

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

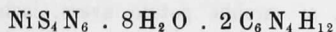
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

	Calcolato	Trovato
Mg	3,61	3,69
S	19,06	18,92
N	16,65	16,86

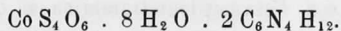
Tetrationato idrato di nickel-esametilentetrammina.



Prismi trasparenti di color verde-chiaro.

	Calcolato	Trovato
Ni	8,30	8,22
S	18,14	18,24
N	15,85	15,70

Tetrationato idrato di cobalto-esametilentetrammina.



Prismi rosei. Questo composto è solubile allo stato solido nei due composti precedenti.

	Calcolato	Trovato
Co	8,33	8,31
S	18,12	18,45
N	15,84	15,71

Chimica. — *Sugli alogenomercurati* ⁽¹⁾. Nota di F. CALZOLARI e U. TAGLIAVINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio dei complessi che il mercurio bivalente forma in soluzione con gli ioni-alogeni fu oggetto di numerose ricerche fisico-chimiche. Si eseguirono, a tal uopo, determinazioni crioscopiche ed ebullioscopiche, misure di conducibilità, di forza elettromotrice, di solubilità ecc.

I risultati ottenuti da tali ricerche non sono ancora decisivi, nè del tutto concordanti. In base ad essi si può soltanto affermare che i tipi degli alogenomercurati esistenti in soluzione sono in generale molto semplici. Sembra che su di essi abbia influenza la natura dell'alogenuro alcalino sciolto con l'alogenuro mercurico. Le Blanc e Noyes ⁽²⁾ riconobbero che nelle soluzioni di NaCl e HgCl₂ esiste il composto [HgCl₄]Na₂, mentre nelle soluzioni

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica dell'Università di Ferrara diretto dal prof. G. A. Barbieri.

⁽²⁾ Z. Physik. Chem., 6 (1890), 390.

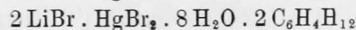
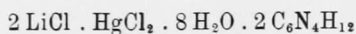
corrispondenti di KCl e HgCl₂ sarebbero legati al mercurio più di quattro atomi di cloro. Secondo Benrath (1) si formerebbe il composto [HgCl₆]K₄. Iander (2) ammette nelle soluzioni degli alogenomercurati l'esistenza di anioni HgX₃ e Sherrill (3) ritiene probabile, nelle soluzioni concentrate, l'esistenza di alogenomercurati contenenti più molecole di alogenuro mercurico.

Noi abbiamo pensato che qualche indicazione, sullo stato in soluzione degli alogenomercurati, si sarebbe potuto avere, isolando alcuni di questi sali, dalle loro soluzioni, sotto forma di composti di addizione con l'esametilentetrammina, cioè applicando ad essi il metodo trovato da G. A. Barbieri (4) per i polisolfuri di calcio.

Abbiamo eseguito in proposito alcune esperienze orientatrici, e i risultati che abbiamo ottenuto e che esponiamo in questa Nota ci sembrano non senza interesse.

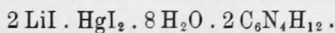
Gli alogenomercurati che si prestarono per le nostre ricerche furono quelli di litio, di magnesio, di manganese, di cobalto e di nickel. I loro composti di addizione con l'esametilentetrammina si ottengono con grande facilità; sono poco solubili, magnificamente cristallizzati, stabili all'aria. Essi differiscono quindi notevolmente dai sali idrati corrispondenti, i quali sono tutti di preparazione difficile, perchè estremamente solubili ed igroscopici.

Dalle soluzioni di cloruro mercurico e cloruro di litio, e da quelle di bromuro mercurico e bromuro di litio non è possibile ottenere, per evaporazione, composti cristallizzati, mentre da esse, con l'esametilentetrammina, si ottengono facilmente i seguenti composti di addizione:



Da una soluzione contenente ioduro mercurico e ioduro di litio e avente la densità 3,28, Duboin (5) ha ottenuto, dopo tre mesi, una sostanza cristallina fortemente igroscopica avente la formula $2 \text{LiI} \cdot \text{HgI}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Noi abbiamo trovato che il composto di addizione del jodomercurato di litio con l'esametilentetrammina corrisponde perfettamente a quello del cloro- e a quello del bromo-mercurato, perchè ha la formula



(1) Z. Anorg. Chem., 58 (1908), 258.

