

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

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).

sono piuttosto da riferirsi all'autossidazione dei composti cerosi⁽¹⁾ che non ad una vera e propria azione catalitica. Secondo H. Bunte⁽²⁾ l'attività delle reticelle Auer dipenderebbe in gran parte dalle proprietà catalitiche dell'ossido cerico che contengono e infatti egli avrebbe osservato che l'ossido cerico abbassa di circa 300 gradi la temperatura d'infiammazione d'un miscuglio d'idrogeno e d'aria. I sali cerosi in soluzione acida non manifestano secondo Baur⁽³⁾ alcun' influenza sulla velocità della reazione tra acido jodidrico e acqua ossigenata. Da un recentissimo lavoro di I. Milbauer⁽⁴⁾ risulta che nell'ossidazione dell'idrogeno con acido solforico i solfati di cerio e di lantano agiscono da catalizzatori positivi, il solfato di torio agisce da catalizzatore negativo mentre si dimostrano indifferenti i solfati di praseodimio, di neodimio, e di zirconio.

Noi ci siamo proposti di studiare se, e in quale misura, i sali delle terre rare accelerano l'azione ossidante dell'acido nitrico sull'acido ossalico. Che l'acido ossalico possa venir ossidato a caldo dall'acido nitrico anche diluito venne constatato nel 1853 da Lawrence Schmith⁽⁵⁾ e più tardi da Erlennmeyer, Siegel e Belli⁽⁶⁾. A freddo però la reazione avviene con estrema lentezza. A. Villiers⁽⁷⁾ ha osservato che se si scalda una miscela a volumi eguali di una soluzione satura di acido ossalico, di acido cloridrico e di acido nitrico al 25 %, non si ha sviluppo alcuno di gas, ma se si aggiungono anche soltanto poche gocce di una soluzione di solfato manganoso si ha tosto un regolare svolgimento di anidride carbonica e di azoto. Villiers spiega questa reazione ammettendo la formazione intermedia di un composto manganico labile e paragona l'azione del sale manganoso a quella dei fermenti. Noi siamo stati condotti a ricercare se i sali delle terre rare potevano manifestare nella reazione tra acido ossalico e acido nitrico un'azione comparibile a quella dei sali manganosi da un'osservazione fatta da R. J. Meyer e E. Markwald⁽⁸⁾. Secondo questi autori la velocità colla quale gli ossalati delle terre rare vengono decomposti dall'acido nitrico è diversa per i diversi metalli. Quanto più positivo è il metallo tanto più stabile è il suo ossalato rispetto all'acido nitrico; per ciò l'ossalato di lantano viene decomposto più difficilmente degli ossalati di cerio e di didimio. Le nostre esperienze quantitative ci mostrarono invece che i sali di cerio accelerano fortemente l'ossidazione dell'acido ossalico mentre, nelle stesse condizioni, i sali di lan-

(¹) C. Engler e L. Wöhler, *Z. f. anorg. Ch.*, 29, 17 (1901).

(²) *Berichte*, 31, 5 (1898).

(³) *Z. f. anorg. Ch.*, 30, 254 (1902).

(⁴) *Ztschr. f. phys. Ch.*, 57, 649 (1907).

(⁵) *Sill. Amer. Journ.*, XVI, 373 (1853).

(⁶) *Berichte*, 7, 697 (1871).

(⁷) *C. r.*, 124, 1349 (1897).

(⁸) *Berichte*, 33, 3006 (1901).

tanio, di praseodimio, di neodimio, di yttrio non manifestano sulla velocità di tale reazione sensibile influenza. Le terre rare vennero impiegate in forma di solfati. Di questi ultimi vennero preparate delle soluzioni equimolecolari contenenti $\frac{1}{7}$ dell'atomo-grammo dell'elemento raro per litro vale a dire rispettivamente in 100 cc.: gr. 4,062 di $Ce_2(SO_4)_3$, gr. 4,037 di $La_2(SO_4)_3$, gr. 4,065 di $Pr_2(SO_4)_3$, gr. 4,109 di $Nd_2(SO_4)_3$, gr. 3,329 di $Y_2(SO_4)_3$.

