

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

La clorite ha un leggero pleocroismo dal verde chiarissimo al verdognolo; d'ordinario presenta forme laminari e si distingue anche per il suo basso colore d'interferenza.

L'amfibolo si sviluppa in forme bacillari o fibrose, e quindi con aspetto actinolitico; ha un debole pleocroismo dal verde-erba nel senso dell'allungamento dei cristalli al verde chiarissimo, quasi incolore nella direzione normale.

Lo zirconio è spesso granulare, ma talvolta diviene idiomorfo e costituisce cristalli prismatici terminati dalla piramide }111{.

L'epidoto prende forma di granuli giallognoli senza evidente pleocroismo.

La pirite si altera spesso in limonite.

Magnetite e limonite sono diffuse in forma di finissime granulazioni.

Al microscopio è evidentissima in sezioni normali alla direzione di schistosità la disposizione stratificata degli elementi, che costituiscono la roccia, alternando zone sericitiche con zone prevalentemente quarzoso-feldspatiche.

Per la struttura, per il prevalere della sericite, e per essere il feldspato in quantità minima credo dover classificare la presente roccia come « schisto sericitico ».

*Chimica. — Sopra un nuovo metodo di preparazione dei sali cerici e sul iodato cerico*<sup>(1)</sup>. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I sali del Cerio tetravalente finora noti sono stati preparati o per ossidazione elettrolitica dei corrispondenti sali cerosi o per azione degli acidi sull'idrato o sull'ossido cerico. Io ho mostrato recentemente<sup>(2)</sup> che i sali cerosi possono venir ossidati a cerici per riscaldamento con acido nitrico concentrato senza aggiunta di speciali ossidanti. Questa reazione fornisce un metodo molto semplice di preparazione dei sali cerici. È chiaro però ch'esso non può venir applicato che nei casi nei quali si verificano le seguenti condizioni: 1° che il sale ceroso sia solubile nell'acido nitrico; 2° che l'acido del sale ceroso non sia volatile e non reagisca coll'acido nitrico; 3° che il sale cerico, che si forma in causa dell'ossidazione, sia insolubile o poco solubile coll'acido nitrico stesso.

Ho già descritto<sup>(3)</sup> la preparazione del nitrato cerico-ammonico  $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$  per semplice riscaldamento di una soluzione di nitrato ceroso e di nitrato ammonico in acido nitrico concentrato. Analogamente, sostituendo al nitrato ammonico il nitrato di rubidio e il nitrato di cesio, ottenni ancor più

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

<sup>(2)</sup> Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1907, seduta 17 marzo.

<sup>(3)</sup> Ibid.

facilmente (perchè meno solubili in acido nitrico) i nitrati doppi:  $Rb_2 Ce^{IV}(NO_3)_6$  e  $Cs_2 Ce^{IV}(NO_3)_6$ . Questi sali doppi erano già stati preparati da R. J. Meyer e Jacoby<sup>(1)</sup> aggiungendo nitrato di rubidio e nitrato di cesio alla soluzione di idrato cerico in acido nitrico e da me<sup>(2)</sup> per ossidazione elettrolitica dei corrispondenti sali cerosi.

Fui condotto poi ad applicare il metodo dell'ossidazione con acido nitrico alla preparazione di un sale del Cerio tetravalente che non era stato ancora ottenuto, lo iodato cerico, dalla considerazione che in tal caso si trovavano riunite tutte le condizioni favorevoli su ricordate. Infatti lo iodato ceroso è solubilissimo nell'acido nitrico; questo non esercita alcun'azione sull'acido iodico e infine, data l'analogia che il Cerio nella forma superiore di combinazione presenta col Torio era prevedibile che lo iodato cerico dovesse essere, come lo iodato torico, poco solubile nell'acido nitrico anche concentrato.