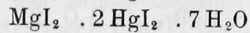
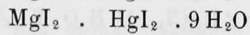
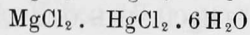
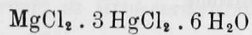
(2) Z. Elektrochem., 8 (1902), 688.

(3) Z. Physik. Chem., 43 (1903), 705.

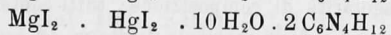
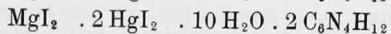
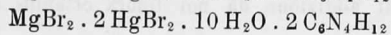
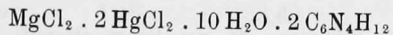
(4) Rendiconti Accad. Lincei, 1914, II, 8 (1914).

(5) Ann. Chim. Phys., 16 (1909), pag. 258.

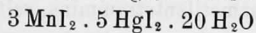
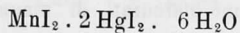
Nella letteratura sono descritti i seguenti alogenomercurati di magnesio:



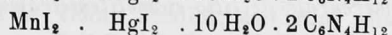
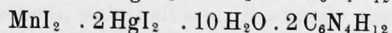
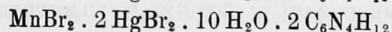
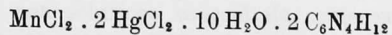
Con l'esametilentetrammina gli alogenomercurati di magnesio danno i seguenti composti



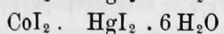
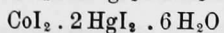
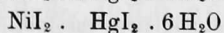
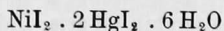
Secondo Bonsdorff ⁽¹⁾ il cloruro mercurico si combina col cloruro di manganese, e il bromuro mercurico col bromuro di manganese, ma non si conoscono le formule di tali composti. Dal Duboin ⁽²⁾ sono stati preparati i seguenti jodomercurati di manganese



Noi abbiamo trovato che i composti di addizione degli alogenomercurati di manganese con l'esametilentetrammina corrispondono perfettamente a quelli di magnesio, come risulta dalle formule



Degli alogenomercurati di nickel e di cobalto si conoscono con sicurezza soltanto i seguenti jodomercurati descritti da Dobrosserdoff ⁽³⁾

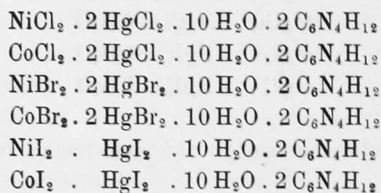


⁽¹⁾ Pogg. Ann. 17 (1829), 133.

⁽²⁾ Comptes rendus, 142 (1906), 1339.

⁽³⁾ Z. russ. phys. Ges. 33, pag. 303. — C. Blatt (1901), II, 332.

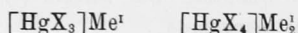
L'esametilentetrammina dà cogli alogenomercurati di nickel e di cobalto i seguenti composti di addizione:



Nei composti di addizione da noi finora ottenuti ci sembra degno di rilievo:

1° la loro regolarità di composizione; tutti contengono due molecole di esametilentetrammina e dieci molecole di acqua, ad eccezione dei composti dal litio che ne contengono otto.

2° gli alogenomercurati isolati sotto forma di composti di addizione appartengono ai tipi più semplici

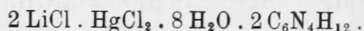


Nei cloro- e nei bromo-mercurati di magnesio, manganese, cobalto e nickel si riscontra, con l'esametilentetrammina, soltanto il primo tipo: negli iodomercurati di nickel e cobalto e negli alogenomercurati di litio soltanto il secondo: negli iodomercurati di magnesio e manganese tanto il primo che il secondo tipo.

Parte sperimentale.

ALOGENOMERCURATI DI LITIO-ESAMETILENTETRAMMINA.

Cloromercurato di litio-esametilentetrammina.



