

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

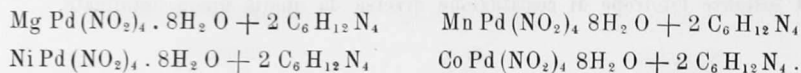
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Su alcuni palladonitriti di metalli bivalenti fissati per mezzo di basi organiche* (1). Nota di G. SCAGLIARINI e G. B. ROSSI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Di un ipotetico acido palladonitroso sono noti solamente i sali di potassio e di argento, dalle formule rispettive: $K_2 Pd(NO_2)_4$ ed $Ag_2 Pd(NO_2)_4$. Il primo preparato da Fischer (2), venne in seguito studiato dal Lang (3) e da W. Gibbs (4), e, più recentemente, da Pozzi-Escot e Conquet (5); dell'altro, ottenuto per doppio scambio dal primo con un sale solubile di argento, si occuparono successivamente il Lang. (loc. cit.) e W. Gibbs (loc. cit.).

Date le scarse cognizioni che su tale argomento si hanno, ci parve non privo di interesse estendere le ricerche in proposito per rendere possibilmente meno incompleta la serie dei palladonitriti. Ci occupammo però dei sali coi metalli bivalenti. La loro estrema solubilità rendeva impossibile di ottenerli allo stato solido, e però dovemmo ricorrere ai soliti agenti fissatori come già uno di noi (6) aveva fatto per altri sali. Anche in questo caso l'esametilentetrammina ci servì assai bene allo scopo. In tale modo ottenemmo i palladonitriti di magnesio, manganese, nichel e cobalto: gialli i due primi; rispettivamente verde smeraldo e rosso mattone gli altri due. Ad essi spettano le seguenti formule:



Naturalmente sono fortemente idratati, giacchè nel complesso molecolare entra la esametilentetrammina che, come è noto, ha il potere di determinare la formazione di idrati molto elevati.

Come è naturale essi sono completamente isomorfi fra loro, potendosi ottenere cristalli misti in tutti i rapporti, aventi colorazioni più o meno intense a seconda che predominano i sali più colorati di nichel e di cobalto, o quelli meno colorati di magnesio e manganese. Anzi, ai cristalli di miscela si dovette ricorrere per confermare la formula del palladonitrito di cobalto

(1) Lavoro eseguito nell'Istit. di chim. generale della R. Università di Bologna.

(2) Ann. Ph. Chem. Pogg. 9, 256 (1827).

(3) J. prakt. Chem. (1) 83, 415 (1861).

(4) Am. J. Sc. (2) 34, 341 (1862).

(5) Compt. rend. 130, 1073 (1900).

(6) Questi Rendiconti, 21, II, 88 (1912); *ibid.*, 21, II, 640.

che, stante la sua facile alterabilità, forniva dati analitici un po' discordi dai valori teorici.

Palladonitrito di magnesio ed esametilentetrammina.



In una soluzione limpida e satura a freddo di nitrito di magnesio ed esametilentetrammina, ottenuta aggiungendo la quantità necessaria di nitrito sodico ed esametilentetrammina ad una soluzione di acetato di magnesio in modo da non avere nessun intorbidamento, si fa arrivare a goccia a goccia una soluzione concentrata, e pur essa fredda, di cloruro di palladio e nitrito sodico, previamente e leggermente acidificata con acido cloridrico. Agitando, in seguito a prolungato raffreddamento, lentamente si vengono formando numerosi e minuti cristalli, che vanno ad incrostare le pareti del vaso in cui avviene la reazione.

La polvere cristallina, filtrata alla pompa e lavata, stante la sua grande solubilità, con pochissima acqua, venne da essa ricristallizzata. Si ottennero allora cristallini ben formati, di un bel colore giallo paglierino, che, asciugati fra carta bibula, furono sottoposti alla analisi:

Calcolato per $\text{Mg Pd}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		Trovato	
Mg	= 3.29	3.32	3.27
N (nitroso)	= 7.58	7.50	7.30
N (totale)	= 22.74	22.95	23.00

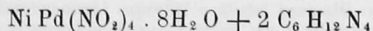
Palladonitrito di manganese ed esametilentetrammina.



Si prepara come il precedente sale di magnesio, avendo anche in questo caso la precauzione di non usare soluzioni troppo concentrate, a fine di evitare, durante il raffreddamento, la possibile formazione di nitrito di manganese che andrebbe ad inquinare il palladonitrito. Si presenta in piccoli cristalli colorati in giallo più carico del precedente sale di magnesio. Non può essere cristallizzato senza parziale alterazione.

Calcolato per $\text{Mn Pd}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		Trovato	
Mn	= 7.14	7.05	7.26
N (nitroso)	= 7.28	6.95	6.89
N (totale)	= 21.84	21.99	22.04

Palladonitrito di nichel ed esametilentetrammina.



Per la preparazione di questo sale, poichè non esiste il nitrito di nichel ed esametilentetrammina, si può agire con soluzioni molto concentrate, ed

ottenere così un rendimento assai migliore in sale. Esso si presta assai bene ad essere cristallizzato; ed allora si presenta in cristallini ben formati, di colore verde smeraldo, che alla analisi dettero i seguenti valori:

Calcolato per $\text{Ni Pd}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		Trovato	
Ni	= 7.58	7.57	7.62
N (nitroso)	= 7.24	7.15	6.91
N (totale)	= 21.73	21.90	21.90

Palladonitrito di cobalto ed esametilentetrammina.



A cagione della facile ossidabilità del sale cobaltoso, in questo caso è opportuno di operare in corrente di idrogeno, usare acqua bollita per le soluzioni dei reagenti, ed inoltre non eccedere col nitrito sodico ed acido cloridrico per non avere un troppo abbondante svolgimento di vapori nitrosi che nuocerebbero alla reazione.

Il precipitato è costituito da piccoli cristalli che, appena formati, sono colorati in rosa, e che all'aria volgono al rosso mattone. Rapidamente asciugati fra carta bibula, furono analizzati:

Calcolato per $\text{Co Pd}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$		Trovato	
Co	= 7.62	8.25	
N (nitroso)	= 7.24	6.72	
N (totale)	= 21.72	21.30	21.20

Nonostante i risultati analitici poco soddisfacenti, si poté accertare la formula di questo sale in base all'isomorfismo con i corrispondenti composti di magnesio e di manganese; di fatti si poterono ottenere soluzioni solide di un rosa più o meno carico a seconda la quantità di sale di cobalto in esse contenuto. In tali miscele il sale cobaltoso resiste assai meglio alla ossidazione conservando la tinta iniziale rosea anche per lungo tempo.