

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

terminano nei serrafili s e s' , o è fisso rigidamente alla guaina di protezione nel punto g . Tale apparecchio ha una buona sensibilità, specialmente se il filo di nichel si sottopone previamente ad una magnetizzazione ciclica; ed

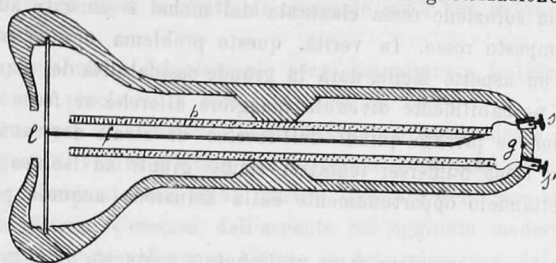


FIG. 1.

è, come quello di Bell, invertibile: disponendone due in serie e parlando davanti alla membrana di uno di essi, nell'altro si sente riprodotta distintamente la parola.

Chimica. — *Composti del nichel monovalente* ⁽¹⁾. Nota III di I. BELLUCCI e R. CORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In due Note precedenti, da noi pubblicate in questi Rendiconti ⁽²⁾ sullo stesso argomento, abbiamo dimostrato che la colorazione rossa intensa che assume la soluzione acquosa dell'ordinario nichelocianuro NiCy_4K_2 quando venga sottoposta all'azione dell'idrogeno nascente in ambiente alcalino (es. amalgama di sodio), dipende dalla formazione di un composto cianurato o meglio di un cianosale del nichel monovalente. Siamo giunti a questa conclusione avendo provato concordemente, con l'impiego di vari metodi analitici, che il cianosale rosso, per riossidersi a nichelocianuro NiCy_4K_2 , consuma esattamente un grammo equivalente di ossigeno per ogni grammo-atomo di nichel, quale richiede appunto il passaggio $\text{Ni}^I \rightarrow \text{Ni}^{II}$. Si verifica cioè in tale processo la riduzione di un cianosale (giallo) del nichel bivalente a cianosale (rosso) del nichel monovalente.

Isolamento del cianosale rosso NiCy_3K_2 .

Appariva interessante di isolare questo cianosale del nichel monovalente, contenuto nella soluzione rossa, per poterne stabilire il tipo NiCy_xK e paragonarlo con quelli numerosi dei cuprocianuri, derivati cioè dal rame

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Questi Rendiconti 1913, I sem., pp. 603 e 703.

monovalente ⁽¹⁾, coi quali, per le ragioni accennate nella nostra prima Nota, interessava soprattutto stabilire delle analogie.

Nessuno degli AA. (Papasogli, Moore, Reitzenstein, Hayek) che si sono occupati della soluzione rossa cianurata del nichel è riuscito ad isolare da questa il composto rosso. In verità, questo problema non si presentava a priori sotto un aspetto facile, data la grande ossidabilità del cianosale rosso che sarebbe probabilmente divenuta maggiore allorchè si fosse allontanato dalla soluzione e privato quindi dell'eccesso di alcali derivante dalla sua preparazione. Dopo numerosi tentativi siamo giunti ad isolare il cianosale rosso, precipitandolo opportunamente dalla soluzione acquosa per aggiunta di alcool.

L'operazione si compieva entro un imbuto a robinetto di forma cilindrica, nell'interno del quale si manteneva costantemente un'atmosfera di idrogeno. Si adoperava una soluzione acquosa di nichelocianuro NiCy_4K_2 (10-15 cmc.) saturata a temperatura ordinaria, e si procedeva alla riduzione nel modo consueto e già descritto, impiegando un eccesso di amalgama di potassio al 3%. Completata la riduzione, si lasciava scolare il mercurio dal robinetto inferiore, e si aggiungeva alla soluzione rosso-scura un notevole eccesso di alcool (30-40 cmc.); per l'aggiunta di quest'ultimo, agitando vivamente, si separava una sostanza di colore rosso-cupo, di aspetto apparentemente oleoso, la quale rimaneva in massima parte aderente alle pareti interne del recipiente. In grazia di quest'ultima favorevole circostanza si lasciava scolare completamente il liquido acquoso-alcoolico, divenuto quasi incolore, e si lavava per tre o quattro volte con rinnovate quantità di alcool al 90% il precipitato rosso, sempre aderente alle pareti. Durante tutte queste operazioni, eseguite con una certa rapidità, si aveva naturalmente cura di mantenere nel miglior modo un ambiente di gas inerte nell'interno del recipiente.

