

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

per azione della solita soluzione picrica, si ottenne subito un abbondante deposito di picrato con i caratteri identici a quelli prima descritti.

Siccome noi potevamo disporre di piccole quantità di prodotto, invece di studiare la base libera, la trasformammo nel picrato, poco solubile nell'acqua bollente e quasi insolubile nell'alcool. La purificazione di questo sale presenta notevoli difficoltà, perchè, come ci hanno dimostrato ripetute analisi eseguite sopra diversi campioni, il picrato subisce a caldo una parziale idrolisi: man mano che si cristallizza da alcool oppure da acqua, diminuisce l'azoto e aumenta il carbonio, perchè evidentemente tende a formarsi un nuovo sale contenente una sola molecola di acido picrico. È perciò necessario sciogliere il picrato primitivo, in alcool diluito insieme a poco acido picrico, e successivamente lavare con alcool caldo i cristalli che si sono separati.

Il prodotto essiccato su acido solforico diede all'analisi i seguenti risultati:

- I. Gr. 0,2097 di sostanza diedero gr. 0,2930 di CO_2 e gr. 0,0722 di H_2O .
 II. Gr. 0,1407 di sostanza diedero c.c. 23,5 di azoto a 15° e a 752 mm. di pressione corretta.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$
	I.	II.	
C	38,18	—	37,76
H	3,82	—	3,48
N	—	19,58	19,58

La base fornisce un cloroplatinato ed un cloroaurato ed è velenosa.

Chimica. — *Seleniati di cerio.* Nota di M. CINGOLANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il seleniato ceroso venne descritto dal Jolin (1) come sale con 6, con 9, e con 12 molecole di acqua; seleniati cerici non si conoscono.

Il Jolin descrive il seleniato di cerio della formola $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ come sale cristallizzato in prismi, ne dà l'analisi completa, senza però dire in qual modo egli l'ha ottenuto. Il seleniato della formola $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, pure cristallizzato, egli ottenne evaporando a b. m. una soluzione di acetato di cerio insieme con un eccesso di acido selenico, o evaporando a freddo una soluzione leggermente acida; e di questo sale ha determinato le percentuali di Ce e di Se. Il terzo seleniato poi della formola $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, secondo il Jolin, cristallizza da una soluzione neutra per evaporazione su acido

(1) Bull. Soc. Chim. 21, 536 (1874).

solforico, e di questo ultimo sale egli ha determinato solo la percentuale di Ce.

Non ho creduto privo d'interesse riprendere lo studio del seleniato di cerio e dei suoi vari stati d'idratazione, vista l'importanza che questo genere di studi ha assunto.

Io ho ottenuto, variando le condizioni di preparazione, seleniato ceroso in diversi stati d'idratazione e cioè: seleniato ceroso tetraidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$, pentaidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$, setteidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 7H_2O$, ottoidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$, decaidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 10H_2O$, endecaidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 11H_2O$, dodecaidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 12H_2O$. Questi diversi sali si separano mantenendo a temperature varie la soluzione satura a freddo. Questi idrati di seleniato ceroso presentano analogia con i corrispondenti idrati di solfato ceroso descritti da W. Muthmann e H. Röling ⁽¹⁾, da Marignac ⁽²⁾, da Wyruboff ⁽³⁾, da Kraus ⁽⁴⁾, da Hermann ⁽⁵⁾ da Jolin ⁽⁶⁾ e da altri, e in modo più completo da Koppel ⁽⁷⁾, il quale ha stabilito l'esistenza del solfato ceroso anidro, $Ce_2(SO_4)_3$, e con 12, con 9, con 8, con 6, con 5, con 4 molecole di acqua, determinandone le curve di solubilità alle diverse temperature e studiandone le condizioni di stabilità.

Come i vari idrati di solfato ceroso, così i vari idrati di seleniato ceroso presentano una grande instabilità; facilmente alla temperatura ordinaria perdono acqua, se tenuti in ambiente secco, e il seleniato anidro ne assorbe quando venga tenuto in ambiente umido.

