

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

Chimica. — *Torimolibdati*. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Composti del nichel monovalente*. Nota II, di I. BELLUCCI ed R. CORELLI (<sup>1</sup>), presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In prosecuzione di quanto abbiamo esposto nella Nota precedente sullo stesso argomento (<sup>2</sup>) prendiamo qui in esame il secondo metodo analitico impiegato dal Moore per stabilire il grado di ossidazione del nichel nella soluzione rossa cianurata.

II. *Determinazione gasometrica dell'ossigeno assorbito*. — Introducendo la soluzione rossa ridotta in una buretta contenente ossigeno ed agitando, Moore ha determinato il volume di gas che quella consuma per ritornare al primitivo colore giallognolo del nichelocianuro  $NiCy_4K_2$ . Riferendosi ad un grammo-atomo di nichel (gr. 58,7) Moore ha trovato i seguenti risultati:

	Trovato					Calcolato per	
	I	II	III	IV	V	Ni X	$Ni_3X_2$ (Moore)
O	10,61	10,42	10,77	10,51	10,48	8	10,66

I valori trovati dal Moore e qui riportati sono notevolmente superiori a quelli da lui ottenuti col metodo argentario (media: gr. 9,26 di ossigeno) ed in realtà ben concordanti col consumo di ossigeno richiesto dalla formola  $Ni_3X_2$  ammessa appunto da tale autore.

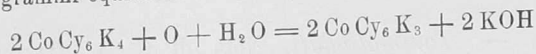
Tali determinazioni gasometriche presentano però una grave causa di errore sfuggita al Moore, per cui non possono prestarsi allo scopo a cui questi le aveva destinate. È necessario che ci soffermiamo brevemente per delucidare questo punto.

Prendiamo di mira il comportamento che offrono di fronte all'ossigeno gasoso alcuni cianosali di altri metalli, facilmente ossidabili all'aria a somiglianza del cianosale rosso del nichel di cui ci stiamo occupando, e fissiamo senz'altro le idee sul cobalto-cianuro potassico  $CoCy_6K_4$ . Questo sale per

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(<sup>2</sup>) Vedi questi Rendiconti, fascicolo precedente, pag. 603.

trasformarsi in cobalti-cianuro  $\text{Co Cy}_6 \text{K}_3$  dovrebbe consumare per ogni grammi-molecola un grammi-equivalente di ossigeno gasoso, giusta l'equazione:



In una brevissima Nota, pubblicata contemporaneamente alle sue ricerche intorno alla riduzione del nichelocianuro, lo stesso Moore <sup>(1)</sup> per primo ha osservato che per tale ossidazione viene invece assorbita una quantità di ossigeno gasoso superiore a quella teorica. Riferendosi ad un grammi-atomo di cobalto (gr. 59) egli ottenne infatti i seguenti valori:

	Trovato		Calcolato per $\text{Co X}_2$
Ossigeno	10,72	10,65	8

Moore ha inoltre notato che la quantità di ossigeno assorbita da una soluzione di cobalto-cianuro è variabile ed aumenta, se vi è presente un eccesso di alcali, fino ad un massimo da lui osservato in gr. 13,72 per un grammi-atomo di cobalto. Osservò anche che la soluzione del cobalto-cianuro, dopo l'ossidazione, svolgeva per riscaldamento ossigeno, concludendo che in tale processo probabilmente si formava insieme all'ordinario cobalti-cianuro  $\text{Co Cy K}_3$ , un cobalti-cianuro, più labile, di forma superiore a quella  $\text{Co X}_3$ .