Vennero prima eseguite alcune esperienze preliminari scaldando a fiamma diretta in matracci delle soluzioni di iodato ceroso in acido nitrico di densità 1,40. Lo iodato ceroso era stato preparato per doppio scambio dal nitrato ceroso con iodato di potassio. Le soluzioni nitriche all'ebullizione diventavano prima gialle poi aranciate e man mano che l'acido nitrico evaporava depositavasi in fondo al matraccio una polvere cristallina giallo-chiara.

Dalle soluzioni più concentrate in iodato ceroso si depositava dapprima una polvere giallo-aranciata, la quale però diventava giallo-chiara per ulteriore azione dell'acido nitrico bollente.

La polvere cristallina venne raccolta su filtro di amianto e lavata con acido nitrico diluito. Essa è insolubile in acqua e nelle soluzioni acquose di iodati alcalini e di acido iodico: un po' solubile negli acidi nitrico e solforico concentrati. Trattata con soda caustica dà idrato cerico e nella soluzione alcalina filtrata si riconosce la presenza di un iodato. Per calcinazione la polvere gialla diventa rosso-aranciata, poi si decompone svolgendo abbondanti vapori di iodio: resta dell'ossido cerico.

Per preparare nuova sostanza da sottoporre all'analisi quantitativa si ritenne inutile partire dall'iodato ceroso — precipitato amorfo difficile da lavare — ma si fece semplicemente bollire a lungo una soluzione di nitrato ceroso (1 mol.) e di acido iodico (4 mol.) in acido nitrico concentrato.

La reazione venne eseguita in una storta di vetro munita di refrigerante collettore. Nella storta vennero introdotti 800 cc. di acido nitrico di densità 1,40 che tenevano in soluzione gr. 7,8 di acido iodico e gr. 5 di nitrato ceroso idrato. Il riscaldamento venne eseguito in un bagno di sabbia nel quale la parte emisferica della storta stava quasi completamente immersa. Poco dopo iniziata la distillazione dell'acido nitrico il liquido contenuto nella

(<sup>1</sup>) Z. f. anorg. Ch. 27. 371 (1901).

(<sup>2</sup>) Soc. Chimica di Roma, 12 febbraio 1905.

storta, e che era divenuto giallo, cominciò a bollire un po' irregolarmente perchè cominciava a deporsi la polvere gialla insolubile. Si continuò la distillazione fino a ridurre il volume del liquido a un ottavo circa del volume iniziale. I cristalli vennero separati dall'acqua madre, lavati con acido nitrico e tenuti per alcuni giorni nel vuoto su acido solforico e soda caustica. In essi si dosò il cerio come  $CeO_2$  per semplice calcinazione. Per determinare l'acido iodico si trattò la sostanza con soluzione diluita di soda caustica a caldo poi il liquido alcalino separato per filtrazione dall'idrato cerico, venne acidificato con acido solforico e addizionato di ioduro di potassio: si determinò lo iodio messo in libertà con una soluzione titolata d'iposolfito sodico.

- I. Gr. 1,0730 del composto cerico diedero per calcinazione gr. 0,2241 di  $CeO_2$ .
- II. Gr. 2,1507 diedero gr. 0,4485 di  $CeO_2$ .
- III. G. 0,4934 liberarono — previa eliminazione del Cerio con soda caustica — in una soluzione acida di KI gr. 1,782 di iodio.
- IV. Gr. 0,2561 liberarono gr. 0,9238 di iodio.

Per cento:

Calcolato per $Ce(IO_3)_4$		Trovato			
		I.	II.	III.	IV.
Ce	16,7	17,00	16,98	—	—
$IO_3$	83,3	—	—	82,95	82,89

Il composto ottenuto è dunque il iodato cerico anidro. Non si conosce che un altro sale anidro del Cerio tetravalente il solfato cerico ottenuto da R. I. Meyer e A. Aufrecht<sup>(1)</sup>, facendo agire a caldo l'acido solforico concentrato sull'ossido cerico.

