

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

Mentre le formole dello Smithells rendono ragione in modo più esatto della reazione, perchè attribuiscono al fluoruro verde la composizione di un sale uranoso, come è richiesto necessariamente dal fatto del suo formarsi per riduzione dei sali di uranile (Bolton), tuttavia si avvicinano molto più al vero le analisi del Ditte: per persuadersene basta confrontare le composizioni centesimali prima riferite, per l'ossifluoruro $\text{UOFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e pel fluoruro di uranile UO_2Fl_2 .

Chimica. — *Preparazione elettrolitica del nitrato cerico-ammonico* (1). Nota di G. PLANCHER e G. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Tra i composti più notevoli del cerio è certo da annoverarsi il nitrato cerico-ammonico $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$.

Esso serve a separare il cerio dal lantanio, dal neodimio, dal praseodimio e dal samario ed ha assunto grande importanza (2) soprattutto per la preparazione dei sali di cerio puri, richiesti dall'industria delle reticelle Auer per l'illuminazione.

La sua preparazione presenta diverse difficoltà quando lo si voglia ottenere mescolando i due sali: nitrato cerico e nitrato ammonico. Bisogna anzitutto preparare il nitrato cerico partendo dall'idrato corrispondente, giacchè l'ossido cerico puro è insolubile in acido nitrico. L'idrato cerico si ottiene o da un sale cerico, o dall'idrato ceroso a mezzo di un ossidante, per esempio l'acqua ossigenata, nel qual caso il perossido idrato dapprima formatosi deve essere ricondotto ad idrato cerico scaldandolo a 130° . Questi procedimenti presentano l'inconveniente che l'idrato cerico si filtra difficilmente, e perciò difficilmente e solo dopo ripetuti lavaggi si può liberare dai sali solubili che lo accompagnano.

La soluzione poi dell'idrato cerico in acido nitrico avviene con parziale riduzione e riduzione si ha pure nella concentrazione della soluzione. Tutto ciò diminuisce il rendimento in nitrato cerico-ammonico.

Il quesito di preparare il nitrato cerico-ammonico per ossidazione diretta del nitrato ceroso-ammonico che si ottiene assai facilmente, fu posto la prima volta da Schottländer (3). I mezzi ossidanti da lui consigliati, l'acqua ossigenata, ed il biossido di piombo, non sono convenienti allo scopo. L'acqua

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Scuola Superiore di agraria della R. Università di Bologna.

(2) Auer v. Welsbach, *Monatsh. f. Ch.*, 5-508.

(3) *Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.*, 25, 379.

ossigenata non agisce sui sali cerosi a reazione acida; dalle soluzioni neutre precipita solo parte del cerio allo stato di perossido, e d'altra parte in ambiente acido ridurrebbe i sali cerici a sali cerosi.

L'impiego del biossido di piombo, che realmente trasforma con buoni rendimenti i sali cerosi in sali cerici, presenta il grave danno di introdurre nella miscela una impurità difficilmente eliminabile.

Noi abbiamo tentato di operare l'ossidazione del nitrato ceroso-ammonico, per mezzo della corrente elettrica, già impiegata con successo per scopi analoghi da A. Piccini⁽¹⁾, da I. L. Howe e O. Neal⁽²⁾.

L'elettrolisi viene eseguita nel modo seguente: come anodo s'impiega una larga lamina di platino, che avvolge un sottile vaso poroso da pile. Nello spazio anodico si pone la soluzione concentrata e fortemente nitrica di nitrato ceroso-ammonico (50 gr. di nitrato ceroso, 25 gr. di nitrato ammonico in 200 cm³. di soluzione), e nell'interno del vaso poroso dell'acido nitrico in cui sta immerso il filo di platino che funge da catodo.

Per l'elettrolisi basta una corrente 0,1-0,2 di ampère per decimetro quadrato di anodo. Appena chiuso il circuito la soluzione si colora in rosso aranciato, poi in rosso-cupo; e quindi si deposita sull'anodo una sostanza rossa cristallina sotto forma di fogli sottili sovrapposti, che, agitando l'anodo, si staccano e vanno al fondo del bicchiere sotto forma di polvere cristallina. Separata questa sostanza dalle acque madri per decantazione, lavata alla pompa aspirante su filtro di amianto con acido nitrico, spremuta e seccata nel vuoto in presenza di acido solforico e di potassa caustica, mostra all'analisi di essere nitrato cerico-ammonico:

Calcolato per		Trovato		
		I.	II.	III.
Ce(NO ₃) ₄ · 2NH ₄ NO ₃				
Ce O ₂	31,39 %	31,19	31,26	—
NH ₃	6,21 "	—	—	6,10

L'ossidazione è quantitativa. Svaporando l'acqua madre si ottengono le ulteriori porzioni di nitrato cerico-ammonico.

Questo metodo, oltrechè offrire il mezzo di trasformare rapidamente un sale ceroso in sale cerico, può servire assai bene per eliminare dai sali di cerio il lantano, il neodimio ed il praseodimio, giacchè questi ultimi non hanno che una forma di ossidazione, quindi non vengono influenzati dall'ossigeno anodico e restano in soluzione mentre il cerio si separa.

Esperienze ulteriori già intraprese diranno se il metodo è suscettibile di applicazione industriale in concorrenza dei procedimenti di purificazione attualmente in uso.

(1) Z. f. Anorg. Chem., 20, 12.

(2) Journ. Am. Ch. Soc., 20, 759.