Il comportamento del cobalto-cianuro potassico di fronte all'ossigeno gasoso è stato più tardi ripreso in esame da Manchot ed Herzog <sup>(2)</sup>, i quali sono giunti a stabilire che l'assorbimento dell'ossigeno può spingersi anche al disopra di quanto aveva trovato Moore, e precisamente fino ad un grammi-atomo di ossigeno per una grammi-molecola di cobalto-cianuro, cioè fino al doppio della quantità teorica richiesta per l'ossidazione a cobalti-cianuro. Questi AA. fecero in pari tempo l'interessante constatazione che nella soluzione del cobalti-cianuro, dopo l'assorbimento dell'ossigeno gasoso, vi era *presenza di acqua ossigenata*, in quantità variabile a seconda della velocità con cui si era compiuto il processo d'ossidazione. Rimaneva in tal modo chiarito il consumo di ossigeno al disopra della quantità teorica.

Noi abbiamo ripetuto le prove gasometriche eseguite dal Moore facendo assorbire ossigeno gasoso dalla soluzione rossa cianurata del nichel ed abbiamo constatato realmente assorbimenti di ossigeno superiori al rapporto di un grammo-equivalente di ossigeno per un grammo-atomo di nichel; però nella soluzione, che ha assorbito ossigeno, abbiamo riscontrato nettissima la *presenza di acqua ossigenata*.

In perfetta analogia col comportamento notato da Manchot ed Herzog (loc. cit.) per il cobalto-cianuro, anche nel nostro caso la quantità di acqua ossigenata che si forma è soprattutto in funzione della velocità con cui si

<sup>(1)</sup> Chemical News, 68, 295 (1893).

<sup>(2)</sup> Ber., 33, 1742 (1900).

compie l'ossidazione (vale a dire a seconda che si agiti o no la soluzione rossa nell'atmosfera di ossigeno).

Non crediamo qui opportuno di fermarci a ricordare le interpretazioni che si son date finora per spiegare questa formazione dell'acqua ossigenata nel caso del cobalto-cianuro (<sup>1</sup>) ed in casi consimili; per il nostro scopo è sufficiente aver dimostrato che anche la soluzione rossa del nichel subisce un processo di perossidazione più o meno intensa per opera dell'ossigeno gassoso, e quindi perde ogni valore una determinazione ossidimetrica basata, come ha fatto il Moore, sopra questo metodo.

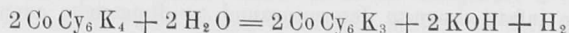
È in verità strano che Moore, il quale è stato il primo a notare lo straordinario assorbimento di ossigeno gassoso da parte del cobalto-cianuro  $\text{Co Cy}_6 \text{K}_4$ , non abbia pensato che qualcosa di simile poteva accadere nel caso del nichelocianuro, e così, come egli era giunto ad ammettere la formazione parziale di un cobalti-cianuro superiore alla forma  $\text{Co X}_3$ , ben poteva supporre, per l'intima analogia delle due reazioni, la formazione parziale di un nichelocianuro superiore alla formola  $\text{Ni X}_2$ , senza ricorrere ad abbassare il grado di ossidazione del nichel ad  $\text{Ni}_3 \text{X}_2$ , cioè al disotto della forma monovalente.

Con quanto abbiamo sopra esposto appaiono dunque ben chiare le cause per cui non può accettarsi la formola  $\text{Ni}_3 \text{X}_2$  stabilita dal Moore.

Ci siamo quindi messi alla ricerca di altri metodi ossidimetrici che potessero dare una sicura misura dello stato di ossidazione che possiede il nichel nella soluzione rossa cianurata e diamo appunto qui sotto un ragguaglio di quelli da noi prescelti.

I. Per un'antica osservazione di Zwenger (<sup>2</sup>) è noto che le soluzioni di cobalto-cianuro  $\text{Co Cy}_6 \text{K}_4$ , specialmente concentrate, lasciano lentamente svolgere idrogeno anche a temperatura ordinaria.

Manchot ed Herzog (loc. cit.) hanno determinato quantitativamente l'idrogeno che si svolge in questo processo ed hanno trovato che per una grammi-molecola di  $\text{Co Cy}_6 \text{K}_4$  si svolge una quantità d'idrogeno corrispondente ad un grammi-atomo, secondo l'equazione:



in completo accordo col passaggio del cobalto dalla forma bivalente alla trivalente.