Gli idrati contenenti un numero maggiore di molecole di acqua si ottengono a temperature più basse; essi poi riscaldati a 100° perdono acqua e si trasformano nel sale tetraidrato, che si ottiene al disopra di 95°, e che a 100° è stabile; riscaldati a 180° si trasformano nel sale anidro.

Anche per la solubilità il comportamento è analogo a quello degli idrati di solfato ceroso, poichè la solubilità di essi è massima a temperatura bassa e va sempre diminuendo quando più s'innalza la temperatura, raggiunge il minimo di solubilità a 95°, mentre da 95° a 100° la solubilità aumenta leggermente.

Seleniato di cerio anidro $Ce_2(SeO_4)_3$.

Si ottiene riscaldando a 180° i diversi idrati per 6-8 ore; si presenta sotto l'aspetto di polvere finissima, bianca, amorfa, che riscaldata a 200°

⁽¹⁾ Z. Anorg. Chem. 16, 450-462 (1898).

⁽²⁾ Mém. Soc. Phys. Genève 14 (1855) 201.

⁽³⁾ Bull. Soc. Chim. (3) 25 (1901) 121.

⁽⁴⁾ Z. Kryst. 34, Hefte 4.

⁽⁵⁾ Journ. prakt. Chem. 30 (1), 184 e 92, 126.

⁽⁶⁾ Bull. Soc. Chim. 20, 539 (1874).

⁽⁷⁾ Z. Anorg. Chem. 41 (1904) 377.

comincia ad arrossare leggermente e a 230°-250° si decompone sviluppando vapori acidi e assumendo un colorito giallo rossastro. Il sale anidro lasciato in ambiente umido alla temperatura ordinaria va assorbendo lentamente acqua sino a trasformarsi nel dodecaidrato, che è il sale più idratato che ho ottenuto. La seguente tabella indica il decorso dell'aumento di peso del sale anidro tenuto in ambiente umido a temperatura ordinaria.

Gr. 1,6252 di $Ce_2(SeO_4)_3$ tenuto nelle suddette condizioni ha aumentato di peso nei tempi sottoindicati delle seguenti quantità:

Tempi (ore)	Aumenti di peso
18	0,1238
44	0,1881
51	0,2337
114	0,3061
169	0,3817
192	0,4219
212	0,4638
239	0,4797
269	0,4924
308	0,4932
334	0,4938

L'aumento di peso di gr. 0,0412 corrisponde ad una molecola di acqua, quello di gr. 0,1648 a 4 molecole, quello di gr. 0,2884 a 7 molecole e quello di gr. 0,4944 a 12 molecole.

Quindi l'assorbimento delle prime 4 molecole di acqua avviene assai presto e procede celermente sino a 7 mol., e poi prosegue sempre più lentamente.

Seleniato di cerio tetraidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 4H_2O$.

Ho ottenuto il seleniato ceroso tetraidrato aggiungendo ad una soluzione di nitrato di cerio un eccesso di soluzione concentrata di acido selenico: per ogni molecola di nitrato di cerio ho aggiunto la quantità corrispondente a due molecole di acido selenico. Gr. 14,1 di nitrato di cerio (contenente il 41,23 % di CeO_2) ho sciolti in 50 cc. di acqua: alla soluzione filtrata ho aggiunto 20 cc. di una soluzione di acido selenico che conteneva gr. 49,11 di H_2SeO_4 in 100 cc. A freddo, anche dopo alcune ore, non si separa nulla; riscaldando a b. m. bollente cominciano dopo poco tempo a depositarsi dalla soluzione calda dei bei cristalli splendenti, prismatici, che si riuniscono a ciuffi; tali cristalli, quando si lasci raffreddare il liquido, tendono a sciogliersi nuovamente, li ho quindi raccolti filtrando la soluzione a caldo e lavando con acqua calda. Così ottenuti e lavati, fatti asciugare su carta alla temperatura ordinaria, i cristalli si presentano sotto forma di prismi splendenti, appartenenti al sistema trimetrico. Essi non contengono acido nitrico; la

reazione con la difenilammina in soluzione solforica risulta completamente negativa.