10 cc. di una di queste soluzioni venivano introdotti in un largo tubo di assaggio poi si aggiungevano 20 cc. di acido nitrico di densità 1,35 e 10 cc. di una soluzione normale di acido ossalico. Si preparavano così tanti tubi quante erano le soluzioni saline.

In un tubo, che serviva per la prova in bianco, in luogo della soluzione salina si introducevano 10 cc. di acqua. Tutti i tubi venivano immersi in un bagno ad olio che si scaldava a 100° o a temperature superiori. Dopo un po' di tempo si osservava che nel tubo contenente la soluzione di solfato ceroso si aveva un notevole sviluppo di bollicine gazoze mentre ciò non si verificava o avveniva soltanto in grado assai minore per le altre soluzioni. Dopo 2 o più ore si toglievano i tubi dal bagno, si raffreddavano e poi nelle diverse soluzioni — previa un'opportuna diluizione con acqua — si titolava con permanganato $\frac{1}{2}$ normale l'acido ossalico non decomposto.

Nella seguente tabella sono riuniti i risultati di quattro serie di esperienze.

	Permanganato consumato nella titolazione dell'acido ossalico indecomposto			
	dopo 3 ore a $98^\circ-102^\circ$	dopo 2 ore a $102^\circ-106^\circ$	dopo 3 ore a $104^\circ-108^\circ$	dopo 2 ore a $108^\circ-112^\circ$
prove in bianco	cc. 19,5	cc. 17,9	cc. 16,2	cc. 14,7
” in presenza di $Ce_2(SO_4)_3$	” 14,2	” 12,5	” 10,0	” 4,2
” ” $La_2(SO_4)_3$	” 19,4	” 18,0	” 16,3	” 14,6
” ” $Pr_2(SO_4)_3$	” 19,5	” 17,9	” 16,0	” 14,8
” ” $Nd_2(SO_4)_3$	” 19,5	” 18,0	” 16,4	” 14,5
” ” $Y_2(SO_4)_3$	” 19,6	” 17,8	” 16,1	” 14,3

A 10 cc. della soluzione di acido ossalico corrispondevano 20 cc. della soluzione di $KMnO_4$.

Dall'esame di questi risultati appare evidente che nell'ossidazione dell'acido ossalico con acido nitrico i sali di cerio possono esercitare un'azione catalitica positiva. Essa è perfettamente spiegabile in base al fatto, osservato da uno di noi, che l'acido nitrico concentrato può ossidare a caldo i sali cerosi a cerici. Siccome i sali cerici vengono tosto ridotti dall'acido

ossalico anche a freddo, l'azione catalitica del cerio deve consistere in un trasporto di ossigeno dall'acido nitrico all'acido ossalico.

Abbiamo poi voluto anche ricercare in che rapporto l'azione catalitica del cerio stesse con quella del manganese e coll'eventuale azione catalitica degli elementi del gruppo del ferro. A tal uopo vennero preparate soluzioni dei solfati di manganese, ferro, cobalto e nikel contenenti ognuna $\frac{1}{7}$ dell'atomo-grammo del rispettivo metallo per litro come la soluzione di solfato ceroso prima impiegata. Le esperienze vennero condotte nella stessa guisa che per gli elementi delle terre rare. I risultati ottenuti furono i seguenti:

	Permanganato consumato nella determinazione dell'acido ossalico indecomposto		
	dopo 1 ora a 100°-102°	dopo 3 ore a 100°-102°	dopo 4 ore a 103°-105°
prove in bianco	cc. 20,0	cc. 19,6	cc. 17,8
" in presenza di Mn SO ₄	" 4,9	—	—
" " Fe SO ₄	" 19,0	" 18,8	" 11,5
" " Co SO ₄	" 19,5	" 19,0	" 16,2
" " Ni SO ₄	" 20,0	" 19,7	" 17,5
" " Ce ₂ (SO ₄)	" 17,4	" 14,0	" 3,2

Dunque il cerio come agente catalitico nella reazione tra acido nitrico e acido ossalico sta fra il manganese e il ferro, mentre il cobalto sta fra il ferro e il nikel.

