

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

che io mi sono prefisso delle soluzioni di questi solventi, nello svelare i cationi e gli anioni.

Infatti il concetto di anione e catione è relativo, inquantochè il presentarsi come catione od anione di una data sostanza dipende dalle proprietà chimiche degli atomi elementari che entrano in una combinazione. E se l'iodio nelle sue combinazioni coi metalli ha senza dubbio il carattere di un anione, non è escluso che nelle sue combinazioni con altri metalloidi possa fungere da catione.

Questo è anzi stato dimostrato da Walden per la SO_2 e non è difficile debba anche accadere per l' H_2S .

Le ricerche ora in corso ne daranno una risposta.

Ringrazio vivamente il prof. Battelli per i consigli e i mezzi che ha messo a mia disposizione; ringrazio ancora il prof. Antony per la larga e dispendiosa ospitalità accordatami nelle lunghe preparazioni dei numerosi prodotti che sono stati necessari in queste prime ricerche.

Chimica. — *Sull'idrato cerico* (1). Nota di G. A. BARBIERI,
○ presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto che l'idrato cerico, oltre che dai sali cerici con alcali caustici o dall'idrato ceroso con ossidanti, può venir preparato decomponendo col calore il perossido idrato di cerio.

P. Mengel (2), Browning e Cutler (3), Wyruboff e Verneuil (4), ammettono che la decomposizione del perossido sia completa a 100°. R. J. Meyer e E. Markwald (5) ritengono necessario scaldare il perossido a 120°, R. J. Meyer e Jacoby (6) lo scaldano, fino a 130°. Infine L. Pissarjewski (7) ha osservato che il CeO_3 mantenuto per un'ora alla temperatura di 75° si trasforma completamente in CeO_2 . Nessuno però di questi autori accenna alla esistenza di qualche diversità di comportamento chimico tra l'idrato cerico ottenuto dal perossido e l'idrato cerico che si ha ossidando l'idrato ceroso, per esempio con cloro. Anzi Browning e Cutler (8) hanno constatato per via jodometrica che l'idrato cerico preparato dal perossido ha composizione nor-

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

(2) Z. f. anorg. Ch. 19, pag. 72 (1899).

(3) Z. f. anorg. Ch. 22, pag. 304 (1900).

(4) Bull. Soc. Ch. (3), 17, pag. 679 (1897).

(5) Ber. 33, pag. 3005 (1900).

(6) Z. f. anorg. Ch. 27, pag. 362 (1900).

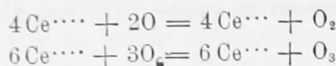
(7) Z. f. anorg. Ch. 25, pag. 384 (1900).

(8) Z. f. anorg. Ch. 22, pag. 304 (1900).

male, cioè possiede un atomo di ossigeno attivo per ogni due atomi di cerio.

In un lavoro recente di Bohuslav Brauner ⁽¹⁾ sui sali dell'acido complesso cerisolforico cogli elementi delle terre rare, è attribuito all'idrato cerico proveniente dal perossido un comportamento chimico del tutto anormale che contrasta con quanto era stato osservato finora intorno a questo composto.

Secondo Brauner l'idrato cerico che si ha per decomposizione a 100° del perossido idrato di cerio, quando venga trattato in una capsula di platino con acido solforico diluito, si scioglie con forte sviluppo di ossigeno ozonizzato dando un liquido perfettamente incolore; non si trasforma dunque in solfato cerico ma in solfato ceroso. Quando invece l'idrato venga trattato con acido solforico in una capsula di porcellana non si ha più, secondo Brauner, alcuna riduzione nè alcuno sviluppo gassoso; l'idrato cerico si trasforma semplicemente in solfato cerico. Per spiegare l'influenza che il materiale della capsula sembra avere sull'andamento della reazione, Brauner ammette che la tendenza del jone Ce^{\dots} a ridursi a jone Ce^{\dots} secondo le equazioni:



venga fortemente aumentata dalla presenza del platino.

Ma siccome d'altra parte l'idrato cerico preparato per ossidazione dell'idrato ceroso con cloro dà, con acido solforico, solfato cerico anche in presenza di platino, Brauner fu condotto a immaginare anche un'ipotesi sussidiaria e suppose che i due idrati cerici preparati per via diversa siano di diversa natura: che all'idrato preparato dal perossido competeva una formola (forse CeO_4H_4 ?) diversa da quella dell'idrato ottenuto col cloro la quale secondo il Brauner è $Ce_2O(OH)_6$.

Si conoscono veramente altri casi di metalli che possono dare origine a due ossidi o a due idrati, corrispondenti allo stesso grado di ossidazione ma aventi proprietà fisiche e chimiche diverse. Basta ricordare i due ossidi mercurici ⁽²⁾ e le modificazioni che subiscono col tempo l'idrato di zinco ⁽³⁾ e l'idrato di cromo ⁽⁴⁾.

Ma in questi casi si tratta di differenza di colore e di solubilità negli alcali o negli acidi; differenze che si possono facilmente spiegare con diversità nell'idratazione, nella grandezza delle particelle, nello stato superficiale.

Nel caso osservato da Brauner si tratterebbe invece di una differenza profonda nel comportamento chimico che una semplice diversità d'idratazione com'è espressa dalle formole $Ce(OH)_4$ e $Ce_2O(OH)_6$ non basta a giustificare.

⁽¹⁾ Z. f. anorg. Ch. 39, pag. 285 (1904).

⁽²⁾ W. Ostwald, Zeitschr. phys. Ch. 18, pag. 159; 34, pp. 69 e 495; Colson Compt. rend. 132, pag. 467; Koster e Stok Rec. trav. chim. Phys. Bas. 20, pag. 394.