La sostanza rossa, così isolata, portata a contatto dell'aria, si altera molto rapidamente ed in modo tale da non potersi praticamente conservare e ridurre allo stato di secchezza, come lo mostra il quasi subitaneo cambiamento del suo colore. Si scioglie in pochissima acqua rigenerando una soluzione di colore rosso intenso, la quale, esposta all'aria, si va decolorando, mentre parte del nichel precipita sotto forma di idrato NiO , aq., ed il resto rimane disciolto allo stato di nichelocianuro NiCy_4K_2 : tale ossidazione avviene molto più rapidamente a caldo.

Questa grande alterabilità non ostacolava, del resto, lo scopo che volevamo raggiungere, giacchè, per stabilire il tipo del cianosale NiCy_xK , non occorre di avere un prodotto secco. Appena precipitato e ben lavato con alcool, il cianosale rosso, in quantità qualsiasi, venne disciolto in acqua e fatto subito effluire dall'imbuto a robinetto entro un eccesso di soluzione

⁽¹⁾ Grossmann u. von der Forst, *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, 43, 94 (1905).

titolata di jodio: dosando il nichel, dopo la prova jodometrica, risultò che, per ogni grammo-atomo di nichel, veniva consumato un grammo-atomo di iodio, rimanendo così provato che durante la precipitazione ed i lavaggi, eseguiti nel modo sopra indicato, il cianosale rosso non aveva sofferto ossidazioni sensibili.

Altre preparazioni del cianosale rosso, egualmente isolato e lavato, si utilizzarono per precisare in esso i rapporti Ni: Cy: K.

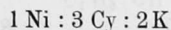
A tale scopo, la soluzione del cianosale rosso, addizionata di un po' di acqua ossigenata, veniva trattata con soluzione di nitrato di argento, acidificando poi debolmente con acido nitrico. Raccolto il cianuro di argento, si toglieva nel filtrato l'eccesso dell'argento per aggiunta moderata di acido cloridrico, compiendo nel nuovo filtrato la determinazione del nichel e del potassio. Si ottennero in tal modo i seguenti risultati su due prodotti di diversa preparazione:

- 1°. A gr. 0,1823 di Cy corrisposero gr. 0,1331 di Ni e gr. 0,1902 di K.
 2°. A gr. 0,1182 " " " " 0,0904 " " " 0,1339 " "
 3°. A gr. 0,1758 " " " " 0,1248 " " " 0,1832 " "

Da questi dati si desumono i seguenti rapporti atomico-molecolari:

| | Ni | Cy | K |
|-----|----|------|------|
| 1°. | 1 | 3,09 | 2,15 |
| 2°. | 1 | 2,95 | 2,22 |
| 3°. | 1 | 3,18 | 2,20 |

Come vedesi, tali rapporti, considerando le difficoltà inerenti all'isolamento del cianosale rosso, corrispondono con quelli



da cui si deduce che la formola che compete al cianosale rosso è $\text{NiCy}_3 \cdot 2 \text{ CyK}$, ossia $[\text{Ni Cy}_3] \text{ K}_2$.

Riducendo adunque in soluzione acquosa il nichelocianuro $\text{NiCy}_4 \text{ K}_2$, riferibile al nichel bivalente, si genera una colorazione rossa più o meno intensa, per la formazione del nichelocianuro $\text{NiCy}_3 \text{ K}_2$ riferibile al nichel monovalente.

