

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

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.

tubulature: l'una che fungeva da tubo adduttore, continuava superiormente in un imbuto a rubinetto, l'altra era saldata alla canna di un comune refrigerante Liebig. Le esperienze vennero eseguite nel modo seguente. A una certa quantità pesata di joduro rameoso introdotta nel palloncino si facevano seguire circa 70 cc. di una soluzione contenente per litro o 200 gr. di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 300 gr. di KCl , o 200 gr. di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 300 gr. di KBr , o 200 gr. di CuCl_2 , o 200 gr. di CuBr_2 , infine si aggiungevano 30 cc. di xilolo (p. e. 138°).

È nota la difficoltà di eliminare completamente da un liquido acquoso lo jodio per semplice ebullizione: spesso si ricorre, per togliere le ultime tracce, a una corrente di vapore o di acido carbonico. Io ho osservato che la presenza di un solvente organico indifferente, non miscibile coll'acqua, avente una densità minore di questa e un punto di ebullizione superiore, come per es. lo xilolo, non solo facilita l'eliminazione del jodio ma ne rende possibile la condensazione e la raccolta dei vapori mediante un semplice refrigerante Liebig. Infatti lo xilolo oltre che agire come liquido estrattore, distilla col vapore d'acqua quindi scioglie o trasporta lo jodio impedendo che si depositi allo stato solido nella canna del refrigerante.

Il palloncino veniva scaldato su bagno di sabbia. Lo strato di xilolo sovrapposto al liquido acquoso verde si colorava tosto in violetto. Quando tutto lo xilolo era distillato (insieme con un po' d'acqua) si lasciava raffreddare un poco il palloncino quindi per l'imbuto a rubinetto s'introduceva una nuova quantità di xilolo uguale presso a poco alla distillata. La reazione si considerava come terminata quando lo xilolo rimaneva incolore. Alla fine della reazione si osservava inoltre che tutto lo joduro rameoso era scomparso e la soluzione rameica appariva perfettamente limpida. Nei liquidi distillati si determinava lo jodio con soluzione titolata d'iposolfito sodico, senza aggiunta di salda d'amido. Un cmc. della soluzione d'iposolfito impiegato corrispondeva a mmgr. 8,06 di jodio. Del joduro rameoso era stato previamente determinato il contenuto in jodio eliminando prima il rame con carbonato sodico poi dosando lo jodio come joduro d'argento.

Gr. 0,4791 di joduro rameoso fornirono gr. 0,4221 di joduro d'argento, da cui si calcola per lo joduro rameoso impiegato un contenuto in jodio = 47.6 %.

Riporto i risultati di alcune distillazioni.

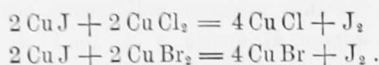
I. Gr. 0,0876 di joduro rameoso trattati con soluzione di $\text{CuSO}_4 + \text{KCl}$ svolsero gr. 0,0419 di jodio (iposolfito cc. 5,2): jodio calcolato nel joduro rameoso = in base all'analisi su riportata = gr. 0,0417.

II. Gr. 0,1342 di joduro rameoso trattati con soluzione di $\text{CuSO}_4 + \text{KBr}$ svolsero gr. 0,0628 di jodio (iposolfito cc. 7,8): jodio calcolato gr. 0,0638.

III. Gr. 0,1024 di joduro rameoso trattati con soluzione di Cu Cl_2 , svolsero gr. 0,0484 di jodio (iposolfito cc. 6): jodio calcolato gr. 0,0487.

IV. Gr. 0,1136 di joduro rameoso trattati con soluzione di Cu Br_2 , svolsero gr. 0,0540 di jodio (iposolfito cc. 6,7): jodio calcolato gr. 0,0541.

In quest'ultima esperienza il liquido rimasto nel palloncino dopo la distillazione venne trattato con soda caustica: nel liquido filtrato, acidificato con acido acetico, venne ricercato lo jodio con acido nitroso e salda d'amido. Non si ebbe alcuna colorazione. Da tutti questi fatti risulta che lo joduro rameoso perde a caldo, sotto l'azione del cloruro e del bromuro rameico, tutto il suo jodio trasformandosi evidentemente in cloruro o in bromuro rameoso secondo le equazioni:

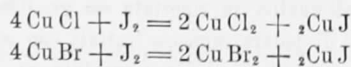


Che si formi in realtà del cloruro o del bromuro rameoso si può dimostrare facilmente operando su quantità rilevanti di joduro rameoso e diluendo con molt'acqua il liquido rameico dopo la distillazione: il cloruro e il bromuro rameoso, che stavano sciolti nelle soluzioni saline concentrate, precipitano.