Il sale è solubilissimo nell'acqua fredda, poco solubile nell'acqua calda; è quasi insolubile nell'alcool. Il seleniato di cerio tetraidrato riscaldato a 100° non perde più del 0,2 % di acqua; invece riscaldato a 170°-180° perde tutta l'acqua che contiene e diviene completamente anidro: a 250° comincia a decomorsi, sviluppando prodotti a reazione acida ed assumendo un colorito rossastro; calcinato fortemente a fiamma diretta si trasforma in ossido cerico (CeO₂).

Si ottiene pure il sale tetraidrato riscaldando a 100° per 24 ore gli altri sali maggiormente idratati, che in sèguito descriverò.

Per l'analisi di questo e degli altri sali ho determinato l'acqua riscaldando prima a 100° e poi a 175°-180° sino a costanza di peso. Il cerio ho determinato come CeO₂ per calcinazione; l'acido selenico ho calcolato per differenza.

I seguenti risultati analitici si riferiscono a sale ottenuto in quattro preparazioni diverse.

- I. Gr. 1,3768 di sale polverizzato hanno perduto di peso in 24 ore a 100° gr. 0,0017 e a 180° in 8 ore gr. 0,1245; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,6038 di CeO₂.
- II. Gr. 1,1265 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0013 e a 180° gr. 0,1015; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4942 di CeO₂.
- III. Gr. 1,6553 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0006 e a 180° gr. 0,1516; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,7280 di CeO₂.
- IV. Gr. 1,6587 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0007 e a 180° gr. 0,1496; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,7287 di CeO₂.

Per 100 parti:

	Trovato				Calcolato per Ce ₂ (SeO ₄) ₃ · 4H ₂ O
	I	II	III	IV	
Ce	35,69	35,70	35,80	35,75	35,83
H ₂ O	9,04	9,01	9,15	9,02	9,21
H ₂ O a 100°	0,12	0,11	0,03	0,04	

Quando si mantiene per qualche tempo a 95°-98° oppure si fa bollire una soluzione sia di seleniato di cerio tetraidrato sia di uno qualunque degli altri idrati, si deposita sempre un sale cristallino, in forma di piccoli prismi, che l'analisi dimostra esser pure seleniato di cerio tetraidrato.

Riporto i risultati di alcune analisi di sale ottenuto in diverse preparazioni.

- I. Gr. 1,4508 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0028 e a 180° gr. 0,1360; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,6367 di CeO₂.

II. Gr. 0,7743 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0017 e a 180° gr. 0,0721; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3402 di CeO_2 .

III. Gr. 0,2846 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0007 e a 180° gr. 0,0270; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,1247 di CeO_2 .

Per 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	I	II	III	
Ce	35,71	35,75	35,67	35,83
H_2O	9,37	9,31	9,48	9,21
H_2O a 100°	0,19	0,21	0,24	

Il dott. A. Rosati, al quale ho affidato lo studio cristallografico del seleniato di cerio tetraidrato, mi comunica i seguenti risultati:

I cristalli di $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sono piccoli, incolori, brillanti; hanno forma di prisma esagonale con una dimensione media di 3 mm. d'altezza e di 1 mm. di diametro. Lo studio delle proprietà ottiche a luce parallela li fa ritenere trimetrici, avendosi estinzione retta tanto per le facce parallele alla direzione d'allungamento dei cristalli, quanto per il pinacoide basale. La combinazione è molto semplice:

$$\{110\} , \{010\} , \{001\} \quad (\text{v. fig. 1})$$

e talvolta soltanto:

$$\{110\} , \{001\}$$

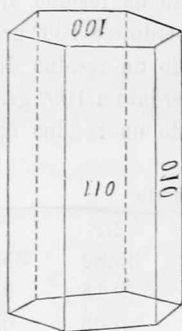


FIG. 1.

Le facce sono quasi sempre fortemente striate e corrose, e perciò male si prestano a misure goniometriche. Tuttavia fu misurato l'angolo $(110) \wedge (1\bar{1}0)$, che risultò di $68^\circ,42$, come media di 22 misure, e l'angolo $(110) \wedge (010) = 55^\circ,54$, media di 9 misure. Dall'angolo del prisma verticale si ricava il rapporto:

$$a : b = 0,6834 : 1$$

Una sezione all'incirca parallela a (100) , osservata al conoscopio, fa vedere

una figura d'interferenza biassica con grande angolo degli assi ottici, il cui piano risulta parallelo a (010). Figure simili, ma più confuse, si osservano anche in sezioni parallele a (001).

