

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

f) Il centro di rotazione è alla profondità $z = \frac{1}{2} \cot 65^\circ 17' = 0,23$, che per la distanza di 1000 km. fra le due zone corrisponderebbe a 230 km.

Vedremo in altra comunicazione come da questo caso schematico si possa passare per semplice induzione a quello più generale di una regolare distribuzione di pressioni e trazioni fra due zone, e come il processo di deformazione così studiato possa dar ragione della formazione delle grandi geosinclinali e geoanticlinali, nonchè dei più caratteristici atteggiamenti dei corrugamenti minori.

Petrografia. — *Le rocce vulcaniche del territorio di Sassari e di Porto Torres (Sardegna).* Nota preliminare di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'ossidazione dei composti cerosi a cerici* ⁽¹⁾.
Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio delle condizioni nelle quali i composti cerosi possono venir ossidati a cerici presenta notevole interesse specialmente dal punto di vista sistematico giacchè la principale obiezione ⁽²⁾ mossa contro la posizione attribuita da Mendeleeff al Cerio nel sistema periodico, si fonda sull'instabilità della forma CeX_4 . Mendeleeff pose il Cerio nella prima metà del quarto gruppo tra il Zirconio e il Torio, elementi che hanno una sola forma di combinazione, la tetravalente. Il Cerio invece possiede una forma tetravalente instabile e una forma stabile trivalente. Anche Piccini ⁽³⁾ ammette che riguardo alla stabilità della forma superiore il Cerio non segna bene la transizione fra Zirconio e Torio.

A mio parere devesi però tener presente che il Cerio non occupa nella serie ottava un posto perfettamente analogo a quello occupato dal Zirconio nella sesta serie: il Zirconio ha per elementi vicini eterologhi l'Yttrio trivalente e il Niobio pentavalente: il Cerio invece si trova tra il Lantanio trivalente e il gruppo degli elementi delle terre rare tutti trivalenti. Inoltre non è esatto affermare in modo assoluto che i composti cerici sono instabili e che sono stabili i composti cerosi. Ciò che è veramente instabile è il jone cerico Ce^{IV}

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

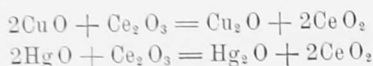
⁽²⁾ H. Biltz, Ber. 35, 566 (1902).

⁽³⁾ Nuova Enciclopedia di Chimica di I. Guareschi, vol. I, pag. 354.

che facilmente passa a jone ceroso Ce^{+++} ⁽¹⁾. Le esperienze descritte in questa Nota, tendono appunto a dimostrare che in ambiente alcalino, in cui joni cerici non possono esistere, i composti cerici sono stabili e i composti cerosi possono agire come riducenti; e che d'altra parte in ambiente acido, quando siano presenti condizioni che diminuiscano la concentrazione dei joni cerici, si può eseguire l'ossidazione dei sali cerosi con semplice acido nitrico senza aggiunta di speciali ossidanti.

Azione riducente di alcuni composti cerosi
in ambiente alcalino.

È noto che l'idrato ceroso si ossida spontaneamente all'aria trasformandosi lentamente in idrato cerico. Io ho osservato ch'esso può agire come riducente sull'ossido rameico e sull'ossido mercurico. L'ossido rameico passa ad ossido rameoso e l'ossido mercurico a ossido mercurioso secondo le equazioni:



Le esperienze vennero eseguite impiegando una soluzione di cloruro ceroso contenente gr. 3 di $CeCl_3$ in 100 cc., una di cloruro rameico contenente gr. 1 di $CuCl_2$ in 100 cc., e una di sublimato contenente gr. 2 di $HgCl_2$ in 100 cc.

Da una miscela a volumi eguali della soluzione cerosa e della soluzione rameica si ottenne per aggiunta di soda caustica a caldo un precipitato rosso chiaro nel quale tutto il rame era contenuto allo stato di ossidulo e il cerio quasi completamente in forma di idrato cerico.

Da una miscela a volumi eguali della soluzione cerosa e della soluzione mercurica si ebbe con soda caustica a caldo un precipitato grigio contenente il mercurio allo stato di ossidulo.

Per le ricerche di A. Job ⁽²⁾ è noto che il carbonato ceroso sciolto in una soluzione concentrata di carbonato potassico assorbe ossigeno dall'aria dando origine a seconda delle condizioni, a carbonato cerico o a un perossido. Se il carbonato ceroso viene sciolto in una soluzione di bicarbonato di potassio si ha un liquido che non assorbe ossigeno dall'aria. Tuttavia io ho osservato che esso può agire come riducente sul cloruro aurico sciolto pure in una soluzione di $KHCO_3$. Mescolando a freddo le soluzioni alcaline cerosa e aurica si forma tosto un precipitato violetto di ossidulo d'oro. Se si impiega sufficiente quantità di cerio, tutto l'oro viene precipitato e resta un liquido giallo che tiene sciolto del carbonato cerico.