⁽³⁾ A. Hantzsch. Z. f. anorg. Ch. 30, pag. 338 (1902).

⁽⁴⁾ W. Herz. Z. f. anorg. Ch. 25, pag. 155; 27, pag. 390; 28, pag. 344.

In considerazione della singolarità del fenomeno e d'altra parte della grande autorità del Brauner ho creduto interessante ripetere le sue esperienze procurando di operare nelle sue stesse condizioni.

Da una soluzione diluita di solfato ceroso (gr. 4,97 di $Ce_2(SO_4)_3$ in 100 cc.) si precipitò a freddo per aggiunta di ammoniaca e di acqua ossigenata al 3% il perossido idrato di cerio che venne poi lavato a lungo per decantazione e quindi sospeso in acqua scaldata all'ebollizione in una capsula di porcellana.

Il perossido a caldo cambiò rapidamente il suo colore rosso-bruno, in un colore giallo-citrino svolgendo ossigeno. Dopo due ore di ebollizione si accertò colla reazione dell'acido cromatico ed etere che l'idrato cerico non conteneva più nemmeno tracce di perossido. L'idrato venne allora raccolto su di un filtro, lavato di nuovo e quindi introdotto a piccole porzioni in una soluzione circa doppio normale di acido solforico scaldato a bagno maria in una capsula di platino. La soluzione si effettuò un po' lentamente senza notevole sviluppo gassoso e si ottenne un liquido aranciato a caldo e giallo a freddo il quale evidentemente conteneva sciolto del solfato cerico. In questa soluzione si dosò il cerio e l'ossigeno attivo per determinare quanta parte del cerio contenuto era nella forma tetravalente.

20 cc. della soluzione vennero trattati con ossalato di ammonio: l'ossalato di cerio precipitato diede per calcinazione gr. 0,2028 di CeO_2 .

20 cc. della stessa soluzione per aggiunta di joduro potassico liberarono gr. 0,1417 di jodio: jodio calcolato per gr. 0,2028 di CeO_2 gr. 0,1495.

Dunque il 94,78% del cerio contenuto nella soluzione era allo stato cerico. Risultati poco diversi (94,15%, 95,09%, 95,22%) si ottennero impiegando in luogo di una capsula di platino a superficie lucida una capsula di platino a superficie matta, adoperando acido solforico più diluito e scaldando a temperature inferiori ai 100°.

Eseguito la soluzione dell'idrato cerico in una capsula di porcellana con acido solforico doppio normale e scaldando a bagno maria si ottenne un liquido cerico che per gr. 0,1827 di CeO_2 liberò gr. 0,1259 di jodio: jodio calcolato gr. 0,1347: Ce^{IV} . % 93,44.

Infine venne preparato dell'idrato cerico dall'idrato ceroso con cloro: dopo un lungo lavaggio a caldo per decantazione e su filtro per eliminare ogni traccia di cloruri, esso venne sciolto nell'acido solforico diluito in una capsula di platino e si ottenne una soluzione cerica nella quale il 93,22% del cerio contenuto era nella forma tetravalente.

In base a queste esperienze credo di poter concludere che l'idrato cerico preparato dal perossido non differisce sensibilmente nel suo comportamento coll'acido solforico diluito dall'idrato cerico preparato dall'idrato ceroso.

L'uno e l'altro si sciolgono nell'acido solforico diluito dando solfato cerico e la loro soluzione è accompagnata da una parziale riduzione la quale, anzi che dalla presenza del platino, sembra essere influenzata dalla temperatura, dalla concentrazione dell'acido e dalla durata della reazione.

I fenomeni osservati da Brauner si possono spiegare soltanto ammettendo che l'idrato cerico (preparato dal perossido) ch'egli sciolse nella capsula di platino, contenesse ancora notevoli quantità di perossido inalterato: mentre l'idrato che sciolse nella capsula di porcellana ne contenesse assai poco o non ne contenesse affatto, giacchè è noto che il perossido di cerio cogli acidi dà acqua ossigenata la quale riduce istantaneamente i sali cerici a cesosi con forte sviluppo di ossigeno (1).

In accordo con tale supposizione sta il fatto che le ultime porzioni di CeO_3 si decompongono a 100° assai lentamente. Infatti come si è ricordato in principio di questa Nota alcuni autori lavorando su quantità rilevanti di perossido trovarono opportuno per decomporlo di riscaldarlo a una temperatura superiore a 100° .

Chimica. — *Sul joduro rameoso* (2). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella presente Nota sono descritte alcune esperienze che si riferiscono al comportamento del joduro rameoso col cloruro e col bromuro rameico, e alla sua formazione per azione del jodio sul cloruro e sul bromuro rameoso.

Distillando delle soluzioni diluite di joduro di potassio, alle quali era stato aggiunto molto cloruro di sodio e solfato di rame, avevo accertato che lo jodio che si liberava era in quantità notevolmente maggiore del calcolato in base all'equazione:



Ciò mi condusse a pensare alla possibilità di una reazione secondaria tra lo joduro rameoso e i sali rameici. Alcune esperienze preliminari qualitative mi mostrarono che, mentre la soluzione pura di solfato di rame non libera jodio dal joduro rameoso nemmeno a caldo, ne libera anche a freddo quando sia stata addizionata di cloruri o bromuri alcalini, e che, introducendo del joduro rameoso in soluzioni concentrate e calde di cloruro o di bromuro rameico, si ha tosto svolgimento di vapori violetti.

Per istudiare quantitativamente queste reazioni impiegai un apparecchio costituito da un palloncino munito di un tappo di vetro smerigliato e a due

(1) V. Knorre Z., angew. Ch. 1897, pp. 685, 717.

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