Nella speranza che ottenendo in sèguito cristalli migliori possa completarne lo studio, aggiungerò che i cristalli del solfato analogo $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ prodotto per disidratazione del $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, come riferisce il Wyrouboff⁽¹⁾, si presentano in forma di aghi fortemente birifrangenti, con estinzione retta e grande angolo degli assi ottici ».

Seleniato di cerio pentaidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$.

Questo sale si ottiene svaporando su b. m. bollente soluzioni sature o soprassature e fortemente acide di seleniato tetraidrato. A caldo si depositano cristalli prismatici corti e sottilissimi, che si riuniscono a ciuffi, e che tendono a ridisciogliersi quando si raffreddi la soluzione. Li ho raccolti filtrando a caldo la soluzione, lavando con acqua calda e lasciandoli asciugare su carta a temperatura ordinaria. Il sale pentaidrato riscaldato a 100° sino a peso costante, perde una molecola di acqua, e a 180° dopo 6-8 ore diviene anidro e la perdita totale di peso corrisponde a 5 molecole di acqua.

I seguenti risultati analitici si riferiscono a sale ottenuto in varie preparazioni.

- I. Gr. 1,6163 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0293 e a 180° gr. 0,1817; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,6968 di CeO_2 .
- II. Gr. 1,1523 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0232 e a 180° gr. 0,1308; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4948 di CeO_2 .
- III. Gr. 1,2183 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0238 e a 180° gr. 0,1363; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,5228 di CeO_2 .

Per 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$
	I	II	III	
Ce	35,08	34,95	34,92	35,03
H ₂ O	11,24	11,35	11,19	11,26
H ₂ O a 100°	1,81	2,01	1,95	(2,25 per 1H ₂ O)

Seleniato di cerio setteidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 7H_2O$.

Tenendo immerso nel termostato ad acqua, regolato a 80°,5', un tubo contenente 25 cc. di una soluzione di seleniato tetraidrato a circa il 40 %, rimescolata continuamente a mezzo di un agitatore meccanico, quando il liquido ha raggiunto la temperatura del bagno cominciano a separarsi i cristallini di sale setteidrato, e la separazione procede con rapidità. Ho raccolto il pre-

(1) Z. f. Krist. u. Min. 1902, Bd. XXXVII, S. 189.

cipitato rapidamente su filtro alla pompa d'aspirazione e lasciato asciugare su carta alla temperatura ordinaria. Lo stesso sale si ottiene operando a 91°.

Il seleniato di cerio setteidrato si presenta sotto forma di sottilissimi cristalli aghiformi amiantacei, riuniti ad ammassi; alla temperatura di 100° dopo 24 ore subisce una perdita di peso corrispondente a 3 molecole di acqua; riscaldato a 180° diviene anidro dopo 8 ore e la perdita totale di peso corrisponde a 7 molecole di acqua.

I seguenti risultati analitici si riferiscono a sale ottenuto nelle due preparazioni.

- I. Gr. 0,9236 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0577 e a 180° gr. 0,1406; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3791 di CeO_2 .
- II. Gr. 0,6283 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0396 e a 180° gr. 0,0975; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,2571 di CeO_2 .
- III. Gr. 0,8793 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0546 e a 180° gr. 0,1329; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3615 di CeO_2 .