Tanto in queste esperienze come nelle precedenti, determinando col permanganato l'acido ossalico residuo nelle diverse soluzioni, abbiamo avuto occasione di osservare che, in quelle contenenti solfato di cerio, la riduzione era molto rapida fin dal principio della titolazione anche a temperatura ordinaria. È noto che lo stesso fatto si osserva in presenza di sali manganosi. Nell'un caso e nell'altro si tratta evidentemente di un fenomeno catalitico analogo a quelli descritti più sopra.

Infatti il permanganato di potassio ancor più facilmente dell'acido nitrico può ossidare i sali cerosi a cerici.

Per comparare l'azione accelerante del cerio nella reazione tra permanganato e acido ossalico con quella del manganese e per verificare se anche altri metalli potevano agire analogamente, abbiamo misurato il tempo necessario per la riduzione di una piccola quantità di permanganato introdotta in una soluzione solforica di acido ossalico in presenza di una determinata quantità di sale metallico. La soluzione di permanganato veniva introdotta nella soluzione riducente mediante un tubetto di vetro che si lasciava nella soluzione.

Riportiamo le medie dei risultati di numerose determinazioni.

Una soluzione formata di 50 cc. di acido solforico al 20 % , 5 cc. della soluzione normale di acido ossalico ridusse 2 cc. della soluzione $\frac{1}{2}$ normale di permanganato in		9' 2"
in presenza di 5 cc. della soluzione di $Mn SO_4$ li ridusse in		1'
" " " " $Ce_2(SO_4)_3$ " "		1' 10"
" " " " $Co SO_4$ " "		5'
" " " " $Pr_2(SO_4)_3$ " "		5' 20"
" " " " $Nd_2(SO_4)_3$ " "		5' 20"
" " " " $La_2(SO_4)_3$ " "		8' 40"
" " " " $Ni SO_4$ " "		9'

Anche da queste esperienze risulta evidente che il cerio si avvicina per le sue proprietà catalitiche al manganese mentre il praseodimio, il neodimio e il lantanio si avvicinano piuttosto al cobalto e al nickel.

Che il cerio e le terre rare abbiano una certa analogia col manganese e gli elementi del gruppo del ferro si rivela anche nello studio delle loro proprietà magnetiche e già Mendeleeff nella seconda memoria sul sistema periodico scriveva a proposito delle terre rare: Unwillkürlich verfällt auf den Gedanken, in diesen Elementen Analoga der Eisengruppe sehen zu dürfen, um so mehr als das Cerium einzelne den Mangan eigenthümliche Eigenschaften besitzt.

Chimica. — *Sulla formazione di sali doppi in solventi diversi dall'acqua* (1). Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Sulla formazione di sali doppi in solventi diversi dall'acqua si avevano finora solo scarse conoscenze, anzi, che io sappia, in un solo caso era stato isolato e analizzato un sale doppio il quale contenesse solvente di cristallizzazione, come il solfuro doppio:



Ottenuto (2) per precipitazione dal nitrato di magnesio e solfuro di ammonio in ammoniaca liquida. P. Walden e M. Centnerszwer (3) avevano accertata l'esistenza di ioni complessi nella soluzione piridica del sale $KHgJ_3$, per via ebullioscopica. Così pure gli stessi autori avevano accertato

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Franklin e Kraus, Amer. chem. Journ., 21, I (1899).

(3) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeit. f. phys. Chem., LV, 321 (1906).