La soluzione rossa proveniente dal nichelocianuro svolge parimenti idrogeno anche a temperatura ordinaria, dando in maniera più intensa lo stesso

(<sup>1</sup>) Manchot ed Herzog, *Zeit. anorg.*, 27, 397 (1901); Engler, *B.* 33, 1097. Vedi anche una recentissima Nota di Colin e Sénéchal [*Compt. Rend.*, 156, 625 (1913)] *sulla ossidazione dei complessi cobalto-organici.*

(<sup>2</sup>) *Annalen*, 62, 163 (1847).



fenomeno offerto dal cobalto-cianuro; riscaldando a lungo in atmosfera inerte, lo sviluppo d'idrogeno diventa più rapido e termina con la scomparsa del colorito rosso della soluzione.

Approfittando di ciò noi abbiamo misurato la quantità d'idrogeno che poteva svolgersi a caldo da un determinato volume della soluzione rossa del nichel, ed abbiamo adoperato a tale scopo una disposizione simile a quella Schultze-Tiemann per la determinazione gas-volumetrica dell'acido nitrico, avendo naturalmente cura che la soluzione rossa in esame non venisse mai a contatto con l'aria atmosferica. La soluzione rossa (10 cc. per ogni esperienza) si faceva gocciolare sopra una massa notevole di acqua in ebollizione (circa  $\frac{1}{2}$  litro). Nelle prove da noi eseguite, pur essendo il processo di ossidazione molto più celere perchè in soluzione diluita, per la completa scomparsa del colore rosso è occorsa un'ebollizione di  $\frac{3}{4}$  d'ora, come presso a poco hanno trovato Manchot ed Herzog necessario per l'identica ossidazione del cobalto-cianuro.

Vennero da noi eseguite due prove, impiegando rispettivamente 10 cm. di una soluzione rossa, contenente gr. 0,009041 di nichel per cmc.:

	I	II	Calcolato per Ni X
Idrogeno (a 0° e 760 mm.)	cc. 17,8	cc. 17,6	cc. 17,14

Le quantità d'idrogeno svoltesi concordano con quelle richieste per il passaggio da Ni X ad Ni X<sub>2</sub> e costituiscono una prima prova che nella soluzione rossa è contenuto un composto del nichel monovalente.

II. Dalle determinazioni ossidimetriche che potevano compiersi sulla soluzione rossa ridotta erano naturalmente da escludersi tutte quelle che avrebbero spinto l'ossidazione anche all'acido cianidrico, come ad es. le ossidazioni con soluzioni titolate di K Mn O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>, ecc.

Corrisponde molto bene allo scopo una soluzione di jodio, che mentre ossida istantaneamente la soluzione rossa, rimane col titolo inalterato, nelle condizioni da noi sperimentate, tanto in presenza del nichelocianuro Ni Cy<sub>4</sub> K<sub>2</sub>, come del cianuro potassico.

Abbiamo infatti eseguito determinazioni ossidimetriche adoperando una soluzione decinormale di jodio.

La soluzione rossa ridotta si faceva scolare entro un eccesso della soluzione di jodio; agitando, istantaneamente il liquido diveniva incolore; si acidificava con acido cloridrico diluito, e si titolava quindi l'eccesso di jodio con soluzione di tiosolfato. Al termine della determinazione rimaneva in sospensione il cianuro nicheloso Ni Cy<sub>2</sub> in piccoli fiocchi verde-pallido.

Per ogni saggio venivano impiegati cc. 10 di soluzione rossa; le concentrazioni delle soluzioni iniziali di nichelocianuro Ni Cy<sub>4</sub> K<sub>2</sub>, preparate le une indipendentemente dalle altre, oscillavano tra il 2% ed il 5%.

a)

Soluz. di  $\text{NiCy}_4\text{K}_2$  (circa al 2 %) contenente gr. 0,004201 Ni per cc.