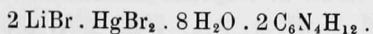
A una soluzione molto concentrata di cloruro di litio (8 mol.) e cloruro mercurico (1 mol.) venne aggiunta una soluzione pure concentratissima di esametilentetrammina (4 mol.). Dopo alcune ore cominciarono a depositarsi cristalli incolori, trasparenti, inalterabili all'aria. Dall'acqua vengono decomposti con formazione del composto di addizione insolubile $2 \text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1).

Calcolato	Li	1,77	Cl (2)	18,17	N	14,36
Trovato	"	1,81	"	17,90	"	14,47

(1) Grutzner, Archiv. d. Pharm., 236, 370.

(2) In tutti gli alogenomercurati gli alogeni vennero determinati col metodo Volhard, previa eliminazione del mercurio, con alluminio, in soluzione alcalina per potassa caustica.

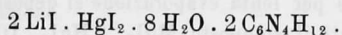
Bromomercurato di litio-esametilentetrammina.



Si ottennero cristalli ben formati lasciando evaporare lentamente una soluzione contenente HgBr_2 (1 mol.), LiBr (4 mol.), $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ (4 mol.). Grossi cristalli prismatici incolori, inalterabili all'aria. Dall'acqua vengono decomposti.

Calcolato	Li	1,44	Br	33,35	N	11,68
Trovato	"	1,46	"	33,60	"	11,60

Iodomercurato di litio-esametilentetrammina.

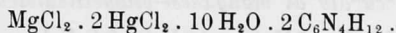


Venne preparato come il precedente composto di bromo. Cristalli trasparenti, lievissimamente giallognoli, inalterabili all'aria, non deliquescenti. Con acqua si comportano come i precedenti composti di bromo e cloro.

Calcolato	Li	1,21	I	44,28	N	9,76
Trovato	"	1,20	"	43,84	"	9,73

ALOGENOMERCURATI DI MAGNESIO-ESAMETILENTETRAMMINA.

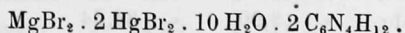
Cloromercurato di magnesio-esametilentetrammina.



Si deposita da una soluzione concentrata contenente MgCl_2 (1 mol.), KCl (8 mol.), HgCl_2 (2 mol.), $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ (2 mol.) in forma di cristalli prismatici incolori, trasparenti, stabili all'aria. È solubile senza alterazione nelle soluzioni concentrate dei cloruri alcalini; dall'acqua pura viene decomposto.

Calcolato	Mg	2,21	Cl	19,38	N	10,21
Trovato	"	2,23	"	19,32	"	9,91

Bromomercurato di magnesio-esametilentetrammina.



Si ottenne da una soluzione concentrata di MgSO_4 (1 mol.), NaBr (8 mol.), HgBr_2 (2 mol.) alla quale si aggiunse $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ (2 mol.) pure in soluzione concentrata. Cristalli prismatici incolori del tutto simili a quelli del composto precedente.

Calcolato	Mg	1,78	Br	35,15	N	8,21
Trovato	"	1,96	"	35,09	"	7,94

Iodomercurati di magnesio-esametilentetrammina.

In 140 cc. di acqua si sciolsero 5 gr. di $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, gr. 9,0 di HgI_2 e gr. 12 di NaI ; poi si aggiunsero gr. 5,6 di $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ sciolti in 60 cc. di acqua; si depositò subito una polvere cristallina lievissimamente gialla che venne tosto separata per filtrazione e seccata tra carta da filtro. All'analisi diede risultati concordanti colla formula $\text{MgI}_2 \cdot \text{HgI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$.

Calcolato	Mg	2,03	I	42,55	N	9,38
Trovato	"	1,96	"	42,95	"	9,37

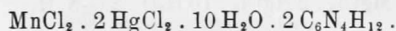
Dall'acqua madre per lenta evaporazione si depositò in cristalli prismatici, incolori, splendenti il composto $\text{MgI}_2 \cdot 2\text{HgI}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ analogo al cloro- e bromo-mercurato su descritti.

Calcolato	Mg	1,47	I	45,94	N	6,76
Trovato	"	1,48	"	45,80	"	6,79

ALOGENOMERCURATI DI MANGANESE-ESAMETILENTETRAMMINA.

Vennero ottenuti in modo perfettamente analogo a quello descritto per i composti di magnesio ai quali rassomigliano nell'aspetto e nelle proprietà.

