

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

che si poteva estrarre insieme al carbonato di calce, precipitando con carbonato ammonico.

Questi risultati mi facevano sperare nella possibilità di estrarre dai sali di torio la sostanza attiva adoperando il metodo seguito per i fanghi. Dalle esperienze fatte in proposito, e non ancora condotte a termine, ho potuto però constatare che il solfato di calcio è solubile in una soluzione di cloruro o nitrato di torio con formazione di sali doppi che ora sto studiando e su cui spero di poter riferire tra non molto tempo. Anche il solfato di bario si comporta come quello di calcio: quello di stronzio avrà naturalmente la stesse proprietà.

Chimica. — *Sulle forme superiori di combinazione dell'argento* ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Berthélot ⁽²⁾, Sulc ⁽³⁾, Mulder ⁽⁴⁾ e Tanatar ⁽⁵⁾, cui dobbiamo le ricerche più accurate sulla composizione della sostanza che si deposita all'anodo in forma di cristalli neri, nell'elettrolisi delle soluzioni neutre di nitrato di argento, pure attribuendole formole diverse, concordano nell'ammettere che, appena formata, essa contenga più ossigeno del calcolato per Ag_2O_2 e che, soltanto in seguito, si trasformi, perdendo ossigeno, in Ag_3O_2 lentamente a temperatura ordinaria, più rapidamente a caldo o per ripetuti lavaggi con acqua. Questa riduzione spontanea che subisce il così detto perossido elettrolitico di argento, spiega perchè i primi ⁽⁶⁾ che ne determinarono la composizione, avendolo lavato ripetutamente con acqua per purificarlo, e seccato a lieve calore, ottennero dei risultati analitici in accordo colla formola Ag_2O_2 .

Secondo Berthélot e Tanatar il primo prodotto dell'ossidazione anodica dell'argento sarebbe l'ossido estremamente instabile Ag_3O_3 . Prescindendo ora dalle questioni se il composto anodico cristallizzi anidro e se il nitrato di argento che sempre lo accompagna faccia parte della sua molecola o sia, come ritiene Margrete Bose ⁽⁷⁾ intercluso quale sostanza estranea, è certo che l'ipotesi della formazione primaria di un ossido superiore a Ag_2O_2 è

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

⁽²⁾ C. R., 90 653 (1880).

⁽³⁾ Z. f. anorg. Ch., 12 89, 180 (1896), 24 305 (1900).

⁽⁴⁾ Rec. trav. chim. Pays.-Bas., 15 1, 236 (1896), 16 57 (1897), 17 129 (1898), 18 91 (1899), 19 115 (1900), 22 385, 405 (1903).

⁽⁵⁾ Z. f. anorg. Ch., 28 331 (1901).

⁽⁶⁾ Fischer J. prakt. Ch., 33 237 (1844); Mahla, Ann. d. Ch., 82 295 (1852).

⁽⁷⁾ Z. f. anorg. Ch., 44 237 (1905).

assai più verosimile di quella di Mulder che attribuisce al composto anodico la formola $3Ag_2O_3 \cdot AgNO_3$, ammettendo l'esistenza di un acido pernitrico HNO_3 : ipotesi non confortata da nessun altro fatto. Di più Tanatar ha ottenuto per elettrolisi del fluoruro di argento un composto contenente argento, ossigeno e fluoro, in cui il contenuto in ossigeno è superiore al calcolato per Ag_2O_2 . Non volendo ammettere l'esistenza di un ossido superiore a Ag_2O_2 , bisognerebbe fare la supposizione che parte dell'ossigeno fosse combinato col fluoro: ciò che è assai poco probabile.

A mio parere anche la posizione che occupa l'argento nel sistema periodico fra il rame e l'oro, sta in accordo coll'esistenza di un ossido Ag_2O_3 .