Lo iodato cerico non si scioglie nell'acqua, tuttavia questa lasciata a lungo in contatto col sale anche a freddo assume reazione nettamente acida e libera iodio da una soluzione di ioduro di potassio acidificata con acido acetico. Evidentemente lo iodato, come tutti i sali cerici, viene un po' idrolizzato dall'acqua e manda in soluzione dell'acido iodico trasformandosi in sale basico. L'idrolisi è maggiore a caldo, tuttavia nemmeno tracce di Cerio passano in soluzione.

Lo iodato cerico si scioglie un poco nell'acido nitrico concentrato: 100 cc. di acido nitrico sciolgono all'ebullizione gr. 0.34 del sale.

Dalle soluzioni nitriche lo iodato cerico per evaporazione del solvente, cristallizza inalterato.

Se si tratta lo iodato cerico con acqua ossigenata acidificata con acido solforico si ha tosto liberazione di iodio. Questa reazione è molto interessante

<sup>(1)</sup> Berichte, 37, 144 (1904).

giacchè è noto<sup>(1)</sup> che tanto l'acido iodico che i iodati decompongono l'acqua ossigenata senza venirne punto alterati.

La liberazione di iodio e quindi la riduzione dell'acido iodico deve dunque attribuirsi alla presenza del Cerio. Non è però necessario che il Cerio si trovi nella forma tetravalente perchè detta reazione avvenga. Anche aggiungendo poche gocce di una soluzione di solfato o di nitrato ceroso a una soluzione di acido iodico e acqua ossigenata (acidificata con acido solforico per impedire la precipitazione del iodato ceroso) si ha tosto liberazione di iodio. Impiegando soluzioni concentrate e operando a caldo la reazione è molto violenta. Tale reazione non è data dai sali di Lantanio, di Neodimio, di Praseodimio, di Yttrio, di Samario e di Erbio, bensì dai sali manganosi.

Mi riservo di studiare il meccanismo di questa reazione continuando le mie ricerche già iniziate<sup>(2)</sup> sulle proprietà catalitiche degli elementi delle terre rare.

*Chimica. — Nuove ricerche sull'ossido superiore del nichelio*<sup>(3)</sup>.

Nota di I. BELLUCCI ed E. CLAVARI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In una Nota pubblicata nell'anno decorso<sup>(4)</sup> abbiamo riassunto i risultati di alcune ricerche da noi compiute sull'ossido superiore del nichelio. Da tali ricerche sono emersi due punti salienti: 1° che il nichelio è capace di elevarsi con il grado di ossidazione fino al biossido  $NiO^2$ : 2° che, seccando, anche nelle condizioni più blande, gli ossidi idrati di nichelio aventi allo stato umido un contenuto di ossigeno al disopra della forma  $Ni^2O^3$ , si giunge dopo l'essiccamento ad ossidi con un contenuto di ossigeno inferiore all' $Ni^2O^3$ . Nessuno degli idrati nichelici amorfi, da noi analizzati allo stato secco, ha mostrato infatti di possedere il grado di ossidazione  $Ni^2O^3$ , ma sempre uno inferiore e più o meno secondo la natura e l'intensità dell'essiccamento. Il quale fatto ci ha portato necessariamente a concludere che l'ossido  $Ni^2O^3$  non è stabile.

Circa la prima parte di tali risultati noi non abbiamo nulla da aggiungere: l'esistenza del biossido  $NiO^2$  ha ricevuto recentemente<sup>(5)</sup> nuove conferme dalla preparazione di due nicheliti ben definiti e cristallizzati ed essa trovasi in armonia sia con i caratteri generali del nichelio considerato in sè

(1) S. Tanatar, *Berichte* 32, 1015 (1897).

(2) *Rendiconti R. Accademia dei Lincei*, 1907, p. 399.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(4) *Gazzetta Chim. Ital.*, 36, I, pag. 58.

(5) Hofmann e Hiendlmaier (*Berichte*, 39, 3184, 1906); Bellucci e Rubegni (*Gazz. Chim. Ital.*, 37, I, 250. 1907).