

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

Chimica. — *Cloriti di mercurio e di altri metalli* ⁽¹⁾. Nota di G. R. LEVI, presentata dal Socio G. BRUNI.

In questa Nota riferisco, a seguito di precedenti lavori su questo argomento ⁽²⁾, su alcuni nuovi cloriti ottenuti e studiati recentemente e precisamente sui cloriti di mercurio, di mercuriammonio, di nichelio e di terre rare.

COMPOSTI DI MERCURIO.

L'esistenza dei cloriti di mercurio era già stata prevista in un precedente lavoro ⁽³⁾ e dal rapporto fra mercurio e cloro allora trovato si era dedotto che verosimilmente il composto mercurico fosse basico. In questa Nota riferisco in modo più esauriente su questi composti.

Clorito mercurico $\text{Hg}(\text{ClO}_2)_2$. — Aggiungendo nitrato mercurico ad una soluzione abbastanza concentrata di clorito alcalino o alcalino terroso si ha un precipitato rosso cristallino di aspetto analogo all'ioduro mercurico. La soluzione di nitrato mercurico deve essere acida il meno possibile; le prime porzioni di nitrato mercurico si sciolgono rapidamente nel clorito alcalino, ma quando si è aggiunto circa metà della quantità equivalente di sale mercurico il precipitato persiste. Il precipitato di clorito mercurico si filtra e si lava rapidamente con alcool e dopo pochi minuti, non appena è scomparso l'odore di alcool, viene pesato.

Piccole quantità di sostanza, come que le che vengono messe sul portoggetti del microscopio, si conservano inalterate all'aspetto per molte ore, mentre in quantità un po' forti (più di $\frac{1}{2}$ gr.), dopo un'ora o poco più il prodotto si decompone completamente con aumento di temperatura dando del cloruro mercurico bianco. Se il prodotto è in quantità ancora più notevoli si può avere brusca decomposizione; così una preparazione di circa 8 gr., che era di aspetto inalterato, dopo due ore dalla preparazione si accese spontaneamente senza alcuna azione esterna e formando una densa nube bianca di cloruro mercurico.

Il clorito mercurico non può venire ricristallizzato dall'acqua a caldo perchè si scompone in seno alla soluzione anche a moderato calore. Per percussione allo stato secco il clorito mercurico si decompone con leggera esplosione dando fumi bianchi di cloruro mercurico.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

⁽²⁾ Rendiconti dei Lincei, vol. XXXI, pp. 52, 212, 370; vol. XXXII, pag. 38.

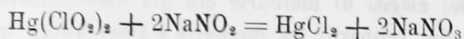
⁽³⁾ G. Bruni e G. R. Levi, *G*, 45 (II), 170 (1915).

Il clorito mercurico che si ottiene per precipitazione con eccesso di nitrato mercurico contiene sempre mercurio in eccesso; sino a 3 % di più del calcolato e corrispondentemente un minore quantitativo di cloro. In ogni caso però il tenore di mercurio è un po' troppo elevato rispetto al cloro e perciò il prodotto contiene sempre tracce di sale basico.

Analisi:

	Calcolato per $\text{Hg}(\text{ClO}_2)_2$	Trovato
% Hg	59,79	60,78
% Cl	21,14	21,07

Per l'analisi il sale veniva disciolto in acqua in presenza di nitrito sodico con che avviene la reazione:



e poi la soluzione acidificata con acido nitrico si precipitava con idrogeno solforato; nel filtrato si determinava poi il cloro.

Col cloruro mercurico le soluzioni dei cloriti alcalini o alcalino terrosi, anche concentrate, non danno precipitato.

Clorito mercurioso HgClO_2 . — Le soluzioni di nitrato mercurioso addizionate di un eccesso di clorito alcalino danno un precipitato giallo canarino che lavato con alcool assoluto e rapidamente pesato non appena eliminato l'alcool corrisponde ad un sale un poco basico.

Analisi:

	Calcolato per HgClO_2	Trovato
% Hg	74,84	77,02
% Cl	13,23	12,57

Il prodotto durante il lavaggio con alcool arrossa superficialmente e trattato con nitrito sodico diventa grigio; per ulteriore aggiunta di acido nitrico in eccesso e riscaldamento si ottiene una soluzione completa che si analizza come il sale mercurico sopra descritto.