Finora vennero messi in rilievo soltanto i rapporti di somiglianza che il rame, l'argento e l'oro presentano nella loro forma inferiore di combinazione MX , mentre è noto che per tutti gli altri elementi le analogie si manifestano essenzialmente nelle forme limiti. Ricordiamo che secondo Mendeleieff ⁽¹⁾ e Brauner ⁽²⁾ il rame, l'argento e l'oro, oltre che appartenere al primo gruppo, fanno parte del gruppo ottavo: essi devono quindi presentare nella loro forma limite quel passaggio graduale di proprietà che si riscontra per esempio nei loro eterologhi nickel, palladio e platino e in generale fra termini analoghi in tutti i gruppi. La forma limite dell'oro è AuX_3 . Quanto al rame l'esistenza di un ossido Cu_2O_3 affermata da Krüger ⁽³⁾, da Crum ⁽⁴⁾, da Th. Osborn ⁽⁵⁾, esclusa da Mawrow ⁽⁶⁾ con esperienze invero poco convincenti, venne messa fuori di dubbio soltanto recentemente dal dott. Kuzma ⁽⁷⁾ con ricerche eseguite nel laboratorio del prof. Brauner.

Per l'argento che sta fra il rame e l'oro è prevedibile quindi una forma limite AgX_3 più stabile della CuX_3 e meno dell' AuX_3 .

Da quanto precede risulta che lo studio delle forme superiori di combinazione dell'argento ha grande importanza, oltre che per sè stesso, per l'interessante problema di sistematica chimica ch'esso può aiutare a risolvere.

Ho inteso di portare un contributo a tale studio ricercando:

1° se l'ossido che si ottiene per elettrolisi sia un vero perossido, giacchè in tal caso non potrebbe servire per fissare il limite di combinazione dell'argento;

2° se l'argento possa dare composti al massimo in ambiente alcalino a somiglianza del rame e dell'oro.

⁽¹⁾ Lieb. Ann. Suppl., VIII (1872).

⁽²⁾ Z. f. anorg. Ch., 3218 (1902).

⁽³⁾ Pogg. Ann., 62445 (1844).

⁽⁴⁾ Ann. d. Ch. 55213 (1845).

⁽⁵⁾ Am. Journ. [3], 32333 (1886).

⁽⁶⁾ Z. f. anorg. Ch., 33233 (1900).

⁽⁷⁾ Z. f. anorg. Ch., 329 (1902).

A. Piccini ⁽¹⁾ nella sua classica Memoria: *I perossidi in relazione al sistema periodico degli elementi*, ha insegnato a distinguere gli ossidi che corrispondono all'acqua, dagli ossidi che corrispondono all'acqua ossigenata, cioè dai veri perossidi, mediante la proprietà caratteristica che hanno questi ultimi di ridurre in soluzione acida alcuni composti ricchi di ossigeno — MnO_2 , PbO_2 , $KMnO_4$ — riducendosi essi stessi.

Allo scopo di riconoscere se il cosiddetto perossido d'argento che si ha per via elettrolitica, sia un vero perossido, ho pensato di farlo agire in soluzione acida sul permanganato di potassio, sul biossido di manganese e sul biossido di piombo. Il perossido di argento venne preparato secondo le indicazioni di Sule ⁽²⁾ per elettrolisi di una soluzione di nitrato di argento. Esso si scioglie, com'è noto, assai facilmente in acido nitrico concentrato, dando un liquido di color nero seppia che viene istantaneamente decolorato dai riducenti e dall'acqua ossigenata.

Se il perossido di argento in soluzione nitrica provocasse la riduzione del permanganato a sale manganoso riducendosi per parte sua a nitrato di argento, si dovrebbe osservare, mescolando le due soluzioni intensamente colorate di perossido e di permanganato, una reciproca decolorazione.