Si è condotti ad ammettere l'esistenza di reazioni perfettamente inverse di quelle finora descritte studiando l'azione del jodio sul cloruro e sul bromuro rameoso. Se si scioglie del cloruro rameoso nella soluzione concentrata di un cloruro alcalino, operando in corrente di CO_2 per evitare l'azione ossidante dell'aria, e si agita fortemente la soluzione così ottenuta con una soluzione di jodio in xilolo; si osserva che lo xilolo viene privato completamente del suo jodio e diventa incolore; che la soluzione del sale rameoso, prima incolore, assume una tinta giallo bruna o verde a seconda della quantità di jodio impiegata e che si forma un precipitato bianco che all'analisi si dimostra essere joduro rameoso. L'esperienza venne eseguita impiegando 5 gr. di Cu Cl_2 , 100 cc. di una soluzione satura a freddo di Na Cl e gr. 0,25 di jodio sciolti in xilolo.

Analogamente al cloruro rameoso si comporta il bromuro rameoso sciolto in bromuri alcalini.

È chiaro che l'azione del jodio sui sali rameosi è perfettamente comparabile a quella che lo jodio esercita su altri sali al minimo per es. sui sali ferrosi o sui sali stannosi: una parte del sale al minimo viene ossidata al massimo e lo jodio si trasforma in joduro. Nel nostro caso possiamo esprimere l'ossidazione compiuta dal jodio colle equazioni:

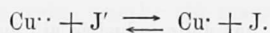


che sono precisamente inverse di quelle suesposte. Dunque il cloruro o il

bromuro rameico possono trasformare lo ioduro rameoso in cloruro o bromuro rameoso con svolgimento di jodio e d'altra parte lo jodio può trasformare il cloruro o il bromuro rameoso in cloruro o bromuro rameico con precipitazione di ioduro rameoso. Prevale una reazione o l'altra a seconda delle concentrazioni dei corpi messi a reagire e della temperatura.

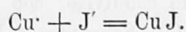
Questo equilibrio non è però che un caso particolare di un equilibrio più generale.

È noto che gli joni $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ ossidano gli joni J' e che l'ossidazione è completa soltanto se viene eliminato lo jodio libero man mano che si forma ⁽¹⁾ giacchè lo ioduro rameoso si scioglie un poco in una soluzione acquosa satura di iodio con formazione di ioduro rameico ⁽²⁾ ossia lo jodio può ossidare i joni Cu^{\cdot} a joni $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$. Tra gli joni rameosi, gli joni rameici, lo jodio libero e gli joni jodio si stabilisce quindi l'equilibrio:



È facile vedere che questa equazione generale comprende anche il caso particolare su considerato. Si può ammettere infatti che anche quando si fa agire il CuCl_2 (o il CuBr_2) sul CuJ la reazione abbia luogo tra gli joni Cu^{\cdot} e gli joni J' .

Benche lo ioduro rameoso venga annoverato tra i composti così detti insolubili, si scioglie un poco ⁽³⁾ nell'acqua e come tutti i sali poco solubili sarà in soluzione quasi completamente dissociato. Bisogna considerare inoltre che la sua solubilità è aumentata dalla presenza dei sali rameici che per idrolisi, specialmente a caldo, sono un po' acidi. Man mano che gli joni J' del ioduro rameoso sciolto vengono ossidati dai joni Cu^{\cdot} , nuovo ioduro rameoso entra in soluzione. Se si opera a caldo la reazione procede tutta in un senso perchè lo jodio che si libera viene tutto eliminato. D'altra parte quando si fa agire lo jodio sul cloruro o sul bromuro rameoso si ha l'ossidazione nei joni Cu^{\cdot} a joni $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ e la riduzione del jodio a joni J' . La reazione a freddo e in presenza di un eccesso di joni Cu^{\cdot} , è quantitativa perchè gli joni J' appena formati vengono eliminati in causa della reazione secondaria



Chimica. — *Sopra un nuovo metodo di preparazione dei sali cerici e sul iodato cerico* Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

⁽¹⁾ Moritz Traube, Ber. d. Ch. G. 17 (1884), pag. 1064.

⁽²⁾ G. Bodlander e O. Storbeck, Z. f. anorg. Ch. 31 (1902), pag. 469.

⁽³⁾ G. Bodlander e O. Storbeck, Z. f. anorg. Ch. 31 (1902), pag. 474.