Per 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 7H_2O$
	I	II	III	
Ce	33,41	33,31	33,46	33,52
H ₂ O	15,22	15,51	15,11	15,08
H ₂ O a 100°	6,24	6,30	6,21	(6,46 per 3H ₂ O)

Seleniato di cerio ottoidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

Questo sale si separa sotto forma di polvere cristallina da una soluzione concentrata preparata a freddo di seleniato tetraidrato, quando questa venga mantenuta a temperature tra 60° e 78°. Da una soluzione del sale tetraidrato, concentrata al 40 % circa, mantenuta, nel modo descritto per il sale setteidrato, in termostato regolato a 60°, dopo poco tempo cominciano a separarsi dei cristallini di sale ottoidrato, e la separazione, dopo iniziata, procede con rapidità. Il sale depositatosi dopo 6-7 ore, raccolto rapidamente su filtro alla pompa d'aspirazione e fatto asciugare su carta alla temperatura ordinaria, si presenta in ammassi di aghi finissimi. Lo stesso sale ho ottenuto operando a 60°,8' e a 78°,2'.

Il sale ottoidrato riscaldato a 100° sino a peso costante perde 4 molecole di acqua; riscaldato a 180° per 8 ore perde tutta l'acqua che contiene e la perdita totale di peso corrisponde a 8 molecole di acqua. I seguenti risultati analitici si riferiscono a sale ottenuto nelle tre preparazioni.

- I. Gr. 1,0119 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0784 e a 180° gr. 0,1660; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4083 di CeO_2 .

II. Gr. 0,5029 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0398 e a 180° gr. 0,0826; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,2030 di CeO₂.

III. Gr. 1,1235 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0901 e a 180° gr. 0,1902; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4507 di CeO₂.

Per 100 parti:

	Trovato			Calcolato per Ce ₂ (SeO ₄) ₃ · 8H ₂ O
	I	II	III	
Ce	32,83	32,85	32,65	32,82
H ₂ O	16,40	16,42	16,92	16,85
H ₂ O a 100°	7,74	7,91	8,02	(8,44 per 4H ₂ O)

Seleniato di cerio decaidrato Ce₂(SeO₄)₃ · 10H₂O.

Da una soluzione concentrata preparata a freddo di seleniato di cerio tetraidrato mantenuta a temperature tra 34° e 46°, si separa un sale, che ha la composizione di un seleniato ceroso decaidrato. In una prima preparazione, operando nel modo già detto per il 7 e per l'8 idrato, la temperatura del termostato era di 34°,2', in un'altra di 45°, e in una terza preparazione, di 45°,9'. In tutte e tre le preparazioni il sale raccolto filtrando rapidamente la soluzione alla pompa d'aspirazione, fatto asciugare su carta a temperatura ambiente, era costituito dall'idrato con 10 molecole di acqua. Esso si presenta sotto forma di mammelloncini, che visti al microscopio risultano costituiti da masse di aghi sottilissimi. Il sale scaldato a 100° sino a costanza di peso perde acqua e la perdita di peso corrisponde a 6 molecole di acqua; a 180° dopo 8 ore diviene anidro e la perdita di peso corrisponde complessivamente a 10 molecole di acqua. I seguenti dati analitici si riferiscono a sale ottenuto nelle diverse preparazioni.

I. Gr. 0,9633 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1164 e a 180° gr. 0,1984; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3718 di CeO₂.

II. Gr. 1,0104 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1199 e a 180° gr. 0,2005; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3899 di CeO₂.

III. Gr. 1,1091 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1321 e a 180° gr. 0,2253; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4294 di CeO₂.

Per 100 parti:

	Trovato			Calcolato per Ce ₂ (SeO ₄) ₃ · 10H ₂ O
	I	II	III	
Ce	31,41	31,40	31,50	31,48
H ₂ O	20,59	19,84	20,31	20,24
H ₂ O a 100°	12,08	11,86	11,91	(12,14 per 6H ₂ O)

Seleniato di cerio endecaidrato Ce₂(SeO₄)₃ · 11H₂O.

Questo sale si ottiene da soluzioni sature a freddo di seleniato ceroso tetraidrato rimaste a lungo a temperature tra 12° e 28°; quindi è l'idrato

che sempre si deposita quando si lascino svaporare lentamente a temperatura ordinaria le soluzioni concentrate di seleniato ceroso.