È interessante di notare che quest'ultimo trova l'analogo cianosale $\text{CuCy}_3 \text{ K}_2$ fra i tipi di cuprocianuri descritti per il rame monovalente.

A somiglianza di quella del cianosale giallo $\text{NiCy}_4 \text{ K}_2$, la soluzione rossa del cianosale $\text{NiCy}_3 \text{ K}_2$ non precipita per aggiunta di solfuro ammonico.

Se si acidifica a temperatura ordinaria la soluzione del cianosale rosso $\text{NiCy}_3 \cdot 2 \text{ CyK}$, quale direttamente proviene dalla riduzione del cianosale giallo $\text{NiCy}_4 \cdot 2 \text{ CyK}$, precipita in fiocchi una sostanza color rosso-aranciato, mentre il liquido sovrastante si decolora completamente. Questo precipitato

rosso-aranciato, lasciato in seno al liquido, a contatto dell'aria, lentamente si ossida trasformandosi nel cianuro verde NiCy_2 , assumendo il colore verde pallido, caratteristico di quest'ultimo cianuro; per aggiunta di ossidanti, tale trasformazione avviene istantaneamente (es. con soluzione di iodio) o con grande rapidità (es. con soluzione di acqua ossigenata).

Il precipitato rosso-aranciato si scioglie in una soluzione di cianuro potassico, rigenerando la soluzione rossa, per cui, da tutto l'insieme, non può sorgere dubbio alcuno che esso rappresenti il cianuro NiCy . Precipitato, raccolto su filtro alla pompa e lavato (compiendo tutte queste operazioni in atmosfera di idrogeno), si ossida a vista d'occhio, ed il suo bel colore iniziale rosso-aranciato si copre subito di un velo verdastro [cianuro $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ed idrato $\text{Ni}(\text{OH})_2$].

Per evitare che questo precipitato fioccoso si alterasse, venne da noi utilizzato appena precipitato dalla soluzione del cianosale rosso, senza separarlo dal liquido.

A tal uopo un determinato volume di soluzione cianurata rossa, a titolo esattamente noto in nichel, appena ultimata la riduzione nel modo descritto e separato il mercurio proveniente dall'amalgama di sodio, veniva fatta effluire dalla buretta di riduzione entro un eccesso di soluzione titolata di jodio, resa sufficientemente acida per acido cloridrico. Per ogni saggio furono impiegati 10 cmc. di soluzione rossa.

I. Soluz. di NiCy_4K_2 (circa al 2%) contenente gr. 0,004201 di Ni per cc.:

| | Trovato | | Calcolato per NiX |
|----------|----------|----------|-------------------|
| | I | II | |
| Ossigeno | 0,005652 | 0,005794 | 0,005726 |

e riferendosi ad un grammo-atomo di nichel:

| | | | |
|----------|------|------|---|
| Ossigeno | 7,89 | 8,09 | 8 |
|----------|------|------|---|

II. Soluz. di NiCy_4K_2 (circa al 4%) contenente gr. 0,008672 di Ni per cc.:

| | Trovato | | Calcolato per NiX |
|----------|---------|---------|-------------------|
| | I | II | |
| Ossigeno | 0,01161 | 0,01171 | 0,01182 |

e riferendosi ad un grammo-atomo di nichel:

| | | | |
|----------|------|------|---|
| Ossigeno | 7,86 | 7,92 | 8 |
|----------|------|------|---|

Come vedesi, questi risultati provano che la sostanza rossa-fioccosa, in accordo con la formola NiCy , consuma un grammo-equivalente di ossigeno per ogni grammo-atomo di nichel, per trasformarsi completamente nel cianuro verde NiCy_2 .

Da quanto abbiamo osservato, considerando i cambiamenti di colore tanto visibili da cui è accompagnata, la riduzione del nichelocianuro potassico