In realtà la soluzione mista di perossido di argento e di permanganato potassico ha un colore bruno rossastro. Che in tale soluzione sia contenuto il permanganato inalterato si può dimostrare in modo molto semplice. Basta aggiungere a goccia a goccia alla soluzione mista una soluzione diluitissima di acqua ossigenata. Siccome questa riduce il perossido di argento prima del permanganato, si arriva a un punto in cui tutto il perossido è stato ridotto e il liquido mostra il colore violetto caratteristico del permanganato.

Si può eseguire un'esperienza analoga, impiegando invece dell'acqua ossigenata una soluzione di nitrato ceroso. Io ho osservato che i sali cerosi vengono ossidati a freddo istantaneamente a cerici dalla soluzione nitrica di perossido di argento, mentre è noto ⁽³⁾ che il permanganato a freddo li ossida con estrema lentezza. La soluzione nitrica di perossido di argento e di permanganato per aggiunta di un sale ceroso diventa violetta.

Anche il biossido di manganese e il biossido di piombo non agiscono come riducenti sulla soluzione nitrica di perossido di argento.

Se si accetta come esatta la regola di Piccini, non si può dunque considerare il composto che si forma all'anodo nell'elettrolisi del nitrato di argento come un vero perossido ma come un ossido superiore di argento, e si deve ritenere come erronea la supposizione di Mulder ⁽⁴⁾ che per tratta-

(1) Z. f. anorg. Ch., 12169 (1896); L'Orosi, 19 37 (1896).

(2) Z. f. anorg. Ch., 24309 (1900).

(3) Von Knorre, Z. angew. Ch., 1897, 685.

(4) Rec. trav. Ch. Pays-Bas, 17 129-176 (1898).

mento del cosiddetto perossido di argento con acqua si formi dell'acqua ossigenata.

Nel suo comportamento coll'acqua ossigenata e coi sali cerosi, l'ossido superiore di argento presenta molta analogia col biossido di piombo. È noto infatti che i sali cerosi vengono ossidati a cerici per azione del PbO_2 e acido nitrico a freddo (1) e che il PbO_2 in ambiente acido viene istantaneamente ridotto dall'acqua ossigenata. Inoltre Küster e Steinwehr (2) ritengono che l'ossido elettrolitico di argento si formi per un processo perfettamente analogo a quello secondo il quale negli accumulatori si forma il biossido di piombo, e recentemente Margrete Bose (3) ha riconosciuto che l'ossido elettrolitico di argento presenta conducibilità metallica come il biossido di piombo e il biossido di manganese.

I tentativi per ottenere dei composti di argento al massimo in soluzione alcalina non mi hanno ancora condotto ad un risultato definitivo: voglio tuttavia riferire alcune esperienze che mi sembrano presentare qualche interesse.

Elettrolizzando una soluzione satura a freddo di $KHCO_3$ con elettrodi di argento, ho osservato che l'anodo si copre dapprima di uno strato di ossido nero che a poco a poco passa in soluzione colorando il liquido anodico in rosso-bruno. L'esperienza venne eseguita in un piccolo bicchiere diviso in due scompartimenti da un cartone di amianto che fungeva da setto poroso. Gli elettrodi erano costituiti da due strette lamine di argento puro. La corrente era fornita da una pila Gülcher di cinquanta elementi. Togliendo la corrente, il liquido anodico abbandonato a sè, si scolorava a poco a poco. La decolorazione si produceva istantaneamente per aggiunta o di ammoniaca o di acqua ossigenata o di qualunque sostanza riduttrice.

Molto facilmente si può ottenere una soluzione avente gli stessi caratteri della precedente ossidando a caldo con persolfato di potassio una soluzione di carbonato di argento in bicarbonato potassico. Si prepara una soluzione satura a 80° di bicarbonato potassico e vi si fa cadere a goccia a goccia una soluzione molto diluita di nitrato di argento, finchè il precipitato di carbonato di argento non si scioglie più nell'eccesso di bicarbonato alcalino. Si aggiunge allora una soluzione concentrata di persolfato potassico e si scalda: il liquido assume un'intensa colorazione rosso-granato.