Da 25 cc. di soluzione di seleniato di cerio tetraidrato satura a 0° e mantenuta a temperatura di 12°6', si separano dopo un'ora circa dei cristallini, la cui formazione va aumentando nello spazio di 5-6 ore; questi cristallini raccolti filtrando il liquido alla pompa d'aspirazione, fatti asciugare su carta a temperatura ordinaria, assumono la forma di ammassi mammellonari, che visti al microscopio risultano costituiti da aghi sottilissimi. Il sale così ottenuto ha la composizione di un seleniato ceroso endecaidrato. Operando, con la stessa soluzione, alla temperatura di 26°6' od anche a 28°8', si ottiene il medesimo sale endecaidrato.

Ho ottenuto pure sale endecaidrato per lenta evaporazione a temperatura ordinaria dopo parecchi giorni (o più presto se l'evaporazione era fatta su acido solforico sino a che cominciava a notarsi deposizione di sale) soluzioni sature dei vari idrati con 4, con 5, con 7, con 8, con 10 ed anche con 12 molecole di acqua; in questo caso però il sale endecaidrato si separa sotto forma di globetti, che anche ad occhio nudo si vedono costituiti da cristalli sottilissimi aghiformi.

Il seleniato di cerio endecaidrato riscaldato a 100° sino a peso costante perde acqua e la perdita di peso corrisponde circa a 7 molecole di acqua: come gli altri sali già descritti, riscaldato a 180° diviene anidro e la perdita totale di peso corrisponde a 11 molecole di acqua.

I seguenti dati analitici si riferiscono a sale ottenuto in diverse preparazioni.

- I. Gr. 0,5970 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0785 e a 180° gr. 0,1295; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,2272 di CeO_2 .
- II. Gr. 1,1242 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1532 e a 180° gr. 0,2446; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4284 di CeO_2 .
- III. Gr. 0,8804 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1189 e a 180° gr. 0,1914; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3324 di CeO_2 .
- IV. Gr. 1,0132 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1366 e a 180° gr. 0,2189; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3838 di CeO_2 .

Per 100 parti:

	Trovato				Calcolato per $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 11H_2O$
	I	II	III	IV	
Ce	30,97	31,01	30,72	30,83	30,86
H_2O	21,69	21,76	21,74	21,60	21,82
H_2O a 100°	13,15	13,62	13,50	13,48	(13,88 per $7H_2O$)

Il seleniato ceroso endecaidrato si trasforma nel sale tetraidrato non solamente quando venga riscaldato per 24 ore a 100°, ma pure quando venga

lasciato nel vuoto su acido solforico per qualche tempo, perdendo così pure 7 molecole di acqua; esso perde rapidamente 4 molecole di acqua, trasformandosi in sale 7-idrato, mentre invece la perdita delle altre 3 molecole di acqua procede molto lentamente.

Gr. 1,2212 di $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 11H_2O$ tenuto in essiccatore nel vuoto perdette nei tempi sottindicati le seguenti quantità di acqua:

Tempi (ore)	Perdite di peso
2	0,0458
4	0,0745
18	0,0996
44	0,1066
68	0,1100
92	0,1146
114	0,1221
138	0,1279
169	0,1351
192	0,1401
212	0,1477
239	0,1497
267	0,1574
308	0,1666
334	0,1672

La perdita di peso di gr. 0,0242 corrisponde ad una molecola di acqua, quella di gr. 0,0968 a 4 molecole, quella di gr. 0,1694 a 7 molecole.

Se invece lo stesso sale vien lasciato su acido solforico alla pressione atmosferica, esso perde 4 molecole di acqua, ma mentre la perdita delle prime 3 molecole avviene rapidamente, quella della quarta molecola si effettua con lentezza: si arresta così alla formazione del sale con 7 molecole di acqua, sale, che come ho detto, anche nel vuoto perde molto lentamente le ultime tre molecole di acqua per trasformarsi nel tetraidrato.

Gr. 1,3474 di $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 11H_2O$ tenuto in essiccatore alla pressione atmosferica perdette nei tempi sottoindicati le seguenti quantità di acqua:

Tempi (ore)	Perdite di peso
2	0,0049
4	0,0056
18	0,0222
51	0,0544
75	0,0730
92	0,0858
114	0,1016
138	0,1030
169	0,1047
192	0,1051
212	0,1059
239	0,1065

La perdita di peso di gr. 0,0267 corrisponde ad una molecola di acqua, quella di gr. 0,0801 a 3 molecole, quella di gr. 0,1068 a 4 molecole.

