SUL FULMINATO DI MERCURIO
E SOVRA ALCUNI PRODOTTI DERIVANTI DALLA SUA DECOMPOSIZIONE;
L. SCHISCHKOFF

(*Ann. der Chim. u. Pharm.* xcvii, 53).

L'Autore ha sottomesso ad un accurato esame il fulminato di mercurio ed i prodotti derivanti dalla sua decomposizione allo scopo di raccogliere un numero sufficiente di dati per poter poi decidere qual sia la vera costituzione dei fulminati.

Il fulminato di mercurio, quale si ottiene separando da un poco di ossalato di mercurio il prodotto cristallino greggio che si prepara nelle fabbriche, guardato col microscopio* si trova formato di ottaedri rombici semitrasparenti, e dotato della composizione $C^4N^2Hg^2O^4$, corrispondente esattamente a quella del fulminato di argento. Facendo cristallizzare nell'acqua il sale di mercurio, esso si deposita in aghetti risplendenti giallastri, che hanno per formula

L'A. ha tentato di costituire i due equivalenti di mercurio contenuti nel sale con due equivalenti di metallo alcalino, trattando il fulminato con ioduro di potassio. Non ha però ottenuto l'intento, giacchè il fulminato si discioglie a caldo nella soluzione d'ioduro di potassio senza decomporsi. Col raffreddamento si deposita un sale cristallizzato in foglie risplendenti, molto esplosive rappresentate da $2C^4N^2Hg^2O^4 + K I$. I cloruri di potassio e di ammonio forniscono analoghi risultamenti. Se la soluzione del fulminato nell'ioduro si fa bollire, essa fornisce un precipitato bruno abbondante che contiene ioduro rosso di mercurio, e facendo evaporare il liquido si sviluppa ammoniaca, e si depositano col raffreddamento dei cristalli che costituiscono il sale di potassa di un nuovo acido. Questo acido è stato chiamato dall'A. acido *isocianurico*, ed è identico coll'acido *fulminurico* scoperto e descritto da Liebig (1) quasi nel tempo stesso in cui il chinico Russo si occupava di questo soggetto.

(1) *Nuovo Cimento*, t. II, p. 125 e 220.

La formazione del nuovo acido riesce egualmente impiegando cloruro di potassio o di sodio invece dello ioduro di potassio. Il primo di questi cloruri è preferibile perchè l'isocianurato di potassa è meno solubile di quello di soda, e si purifica perciò più facilmente. Per preparare l'isocianurato si aggiunge a piccole porzioni per volta del fulminato di mercurio ad una soluzione quasi satura e bollente di cloruro di potassio (per 4 p. di cloruro di potassio se ne impiegano 2 di fulminato di mercurio umido), e si riscalda fino che il liquido non si è colorato in giallo e tutto il sale mercuriale non si è disciolto. La soluzione deposita in breve un precipitato giallo, che si separa per mezzo della filtrazione, e si rapprende poi col raffreddamento in una massa caseosa, che è costituita da una combinazione poco stabile del sale di potassa con l'ossido di mercurio. Ponendo questa sostanza in sospensione nell'acqua, e assoggettandola all'azione dell'idrogeno solforato, si precipita del solfuro di mercurio e l'isocianurato rimane disciolto.

L'isocianurato di potassa si scioglie in 10 p. d'acqua fredda, ed in piccola quantità d'acqua bollente. Forma dei cristalli setacei, che possono acquistare grandi dimensioni quando si formano lentamente. Riscaldato a 225° non si altera: ad una temperatura superiore sviluppa molto acido idrocianico, quindi si decompone deflagrando. L'A. ha trovato per questo sale e per gl'isocianurati di potassa e d'argento le formule stesse stabilite da Liebig. L'acido libero è rappresentato dalla formula $C^6H^3N^5O^6$, e può ottenersi in piccoli prismi lasciandone per qualche giorno la soluzione alcolica a se stessa.

Il sale più caratteristico dell'acido isocianurico è quello che esso forma col cuprammonio. Se si mescola una soluzione di questo acido con la soluzione di un sale di rame in un eccesso di ammoniaca, e si riscalda il miscuglio sino a farlo bollire, si depositano col raffreddamento dei prismi risplendenti di colore azzurro intenso, i quali non si alterano all'aria e nemmeno si decompongono alla temperatura di 450°. Essi sono quasi insolubili nell'acqua, e difficilmente solubili nell'ammoniaca. Dietro la determinazione del rame che essi contengono sarebbero rappresentati dalla formula:

L'acido isocianurico si combina coll'urea e coll'anilina, formando delle sostanze cristallizzate.