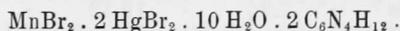
Cloromercurato di manganese-esametilentetrammina.



Cristalli prismatici incolori trasparenti.

Calcolato	Mn	4,87	Cl	18,88	N	9,93
Trovato	"	4,91	"	19,13	"	9,69

Bromomercurato di manganese-esametilentetrammina.



Calcolato	Mn	3,94	Br	34,40	N	8,03
Trovato	"	3,90	"	34,64	"	7,95

Iodomercurati di manganese-esametilentetrammina.



Calcolato	Mn	4,49	I	41,51	N	9,15
Trovato	"	4,38	"	41,71	"	9,20



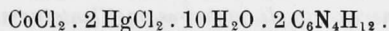
Prismi incolori trasparenti, che però si alterano lentamente all'aria diventando bruni.

Calcolato	Mn	3,27	I	45,38	N	6,68
Trovato	"	3,30	"	45,16	"	6,57

ALOGENOMERCURATI DI COBALTO-ESAMETILENTETRAMMINA.

Anche questi composti vennero preparati come quelli di magnesio. Mentre tanto col magnesio che col manganese si ottennero due jodomercurati, col cobalto se ne ottenne sempre uno solo anche variando molto le condizioni di preparazione.

Cloromercurato di cobalto-esametilentetrammina.



Prismi rosei che si possono ottenere della lunghezza di qualche centimetro.

Calcolato	Co	5,20	Cl	18,79	N	9,90
Trovato	"	5,23	"	18,43	"	9,74

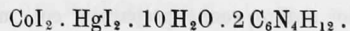
Bromomercurato di cobalto-esametilentetrammina.



Cristalli simili a quelli del composto precedente.

Calcolato	Co	4,21	Br	34,26	N	8,01
Trovato	"	4,15	"	34,14	"	7,99

Iodomercurato di cobalto-esametilentetrammina.



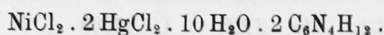
Cristalli rossi, stabili all'aria.

Calcolato	Co	4,80	I	41,38	N	9,13
Trovato	"	4,88	"	41,40	"	9,04

ALOGENO MERCURATI DI NICKEL-ESAMETILENTETRAMMINA.

Le condizioni di preparazione, le proprietà di questi composti sono analoghe a quelle dei composti di cobalto dai quali non ne differiscono che nel colore.

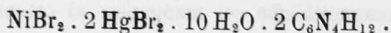
Cloromercurato di nickel-esametilentetrammina.



Prismi verdi.

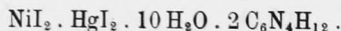
Calcolato	Ni	5,18	Cl	18,78	N	9,89
Trovato	"	5,26	"	18,50	"	9,72

Bromomercurato di nickel-esametilentetrammina.



Calcolato	Ni	4,19	Br	34,27	N	8,01
Trovato	"	4,19	"	34,53	"	7,88

Iodomercurato di nickel-esametilentetrammina.



Cristallini verdi, trasparenti, inalterabili all'aria.

Calcolato	Ni	4,78	I	41,38	N	9,12
Trovato	"	4,92	"	41,47	"	9,06

Chimica-fisica. — *Sul potere elettromotore delle amalgame di magnesio* ⁽¹⁾. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Per le amalgame di magnesio ho compiuto ricerche analoghe a quelle descritte precedentemente per il calcio.

I solventi adoperati erano gli stessi delle coppie ad amalgame di calcio. Il cloruro di magnesio anidro venne preparato col metodo di Hempel ⁽²⁾. Ottenni lo ioduro anidro dal composto con l'etere, preparato seguendo B.N. Meuschutkin ⁽³⁾. I dispositivi usati per le misure in questo caso erano in tutto simili a quelli descritti per le amalgame di calcio.

Le amalgame di magnesio vennero preparate e trattate, prima della misura, nel modo già esposto a proposito delle ricerche termiche ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano.

⁽²⁾ Berichte, 1888, pag. 260.

⁽³⁾ Zeit. anorg. Chemie, 49 (1906), 207.

⁽⁴⁾ Cambi e Speroni, questi Rendiconti, 1915, I, 734.