Come si vede dai risultati analitici, che concordano per diverse preparazioni, il sale è costantemente basico e corrisponde a circa 20 mol. di clorito per una di ossido mercurioso. Anche questo clorito è instabile e si decompone per percussione o riscaldamento, dando un sublimato bianco costituito prevalentemente da cloruro mercurioso.

Clorito mercurioso basico idrato $2\text{HgClO}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Il sale che si ottiene precipitando un clorito alcalino con eccesso di nitrato mercurioso ha la composizione sopra scritta ed è perciò basico e idrato. È un prodotto giallo crema più chiaro del sale precedente, arrossa anch'esso alla superficie durante il lavaggio; trattato con nitrito sodico non diventa grigio

come il precedente ma rosso mattone, e si scioglie poi per prolungata azione dell'acido nitrico a caldo.

Analisi:

	Calcolato per $2\text{HgClO}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Trovato
% Hg	76,89	77,60
% Cl	6,80	6,90

Il sale si decompone facilmente per riscaldamento o percussione per quanto meno vivacemente del composto precedente.

Clorito di mercuriammonio $\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{ClO}_2$. — Trattando con ammoniaca una sospensione acquosa di clorito mercurico in acqua, il prodotto ingiallisce rapidamente e si ottiene una sostanza che lavata con alcool e lasciata asciugare all'aria mostra diversa composizione a seconda della quantità di ammoniaca impiegata nella precipitazione.

Analisi:

	% Hg	% Cl	% N
I	77,93	5,57	2,69
II	79,50	5,50	3,11
III	83,61	3,07	4,47
$\text{NH}_4\text{ClO}_2 \cdot 3\text{NH}_2\text{ClO}_2$	78,48	9,25	3,65
$\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{ClO}_2$	80,13	7,08	2,80
$\text{HgO} \cdot \text{HOHgNHgClO}_2$	83,90	4,94	1,95

La preparazione I è stata eseguita usando ammoniaca in difetto e conseguentemente il liquido filtrato contiene notevoli quantità di acido cloroso libero che si forma nella reazione; la preparazione II è ottenuta con leggero eccesso e la III con grande eccesso di ammoniaca. Come risulta dai numeri sopra esposti, nessun dato analitico concorda coi valori calcolati per i composti che più verosimilmente avrebbero potuto formarsi. Va osservato che si tratta di sostanze non solo esplosive per percussione, ma anche instabili perchè, subito dopo preparate, sviluppano spontaneamente notevoli quantità di vapori clorosi; la decomposizione diviene più lenta col tempo ed alcune preparazioni conservate per parecchi giorni hanno dato ancora marcatamente le reazioni dell'acido cloroso. Il prodotto II è il solo che, all'atto della preparazione, possa ritenersi essenzialmente costituito dal composto $\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{ClO}_2$ perchè esso perde rapidamente composti clorosi e questo spiega il minore contenuto in cloro. Il prodotto III non corrisponde al composto che il nitrato ed altri sali di mercurio danno quando vengono trattati con ammoniaca in grande eccesso; specialmente il tenore in azoto risulta assai più elevato. Il prodotto III è meno fortemente esplosivo dei due precedenti.

Il prodotto I non corrisponde al composto che si potrebbe ottenere per analogia col nitrato e con altri sali di mercurio e perciò riassumendo può

dirsi che dalle preparazioni su esposte non può ritenersi accertata che l'esistenza del composto $\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{ClO}_2$ e cioè del prodotto II ottenuto con leggero eccesso di ammoniaca.

Clorito di nichelio $\text{Ni}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — La preparazione di questo clorito presenta qualche difficoltà particolare principalmente per due ragioni: la prima è la sua grande solubilità (le soluzioni ottenute per doppio scambio da clorito di bario molare e solfato di nichelio 2 volte molare non precipitano infatti per aggiunta di alcool), la seconda è che le soluzioni di clorito di nichelio danno facilmente deposito di perossido di nichelio anche se la loro concentrazione viene fatta nel vuoto e a freddo. Perciò per ottenere il clorito di nichelio ho operato così: si mescolano quantità equivalenti di soluzione molare di clorito di bario e di soluzione due volte molare di solfato di nichelio, si filtra e la soluzione avuta si sottopone a congelamento frazionato 5-6 volte in modo da separare ripetutamente ghiaccio puro. Si ottiene così una soluzione più concentrata il cui volume è circa $\frac{1}{3}$ di quello della soluzione primiliva; questa soluzione concentrata si precipita frazionatamente con alcool assoluto. La prima porzione precipitata è formata da un sale fortemente basico, la seconda da un sale leggermente basico, mentre la terza è praticamente costituita da clorito di nichelio biidrato puro. Il prodotto delle singole precipitazioni raccolto su filtro, lavato con alcool ed etere venne analizzato:

	Calcolato per $\text{Ni}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I prec.	Trovato II prec.	III prec.
% Ni . . .	25,56	29,10	25,35	25,48
% Cl . . .	30,89	27,09	29,63	30,16

Il prodotto della I prec. si scioglie in acqua con leggera opalescenza, quelli della II e III prec. si sciolgono completamente e facilmente in poca acqua.

Il clorito di nichelio idrato non esplose facilmente per percussione; per riscaldamento a bagno maria e in quantità notevoli può dare decomposizioni violente: per es. gr. 4 circa di prodotto umido riscaldati a bagno maria diedero inizialmente dei vapori clorosi e dopo qualche istante una esplosione così forte da frantumare il cristallizzatore nel quale era contenuto il sale. Piccole quantità ben suddivise (meno di $\frac{1}{10}$ di gr.) si possono invece riscaldare senza violenta decomposizione. Le soluzioni di clorito di nichelio per riscaldamento, anche moderato, si decompongono rapidamente con deposito di perossido e svolgimento di vapori clorosi.

È forse superfluo ricordare che non esiste nella letteratura alcun accenno sull'esistenza di cloriti di nichelio.

Clorito di erbio $\text{Er}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — L'esistenza dei cloriti di terre rare appare possibile quando si pensi che ho potuto isolare cloriti di basi più deboli come ad es. l'idrato di zinco.

Il clorito di erbio si ottiene infatti per doppio scambio fra solfato di erbio e clorito di bario nei rapporti dovuti: il clorito di bario viene sciolto nella minor quantità possibile di acqua e poi si aggiunge il solfato di erbio $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ finamente cristallino. Se in precedenza si aggiunge alla miscela una piccola quantità di idrato di bario per dare al prodotto una leggera alcalinità, si ottiene una soluzione perfettamente stabile che non si colora neanche leggermente in giallo, il che sarebbe indice di incipiente decomposizione; con mezz'ora circa di agitazione il doppio scambio è completo, si filtra dal solfato di bario e si precipita il filtrato con alcool in eccesso e frazionatamente; le prime porzioni precipitate contengono notevole quantità di sale basico, le successive sono di sale neutro.

Analisi:

	Calcolato per $\text{Er}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Trovato
% Er	37,93	38,50
% Cl	24,06	23,75

Il clorito di erbio precipitato dall'alcool è un sale assai debolmente colorato in rosa: dopo asciugamento nel vuoto per eliminare l'alcool, occorre pesare subito il prodotto perchè all'aria inumidisce rapidamente dando sali basici di aspetto gommoso con contemporanea colorazione gialla per formazione di gas clorosi che restano tenacemente occlusi nel prodotto. Le soluzioni acquose non troppo concentrate sono notevolmente stabili e si decompongono molto lentamente anche all'ebollizione. Questo comportamento differenzia i cloriti di terre rare da quelli dei metalli pesanti come zinco, cadmio, rame ecc., le soluzioni dei quali si decompongono assai rapidamente a caldo. Non avrebbe avuto interesse particolare la preparazione di una numerosa serie di cloriti di terre rare trattandosi di elementi così simili fra loro e perciò il sale di erbio può servire come esempio di uno di essi.

Data la notevole stabilità delle soluzioni dei cloriti delle terre rare, è verosimile che per prolungato riscaldamento di soluzioni contenenti cloriti di diversi elementi, si ottenga un frazionamento e che cioè si separino prima sali basici di quelle terre rare che hanno un carattere basico più debole.

In un precedente lavoro sui cloriti di rame e di altri metalli (loc. cit.) mi ripromettevo di svolgere nella Nota successiva le argomentazioni generali riassuntive che si possono trarre dall'esame di un quadro, possibilmente completo di questi composti; debbo nuovamente rimandarle perchè il lavoro non è ultimato.

Ho preparato infatti altri composti e cioè i cloriti di esamincobalto e di cloropentamincobalto, ho in corso di lavoro altri sali di complessi metal-lammonici e tentativi per introdurre il gruppo ClO_2 nei complessi metallici come residuo non ionizzabile legato direttamente all'atomo del metallo.