⁽¹⁾ Abegg Handbuch. d. anorg. Ch. III, 195.

⁽²⁾ Ann. ch. phys. [7], XX, 205, (1900).

Un altro composto di Cerio che si può mantenere in soluzione in ambiente alcalino e che si presta perciò a dimostrare l'azione riducente dei sali cerosi è il tartrato di cerio di cui è nota la solubilità nelle soluzioni concentrate di tartrati alcalini. Io ho osservato che, aggiungendo soda caustica ad una soluzione di tartrato ceroso in sale di Seignette non solo non si ha precipitato di idrato ceroso, ma il liquido diventa giallo poi bruno assorbendo ossigeno dall'aria. Se si fa avvenire la reazione in presenza di tartrato rameico, o, in altre parole se si aggiunge un sale ceroso al reattivo Fehling si osserva verso i 90° riduzione del sale rameico e precipitazione di ossidulo rameoso. Il Cerio resta in soluzione come tartrato cerico.

Da queste esperienze si può concludere che i sali cerosi, per l'azione riducente che manifestano in ambiente alcalino, si staccano nettamente dai sali di tutte le altre terre rare e si avvicinano piuttosto ai sali manganosi.

Ossidazione di sali cerosi con acido nitrico.

Gli ossidanti che vennero finora impiegati per trasformare i sali cerosi in sali cerici in ambiente acido sono: permanganato potassico (1), biossido di piombo e acido nitrico (2), tetrossido di bismuto e acido nitrico (3), persolfato di ammonio (4), ossigeno anodico (5). Non mi risulta che sia stato già osservato che anche l'acido nitrico solo possa ossidare i sali cerosi a cerici. Anzi P. Schottländer (6) a proposito della trasformazione degli ossalati delle terre rare in nitrati scrive: Die bei 100° getrockneten Erdoxalate lösen sich sehr leicht beim Digeriren mit überschüssigen Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht in der Wärme unter Entwicklung von Untersälpetersäuredämpfen zu Nitraten, wobei jedoch das Cer nur Oxydulsals liefert. Fu appunto eseguendo la trasformazione dell'ossalato di Cerio in nitrato che ebbi occasione di osservare che, dopo cessato lo sviluppo di vapori nitrosi cioè dopo che tutto l'acido ossalico era stato distrutto, la soluzione fortemente nitrica del nitrato di cerio assumeva una tinta giallo pallida che, continuando nel riscaldamento, diventava aranciata e poi rossa. Questa colorazione scompariva tosto per aggiunta di qualche goccia di una soluzione di acqua ossigenata. Essa era dunque da attribuirsi alla presenza in soluzione d'un po' di sale cerico. Per studiare quantitativamente il fenomeno si riscaldarono a fiamma diretta e per tempi diversi delle soluzioni titolate di nitrato ceroso in acido nitrico di densità 1,40 poi si dosò in esse con acqua ossigenata, secondo il

(1) Winkler J. pr. Ch. 95 410 (1865).

(2) W. Gibbs. Sill. Amer. I, (2) 37 354 (1864).

(3) Wagner e Muller, Ber. 36 282 (1903).

(4) V. Knorre, Z. f. angew. Ch. 1897, 685 = 717.

(5) Kolle Inaug. Diss. Zürich. 1898.

(6) Ber. 25 378 (1892).

metodo v. Knorre, il sale cerico formatosi. Della soluzione di acqua ossigenata si determinò il titolo con una soluzione di solfato cerico il cui contenuto in Ce^{IV} (gr. 2 per litro) era stato determinato per via jodometrica.

10 cc. dell'acqua ossigenata corrispondevano a cc. 25,1 della soluzione cerica cioè a mmgr. 50,02 di Cerio tetravalente.

Una soluzione di gr. 1,25 di $Ce(NO_3)_3$ in 100 cc. di acido nitrico venne scaldata a fiamma diretta per due ore circa in una bevuta munita di refrigerante a ricadere: dopo raffreddamento richiese per venir completamente decolorata cc. 6,1 di acqua ossigenata corrispondente a mmgr. 30,6 di cerio tetravalente.

Ce^{III} ossidato a $Ce^{IV} = 5,7\%$

Una soluzione di gr. 0,27 di $Ce(NO_3)_3$ in 100 cc. di acido nitrico dopo tre ore di ebullizione consumò cc. 1,8 di acqua ossigenata corrispondente a mmgr. 9 di Ce.