Seleniato di cerio dodecaidrato $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 12H_2O$.

Ho tenuto la soluzione di sale tetraidrato, concentrata a temperatura ambiente (circa 15°), alla temperatura di 0° in bagno di ghiaccio fondente. Agitando continuamente il liquido a mezzo di un agitatore meccanico, ho aggiunto a piccole porzioni per volta seleniato tetraidrato in polvere sino a che più non se ne scioglieva. Continuando ad agitare il liquido e mantenendo la temperatura a 0°, si forma una massa di cristalli minutissimi, che occupa tutto il volume del liquido. Cessando l'agitazione e mantenendo sempre la temperatura a 0°, nello spazio di 4-5 ore la massa dei cristalli si deposita sul fondo del recipiente. Li ho raccolti filtrando il liquido rapidamente alla pompa d'aspirazione e facendo asciugare il sale su carta a temperatura ordinaria; esso allora si presenta con l'aspetto di polvere cristallina, che vista al microscopio risulta costituita da aghi finissimi. Tale polvere cristallina ha la composizione di un seleniato ceroso dodecaidrato. Operando a 11°6' ottenni un sale, la cui composizione lo fa ritenere un seleniato ceroso dodecaidrato.

Questo sale scaldato per 24 ore a 100° perde circa 7 1/2 molecole di acqua, e a 180° dopo 8 ore diviene anidro e la perdita di peso complessiva corrisponde a 12 molecole di acqua.

I seguenti dati analitici si riferiscono a sale ottenuto in due preparazioni diverse.

- I. Gr. 1,5193 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,2238 e a 180° gr. 0,3480; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,5627 di CeO_2 .
 II. Gr. 1,0682 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1580 e a 180° gr. 0,2466; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3964 di CeO_2 .

Per 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $Ce_2(SeO_4)_3 \cdot 12H_2O$
	I	II	
Ce	30,14	30,20	30,26
H ₂ O	22,90	23,09	23,34
H ₂ O a 100°	14,73	14,79	(14,55 per 7 1/2 H ₂ O)

Determinazione di solubilità.

Ho fatto la determinazione di solubilità con il sale tetraidrato e con il sale endecaidrato, operando a temperature diverse da 0° a 100°. Ho eseguito sempre la determinazione mantenendo l'acqua nel termostato regolato alla temperatura, alla quale volevo operare, ed aggiungendo il sale polverizzato mentre il liquido era tenuto in agitazione a mezzo di una pallina

di Wite; di sale ne aggiungevo sempre un eccesso. Continuavo l'agitazione del liquido per circa 6 ore e dopo lo lasciavo in riposo alla stessa temperatura almeno 12 ore, quindi con una pipetta tarata aspiravo un volume di 5 o 10 cc. del liquido limpido, che per maggior garanzia filtravo attraverso un sottile filtro di tela legato alla punta della pipetta. Nella soluzione misurata ho fatto la determinazione dell'ossido di cerio (CeO_2) portando a secco e calcinando; dal peso di ossido ho calcolato come *seleniato ceroso anidro* il sale disciolto.

Il precipitato cristallino, sottostante al liquido limpido, non è più formato da sale tetraidrato od endecaidrato, ma bensì, a seconda della temperatura alla quale vien fatta la determinazione, esso è costituito da sale diversamente idratato, e cioè, operando sia con il sale tetraidrato che con l'endecaidrato, a 0° e a $11^\circ,6'$ il precipitato cristallino è costituito da sale dodecaidrato, a $12^\circ,6'$, a $26^\circ,6'$, a $28^\circ,8'$ da sale endecaidrato, a $34^\circ,2'$, a 45° , a $45^\circ,9'$ da sale decaidrato, a 60° , a $60^\circ,8'$, a $78^\circ,2'$ da sale ottoidrato, a $80^\circ,5'$ e a 91° da sale setteidrato, e a $95^\circ,4'$, a 98° , a 100° da sale tetraidrato.

