzione rossa del nichel al reattivo argenteo ammoniacale, e viene in tal caso a mescolarsi intimamente con la massa grigio-nerastra dell'argento ridotto. Può perciò accadere che tale composto non venga completamente asportato con i diversi lavaggi, e restando in parte mescolato con l'argento, porti naturalmente ad avere un peso maggiore di quest'ultimo. Và inoltre notato che con un limitato impiego di ammoniaca noi abbiamo quasi sempre riscontrato una presenza non trascurabile di nichel nell'argento precipitato, mentre d'altra parte c'è la probabilità che un poco dell'argento precipitato in polvere finamente divisa venga sciolto dal cianuro alcalino presente.

Nei saggi da noi eseguiti abbiamo constatato che impiegando una soluzione di nitrato d'argento con debole eccesso di ammoniaca si ottengono, malgrado accurati lavaggi, delle quantità di argento ridotto, oscillanti, ma

in generale superiori a quelle trovate anche dallo stesso Moore. Le condizioni più favorevoli abbiamo trovato consistere nell'impiego di una quantità di sale di argento poco superiore a quella necessaria per la completa ossidazione della soluzione rossa ed in una quantità di ammoniaca fortemente eccedente: nel qual caso si nota pochissima o nessuna formazione delle lamine cristalline del composto ammoniacale ciano-argentico.

Riportiamo qui sotto i risultati da noi ottenuti in taluni saggi di riduzione eseguiti sopra soluzioni diluite di nichelocianuro, nei quali il precipitato d'argento venne lavato prima con acqua calda, poi ripetutamente con soluzione di tiosolfato, e di nuovo con acqua.

Per ogni saggio fu adoperato un reattivo argentario contenente 3 gr. di NO_3Ag , 30 cc. di acqua e 100 cc. di soluzione concentrata di ammoniaca; vennero impiegati cc. 10 della soluzione rossa di nichelocianuro ridotto, contenente gr. 0.008825 di nichel per cmc.:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	Ni X	Ni_3X_3 (Moore)
Ag	0,1585	0,1378	0,1442	0,1610	0,1623	0,2164
O corrisp.	0,01175	0,01022	0,01070	0,01193	0,01202	0,01603

e riferendoci ad un grammi-atomo di nichel (gr. 58.7) si ha:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	Ni X	Ni_3X_3 (Moore)
O	7.82	6.80	7.12	7.94	8	10.66

Le quantità d'argento da noi pesate, benchè poco concordanti tra loro, sono taluna vicinissima, taluna vicina a quella richiesta per la forma Ni X, *senza mai superarla*. Adoperando invece un reattivo argentario con minore eccesso di ammoniaca, abbiamo ottenuto dei pesi maggiori di argento ed in un caso anche al disopra dei risultati ottenuti dallo stesso Moore (precisamente gr. 9.9 di ossigeno per 58.7 di nichel). In tali prove s'era però abbondantemente formato il composto cristallino argentario-ammoniacale e l'argento precipitato conteneva quantità non trascurabili di nichel.

Da tutto l'insieme appare evidente che deve risiedere, per le ragioni suesposte, in un impiego insufficiente di ammoniaca la causa per cui Moore ha trovato quantità di argento superiori a quelle da noi riscontrate adoperando un forte eccesso di ammoniaca.

In linea generale possiamo concludere che questo metodo fondato sulla riduzione del sale di argento, ha in sè delle cause tali di errore da non potersi utilizzare, come invece ha fatto il Moore, per un dosaggio ossidimetrico rigoroso, ma da fornire tutto al più risultati approssimativi; perde ogni valore di fronte ad altri metodi che noi abbiamo trovato offrire invece la massima sicurezza e rapidità, come mostreremo nella Nota seguente.