Ce^{III} ossidato a $Ce^{IV} = 8\%$

In presenza di nitrati alcalini si può raggiungere una percentuale maggiore di ossidazione.

Una soluzione di gr. 2 di $Ce(NO_3)_3$ e gr. 4 di nitrato di potassio in 200 cc. di acido nitrico dopo due ore di ebullizione consumò cc. 29,6 di acqua ossigenata corrispondenti a gr. 0,1486 di Ce^{IV} .

Ce^{III} ossidato a $Ce^{IV} 17,3\%$

Una soluzione di gr. 1,5 di $Ce(NO_3)_3$ e gr. 4 di nitrato di rubidio in acido nitrico dopo quattro ore di ebullizione consumò cc. 42,4 di acqua ossigenata corrispondenti a gr. 0,2128 di Ce^{IV} .

Ce^{III} ossidato a $Ce^{IV} 33\%$

Allo scopo di isolare il composto cerico che si forma per azione dell'acido nitrico a caldo si fece la seguente esperienza. Si scaldò a bagno maria in una capsula di porcellana una soluzione di 20 gr. di nitrato ceroso e 20 gr. di nitrato di ammonio in acido nitrico concentrato fino a consistenza siruposa: si aggiunse quindi nuovo acido nitrico e si continuò nell'evaporazione. Dopo aver ripetuta tale aggiunta parecchie volte si osservò che il liquido rosso aranciato contenuto nella capsula lasciava deporre per raffreddamento dei cristalli pure rosso-aranciati che vennero raccolti e spremuti sopra un cono di platino e seccati nel vuoto su calce viva e acido solforico.

In essi si determinò il cerio, l' NO_3 e l'ossigeno attivo.

Per cento:

	Trovato	Calcolato per $(NH_4)_2Ce^{IV}(NO_3)_6$
Ce	25,49	25,55
NO_3	67,92	67,88
O	1,30	1,46

Si era dunque ottenuto del nitrato cerico ammonico: sale già preparato da Holzmann (1), da Auer von Welsbach (2) e da Schottländer (3) sciogliendo l'idrato o l'ossido cerico in acido nitrico e aggiungendo alla soluzione nitrato di ammonio.

Risulta dalle esperienze descritte che è possibile ossidare con acido nitrico concentrato e a caldo il nitrato ceroso a nitrato cerico. Tale possibilità sembra in contrasto colla grande instabilità e col forte potere ossidante del jone cerico Ce^{IV} . Ma bisogna considerare che in soluzione fortemente nitrica e in presenza di nitrati alcalini il jone Ce^{IV} forma con anioni NO_3^- un anione complesso $Ce(NO_3)_6^{2-}$ abbastanza stabile. Infatti R. J. Meyer e Jacoby (4) hanno constatato che nell'elettrolisi dei nitrati doppi del cerio tetravalente si ha migrazione di joni colorati cerici verso l'anodo.

D'altra parte siccome il nitrato ceroso ha anch'esso tendenza a formare coi nitrati alcalini sali doppi, è lecito ammettere nelle soluzioni fortemente nitriche di nitrato ceroso l'esistenza di anioni complessi cero-nitrici. Probabilmente l'acido nitrico concentrato a caldo ossida tali complessi a complessi ceri-nitrici e forse anche trasforma molecole non dissociate di nitrato ceroso in molecole non dissociate di nitrato cerico.

Chimica. — *Sulle proprietà catalitiche degli elementi delle terre rare* (5). Nota I^a di G. A. BARBIERI e A. VOLPINO presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Quantunque si sia già pensato di utilizzare industrialmente le terre rare come agenti catalitici in alcune reazioni chimiche, per esempio nella fabbricazione del cloro col processo Deacon (6), in quella dell'acido solforico per contatto (7), nella preparazione elettrolitica di composti organici (8) ecc., tuttavia sulle proprietà catalitiche delle terre rare si conosce ancora assai poco. Si sa per le ricerche di A. Job (9) che il Cerio in soluzione alcalina può agire come trasportatore di ossigeno ma i fenomeni osservati da Job

(1) J. pr. Ch. 75 321 (1858).

(2) Monatsch. f. Ch. 51 (1884).

(3) Ber. 25 378 (1892).

(4) Z. f. anorg. Ch. 27 364 (1901).

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

(6) H. Ditz e B. M. Margosches, D. R. P., 150, 226.

(7) V. Hölbling e H. Ditz, D. R. P. 142144, 149667. Ch. Baskerville e R. Davis, Chem. Ztg., 28, 518 (1904).

(8) Farbwerke vorm Meister Lucius e Brüning, D. R. P., 152063.

(9) Ann. Ch. Phys. [7] XX, 205 (1900).