Se invece del bicarbonato potassico s'impiega il pirofosfato sodico, si ottiene una soluzione molto più stabile della precedente perchè si può conservare (al riparo della luce) per parecchie settimane. 25 gr. di pirofosfato sodico sciolti in 100 gr. di acqua possono mantenere in soluzione circa un decigrammo di nitrato di argento. Aggiungendo a questa soluzione alcalina

(1) Von Knorre, Ber., 33 1924 (1900).

(2) Zeitschr. f. Elektr., 4 451 (1898).

(3) Z. f. anorg. Ch., 44 264 (1905).

di argento 100 cc. di una soluzione al 10 % di persolfato potassico si ha tosto una colorazione rossastra che a caldo aumenta rapidamente e in pochi minuti si cambia in un bel colore rosso-granato.

Tutte queste soluzioni rosse di argento vengono decolorate per aggiunta di ammoniacca, di acqua ossigenata, di sali d'idrazina e d'idrossilamina.

Che in esse l'argento sia contenuto in una forma di combinazione superiore alla MX, è dimostrato dal loro comportamento coi sali ferrosi e cobaltosi. Facendo agire sopra una soluzione alcalina di argento, ossidata con persolfato di potassio, una soluzione di solfato ferroso in bicarbonato o in pirofosfato alcalino, il liquido argenteo viene istantaneamente decolorato, poi si separa argento metallico. Se invece del solfato ferroso si impiega solfato cobaltoso, le soluzioni argentiche da rosse diventano verdi perchè si forma del bicarbonato o del pirofosfato cobaltico. L'ossidazione del cobalto è certamente dovuta all'argento che passa da una forma polivalente alla forma comune monovalente, e non può venire attribuita al persolfato in eccesso presente nella soluzione argentea perchè ho constatato che il persolfato solo, a freddo e alla luce diffusa, non ossida i sali cobaltosi sciolti in bicarbonati o pirofosfati alcalini che molto lentamente.

È degno di nota questo altro fatto. Se si fa agire il persolfato sopra soluzioni di carbonato o di pirofosfato di argento in bicarbonati o pirofosfati alcalini, che siano torbide perchè contenenti in sospensione un po' di carbonato o di pirofosfato di argento, si ottengono ugualmente delle soluzioni rosse limpissime. Dunque il sale di argento in causa dell'ossidazione diventa più solubile nel sale alcalino. Un fatto perfettamente analogo venne osservato da A. Job ⁽¹⁾ per il cobalto. Il carbonato cobaltico è circa dieci volte più solubile del carbonato cobaltoso nei bicarbonati alcalini. Siccome nelle soluzioni dei sali di metalli pesanti in bicarbonati ⁽²⁾ e pirofosfati alcalini, verosimilmente i metalli entrano a far parte di anioni complessi, si può spiegare l'aumentata solubilità dei sali di argento dopo l'ossidazione, ammettendo che nella forma superiore l'argento abbia maggior tendenza a dare origine a complessi, ciò che del resto è previsto dalla teoria di Abegg e Bodländer sull'elettro-affinità ⁽³⁾ e si verifica per vari altri metalli, p. es. per il rame e per l'oro.

Quale forma di combinazione raggiunga l'argento nei liquidi rossi su descritti, per ora non è possibile dire. Forse potrà portare luce sull'argomento lo studio del composto nero insolubile che si ottiene trattando a freddo il nitrato di argento con persolfato potassico e sulla composizione del quale vennero emesse le opinioni più disparate ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Ann. chim. phys. [7], 20 205 (1900).

⁽²⁾ R. Luther e B. Krsnjavi, Z. f. anorg. Ch., 46 170 (1905).

⁽³⁾ Z. f. anorg. Ch., 20 482 (1899).

⁽⁴⁾ H. Marshall, Journ. chem. Soc., 59 771 (1891); R. Namias, L'Orosi, 23 218 (1900); N. Tarugi, Gazz. Ch., 32, II, 390 (1902).