	Trovato				Calcolato per NiX
	I	II	III	IV	
Ossigeno	0,00592	0,00575	0,00575	0,00588	0,00572
riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:					
Ossigeno	8,27	8,03	8,03	8,21	8

b)

Soluz. di  $\text{NiCy}_4\text{K}_2$  (circa al 4 %) contenente gr. 0,008672 Ni per cc.

	Trovato				Calcolato per NiX
	I	II	III	IV	
Ossigeno	0,01152	0,01150	0,01154	0,01154	0,01182
riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:					
Ossigeno	7,8	7,78	7,81	7,81	8

c)

Soluz. di  $\text{NiCy}_4\text{K}_2$  (circa al 5 %) contenente gr. 0,01070 Ni per cc.

	Trovato		Calcolato per NiX
	I	II	
Ossigeno	0,01441	0,01441	0,01458
riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:			
Ossigeno	7,91	7,91	8

I risultati ottenuti nelle determinazioni jodometriche ora riportate dimostrano chiaramente che nella soluzione rossa è contenuto un composto del nichel monovalente, in accordo colle precedenti determinazioni dell'idrogeno.

III. Abbiamo voluto controllare queste determinazioni jodometriche anche con dosaggi ossidimetrici eseguiti per mezzo di una soluzione titolata di acqua ossigenata.

Si aggiungeva la soluzione rossa all'acqua ossigenata a titolo noto e si dosava l'eccesso di quest'ultima jodometricamente. Va notato che a temperatura ordinaria l'acqua ossigenata diluita non ossida la soluzione rossa con la rapidità istantanea dello jodio, ma occorre per far scomparire il colorito rosso di agitare un poco.

Soluz. di  $\text{NiCy}_4\text{K}_2$  (circa al 4 %) contenente gr. 0,008672 Ni per cc.

	Trovato		Calcolato per NiX
	I	II	
Ossigeno	0,01168	0,01146	0,01182
riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:			
Ossigeno	7,90	7,75	8

\* \*

Data la concordanza dei risultati ottenuti coi tre metodi analitici ora ricordati, ci è sembrato superfluo istituire in proposito altre determinazioni analitiche.

Da quanto finora abbiamo esposto risulta nettamente provato che nella soluzione rossa derivante dalla riduzione del nichelocianuro  $\text{NiCy}_4\text{K}_2$  esiste un composto, o meglio un cianosale del nichel monovalente; è avvenuto cioè in tale processo di riduzione il passaggio da un cianosale (giallo) del nichel bivalente ad un cianosale (rosso) del nichel monovalente. Siamo già riusciti ad isolare quest'ultimo ed a stabilirne la formola, come riferiremo in una prossima Nota.

**Chimica.** — *Sui composti di sali idrati con basi organiche (Ditionati, solfati, tiosolfati).* Nota di F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

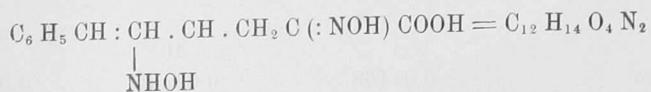
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO R}$ .* Nota V di R. CIUSA e G. B. BERNARDIS, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(1)</sup>.

Per azione del cloridrato di idrossilamina sull'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico



in presenza di acetato sodico, uno di noi ottenne una sostanza  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{N}_4$  fondente a  $213^\circ$  che non riduceva il liquore di Fehling <sup>(1)</sup>. Avendo ora ripreso lo studio della reazione, abbiamo potuto constatare che la sostanza in questione contiene una mol. d'alcool di cristallizzazione: inoltre non assorbe bromo, non reagisce con la benzaldeide e si scioglie come la diossima negli alcali in un liquido incolore. Mettendo in evidenza l'alcool di cristallizzazione si vede che la sostanza  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{N}_4 = \text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  è formata da due molecole di idrossilaminossima dell'acido cinnamilidenpiruvico



<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, XIX, 2°, 58; Gazz. Chim. Ital., XLI, 1°.