Decomponendo l'isocianurato di potassa in sospensione nell'alcole con acido idroclorico gassoso si ottiene, l'etere isocianurico, il quale costituisce un liquido di odore grato ed aromatico, che non può distillarsi senza che si decomponga. In contatto della potassa alcolica esso rigenera l'isocianurato di potassa. In contatto dell'anilina forma dei cristalli risplendenti, che costituiscono probabilmente l'anilide dell'acido isocianurico.

L'acido isocianurico ed i suoi sali si decompongono per l'azione di un'alta temperatura con leggera esplosione. In contatto dell'acido idroclorico concentrato esso si decompone sviluppando acido carbonico, producendo ammoniaca ed una sostanza azotata che si precipita quando, neutralizzata la soluzione, si aggiunge ad essa un sale di barite o di calce. La barite sembra indurre col riscaldamento una decomposizione analoga. L'acido nitroso decompone l'acido isocianurico con abbondante sviluppo gassoso, e con formazione di un acido azotato il cui sale d'argento è insolubile.

L'A. ha pure esaminato il precipitato giallo, che si forma contemporaneamente all'acido isocianurico per l'azione del cloruro di potassio sul fulminato di mercurio, collo scopo di vedere quali prodotti complementari accompagnino la produzione del nuovo acido. Tale precipitato non è una sostanza omogenea, e si scinde per l'azione del riscaldamento in acqua, carbonato d'ammoniaca e sottocloruro di mercurio.

Siccome la formula più semplice con cui si possa esprimere la composizione dell'acido isocianurico è $C^6H^3N^3O^6$, bisogna ammettere che prendono parte alla sua formazione due equivalenti di fulminato di mercurio $= 2C^2N^2Hg^2O^4$, e siccome le acque madri dalle quali si è depositato l'isocianurato non contengono alcun altro prodotto organico, il carbonio e l'azoto residuo dei due equivalenti di fulminato devono trovarsi nel precipitato giallo. Ammettendo che il fulminato si scinda in acido isocianurico ed acido cianico, i prodotti complementari della reazione sarebbero l'acido carbonico e l'ammoniaca, che appunto contiene il precipitato giallo surriferito, e che avrebbero origine dalla decomposizione dell'acido cianico.

Se invece di trattare con cloruro e ioduro di potassio il fulminato di mercurio, si tratta con questi corpi il fulminato d'argento,

non si riesce ad ottenere acido isocianurico, ma solo si separa una metà dell'argento del sale, e si forma un fulminato doppio.

I fulminati di mercurio e di argento presentano una differenza notevole riguardo al modo nel quale contengono i due equivalenti di metallo.

In quello d'argento si può rimpiazzare facilmente un equivalente di argento con altri metalli. In quello di mercurio invece tutto il metallo è in una combinazione più intima, tanto che se si tenta di separarlo si opera sempre una decomposizione dell'acido.

L'A. pensa che l'acido fulminico si ravvicini per la sua costituzione più alle amidi che agli acidi, e che i metalli non si trovino nei fulminati come sogliono esistere nei sali, ma piuttosto vi esistano come nelle amidi al posto dell'idrogeno dell'ammoniaca.

SULL'OLTREMARE ARTIFICIALE ; C. STOLZEL

Ann. der Chim u. Pharm. **xcvii**, 35.

Il bel colore azzurro indicato col nome di oltremare, com'è noto, apparteneva altra volta alle materie coloranti le più preziose, giacchè si otteneva solamente dal lapislazzuoli sostanza molto rara. Clement e Desormes furono i primi a far conoscere nel 1806 la natura chimica di questo prodotto minerale: da quell'epoca in poi numerosi tentativi furono fatti per ottenere la pregiata sostanza colorante finchè Guimet in Francia risolvè nel 1828 il problema della produzione artificiale dell'oltremare, e contemporaneamente Gmelin in Germania indicò un processo per ottenerlo. La fabbricazione dell'oltremare si è oggi perfezionata ed estesa tanto, che si possono oggi acquistare 100 libbre di questo prodotto col prezzo che serviva 50 anni addietro a pagarne una sola oncia. Non ostante ciò la questione scientifica relativa alla produzione dell'oltremare non è sufficientemente rischiarata, non conoscendosi per anche quale azione scambievolmente esercitino gli uni sugli altri i diversi corpi che prendono parte alla sua formazione. Le seguenti ricerche sono state intraprese collo scopo di rischiarare questo problema, e sono state eseguite sui prodotti che si ottengono all'fabbrica di Kaiserslautern in Baviera.