

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 rame e di altri metalli*⁽¹⁾. Nota di G. R. LEVI e C. CIPOLLONE, presentata dal Socio G. BRUNI.

A seguito di precedenti lavori⁽²⁾ su questo argomento viene riferito in questa Nota sui cloriti di alcuni metalli pesanti e precisamente di rame, cadmio e zinco. Pei composti rameici abbiamo ottenuto anche dei sali doppi. Nulla possiamo riferire di precedenti lavori sull'argomento trattandosi di sostanze non mai ottenute finora.

COMPOSTI RAMEICI.

Non deve meravigliare che tutti i composti sotto descritti siano rameici e che i tentativi per ottenere sali rameosi abbiano dato risultato negativo, quando si pensi alla instabilità di queste sostanze ed al carattere fortemente ossidante dell'anione cloroso.

Clorito rameico $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2$. — Mescolando soluzioni molari di solfato di rame e di clorito di bario si ottiene, dopo filtrazione, una soluzione normale di clorito rameico che lasciata a sè 24 ore in luogo fresco deposita circa $\frac{1}{3}$ del rame sotto forma di clorito idrato un poco basico e di composizione variabile (un'analisi diede p. es. 13,8 % di Cl e 18,0 % di Cu). La soluzione filtrata da questo sale basico e addizionata di 9 volumi di alcool assoluto, dà un precipitato giallo-bruno di clorito rameico anidro. Analisi:

	Calcolato per $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2$	Trovato
% Cu	32,02	31,96
% Cl	35,73	35,05

Il prodotto è leggermente basico come risulta dal tenore in cloro (-0,7 %) e perciò si scioglie, anche in poca acqua, con leggiero intorbidamento. Esplode per percussione con estrema violenza e riscaldato su di un foglio di carta si decompone vivacemente prima che la carta si accenda. Conservato, anche in recipiente chiuso, si altera rapidamente e dopo 12 ore è completamente trasformato in una polvere verde.

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

(²) G. R. Levi, Rendiconti dei Lincei, vol. XXXI, pp. 52, 212, 370.

Clorito rameico basico $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. — Questo clorito basico è stato da noi ottenuto per idrolisi di una soluzione di clorito sodico e solfato rameico in quantità equivalenti in presenza di alcool etilico in modo analogo al corrispondente nitrito⁽¹⁾, avendo cura di riscaldare a 30-35° e rinnovando due o tre volte la miscela di alcool ed acqua nella quale si va formando il sale basico; così si asportano i prodotti clorurati di reazione e si ha un prodotto esente da cloruri. Analisi dopo lavaggio con alcool assoluto ed essiccazione a 30-35°:

	Calcolato per $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Trovato
% Cu	51,76	52,12
% Cl	14,44	15,15

Il prodotto non esplose per percussione.

Clorito rameico e potassico $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{KClO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Questo sale si ottiene aggiungendo ad una soluzione normale di clorito di rame una soluzione concentrata di clorito potassico nel rapporto di 3-4 mol. di sale potassico per una di sale rameico. Si ottiene così un precipitato verde cristallino che corrisponde alla composizione sopra scritta. Analisi:

	Calcolato per $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{KClO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Trovato
% Cu	14,20	14,12
% Cl	31,69	31,67
% K	17,47	17,72

Lo stesso sale si forma trattando una soluzione concentrata di clorito potassico con cloruro rameico in difetto, ma il prodotto risulta impuro di cloruro potassico (facilmente visibile al microscopio) e perciò i risultati analitici sono meno precisi.

Il sale doppio, pur essendo biidrato, esplose per percussione a differenza di altri cloriti idrati (vedi cloriti di zinco e di cadmio).

La soluzione concentrata del sale è bruno scura e per diluizione diventa verde; il colore bruno è indice di formazione di complessi in soluzione.

Cloruro rameico-clorito potassico $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KClO}_2$. — Questo sale si forma trattando soluzioni concentrate di cloruro rameico con clorito potassico in difetto, oppure aggiungendo cloruro rameico in eccesso alle acque madri del composto precedente, od anche aggiungendo clorito sodico in difetto ad una soluzione di cloruro doppio rameico potassico.

(1) Van der Meulen, B. 12, 758 (1879).

La soluzione bruno verde che si ottiene con questi vari metodi, deposita dopo pochi minuti, per agitazione, il sale colorato in rosso bruno perfettamente puro e molto stabile. Lavato con alcool e lasciato asciugare all'aria, il prodotto si conserva inalterato per parecchie settimane senza dare alcun odore di vapori clorosi; a differenza dei cloriti di rame e di rame e potassio, non esplose per percussione.

Il rendimento da soluzioni concentrate, quasi sature, è ottimo e corrisponde circa al doppio del peso di clorito potassico impiegato. Analisi:

	Calcolato per $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KClO}_2$	Trovato
% Cu	26,37	26,47
% Cl	44,13	43,80
% K	16,22	16,08

Da soluzioni concentrate di clorito di rame e cloruro potassico non si ha formazione del sale doppio corrispondente $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot \text{KCl}$, nè del sale doppio sopra descritto.