Nella seguente tabella sono riportate le quantità di sale, riferite a sale anidro, che si sciolgono alle varie temperature.

Temperature	Quantità di sale, calcolate come <i>sale anidro</i> $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3$, che si sciolgono in 100 cc. di acqua.	
	Determinazione eseguita con $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Determinazione eseguita con $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
0°	—	gr. 39,55
$11^\circ,6'$	gr. 37	—
$12^\circ,6'$	—	" 36,9
$26^\circ,6'$	" 33,84	—
$28^\circ,8'$	—	" 33,22
$34^\circ,2'$	" 33,15	—
$45^\circ,6'$	" 32,16	—
$45^\circ,9'$	—	" 31,89
60°	" 13,68	—
$60^\circ,8'$	—	" 13,12
$78^\circ,2'$	" 5,527	—
$80^\circ,5'$	—	" 4,56
91°	" 2,02	—
$95^\circ,4'$	" 1,536	—
98°	—	" 1,785
100°	—	" 2,513

Con questi dati ho tracciato l'annessa curva:

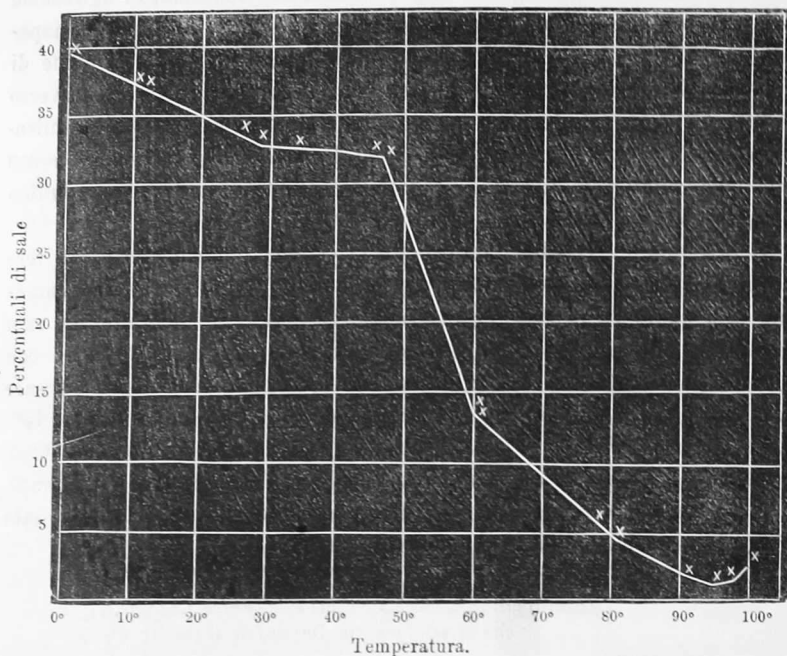


Fig. 2.

La curva, che rappresenta la solubilità riferita a *sale anidro*, subisce diverse variazioni di direzione, corrispondenti con tutta probabilità ai limiti di stabilità dei diversi idrati: ogni tratto di curva è determinato con due punti almeno.

Lo studio completo della solubilità dei diversi idrati e della loro stabilità è presentemente oggetto di altro lavoro.

Mineralogia. — *Appunti di mineralogia sarda. Il giacimento di zeoliti presso Montresta* ⁽¹⁾. Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Il giacimento di zeoliti di Montresta è indubbiamente uno dei più interessanti della Sardegna.

Lovisato ⁽²⁾ nel suo elenco di zeoliti sarde ricorda la cabasite e la stilbite di questa località, Rimatori ⁽³⁾ dà l'analisi di questa cabasite, e

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ Lovisato D., *Notizia sopra una heulandite baritica di Pula con accenno alle zeoliti finora trovate in Sardegna*. Rend. R. Acc. Lincei, Ser. 5^a, VI, 1897, 1^o sem., 260.

⁽³⁾ Rimatori C., *Sulle cabasiti di Sardegna e della granulite di Striegau nella Slesia*. Rend. R. Acc. Lincei, Ser. 5^a, IX, 1900, 2^o sem., 146.