Cloruro rameico-clorito ammonico $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{ClO}_2$. — Questo sale si forma in modo del tutto analogo al composto di potassio sopra descritto ed ha anche proprietà simili: è rosso bruno, leggermente più chiaro e notevolmente più solubile del composto potassico e perciò nella sua formazione il rendimento è assai inferiore, circa la metà del peso di clorito ammonico usato. Analisi:

	Calcolato per $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{ClO}_2$	Trovato
% Cu	28,96	29,26
% Cl	48,36	48,15
% NH_3	7,74	7,56

Mescolando soluzioni di clorito rameico e cloruro ammonico in eccesso si ha colorazione bruna del liquido, indizio di formazione di complessi in soluzione, ma non si deposita nè il sale sopra descritto, nè il composto $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ che eventualmente potrebbe formarsi.

Col clorito sodico non sono riuscito ad ottenere sali doppi: le soluzioni concentrate sono brune come quelle ottenute coi corrispondenti sali di ammonio e potassio, ma esse non lasciano separare che sali basici verdi di composizione variabile.

Clorito di rubidio RbClO_2 . — Preparammo questo sale non ancora descritto, dovendo servirci di questo per fare il corrispondente composto di addizione col cloruro rameico, e per la stessa ragione preparammo il clorito di

cesio. Si forma facilmente da clorito di bario e carbonato di rubidio per evaporazione nel vuoto della soluzione filtrata. Analisi:

	Calcolato per RbClO_2	Trovato
% Rb	55,89	56,08
% Cl	23,19	22,90

Cloruro rameico-clorito di rubidio $\text{CuCl}_2\text{RbClO}_2$. — Questo sale si prepara in modo del tutto analogo al corrispondente composto potassico ed ha aspetto simile. Analisi:

	Calcolato per $\text{CuCl}_2\text{RbClO}_2$	Trovato
% Cu	22,12	22,13
% Cl	37,02	37,53
% Rb	29,74	30,07

Clorito di cesio CsClO_2 . — Per doppio scambio da clorito di bario e solfato di cesio ed evaporazione nel vuoto su idrato potassico: igroscopico. Analisi:

	Calcolato per CsClO_2	Trovato
% Cs	66,31	66,60
% Cl	17,70	17,28

Cloruro rameico-clorito di cesio $\text{CuCl}_2\text{CsClO}_2$. — Si ottiene in modo del tutto analogo al composto potassico; si separa ancor più rapidamente essendo meno solubile. Analisi:

	Calcolato per $\text{CuCl}_2\text{CsClO}_2$	Trovato
% Cu	18,99	19,11
% Cl	31,78	31,96
% Cs	39,68	39,19

Clorito di cadmio $\text{Cd}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Questo sale si forma mescolando una soluzione mol. di clorito di bario con una 2 mol. di solfato di cadmio; dopo filtrazione si ottiene una soluzione di clorito di cadmio che, lasciata 24 ore in luogo fresco, deposita abbondantemente dei cristalli incolori del sale biidrato. Analisi:

	Calcolato per $\text{Cd}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Trovato
% Cd	39,67	39,76
% Cl	25,03	24,67

Questo sale quando è assolutamente puro è anche molto stabile; si scioglie in acqua senza formare sali basici e non esplose per percussione.

In essicatore a vuoto su idrato potassico perde lentamente l'acqua di cristallizzazione e, con contemporanea perdita di vapori clorosi, dà luogo a sali basici.

Clorito di zinco $Zn(ClO_2)_2 \cdot 2H_2O$. — Si ottiene in modo del tutto simile al composto di cadmio. La soluzione deposita il composto più lentamente del corrispondente sale di cadmio. I cristalli incolori isolatamente presi, hanno in massa una leggerissima colorazione giallo verdastra. Analisi:

	Calcolato per $Zn(ClO_2)_2 \cdot 2H_2O$	Trovato
% Zn	27,66	27,84
% Cl	30,01	29,48

Il sale è stabile all'aria, non sfiorisce e non esplose per percussione: si scioglie in acqua a freddo senza dare sali basici.

Tentativi per ottenere cloriti doppi di cadmio e potassio, o zinco e potassio, hanno dato finora esito negativo; dalle soluzioni concentrate di clorito di zinco o di cadmio si ottengono, per aggiunta di clorito potassico in soluzione concentrata, dei precipitati bianchi cristallini che all'analisi risultarono esenti di potassio e costituiti soltanto dei sali biidrati sopra descritti.

Le considerazioni teoriche su questi composti verranno esposte in un successivo lavoro, quando sarà maggiormente esteso e possibilmente completato il quadro di questi sali.

Chimica. — *Importanza biologica dei fluosilicati.* Nota del prof. A. L. HERRERA ⁽¹⁾, presentata dal Corresp. A. RUFFINI.

Il fluoro ha per il silicio un'affinità enorme ⁽²⁾. Ciò mi ha fatto pensare che si potrebbe preparare con esso una soluzione morfogenica, più omogenea di quella ottenuta con carbonato di potassio sciolto in silicato di potassio ⁽³⁾. Infatti gli sferoliti prodotti con silico-carbonato alcalino e cloruro di calcio cristallizzano troppo facilmente ⁽⁴⁾, mentre le imitazioni di cellule ottenute con cloruro di calcio, che si lascia diffondere lentamente in uno strato capillare di silicato e fluoruro alcalino, non presentano questa tendenza alla cristallizzazione e possono essere fissate con i fissatori acidi, colorate e montate in balsamo come le cellule naturali. Ciò dipende eviden-

⁽¹⁾ Direttore degli studj biologici e professore alla scuola di Studi superiori di Messico.

⁽²⁾ Swart, *Chimie inorganique*, pag. 123.

⁽³⁾ Castellanos, *La plasmogenia*, Habana, 1921: Appendice per Herrera, pag. 127.

⁽⁴⁾ loc. cit., pag. 143.