

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Sugli arseniati di Torio*. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Quando Mendeleeff intuì che nei sali cerosi il Cerio era trivalente, e non bivalente come fino allora era stato ritenuto, e, in base al nuovo peso atomico, gli attribuì nel sistema periodico il posto che ora occupa nella prima metà del quarto gruppo tra il Zirconio e il Torio, non si conoscevano che pochissimi composti della forma $Ce X_3$, e quindi i rapporti di analogia che il Cerio ha col Torio e col Zirconio non potevano apparire manifesti.

In seguito la trivalenza del Cerio nei sali cerosi fu confermata anche per via fisico-chimica⁽¹⁾, e lo studio di nuovi composti cerici venne a giustificare la posizione attribuita da Mendeleeff al Cerio nel sistema periodico.

Specie in alcuni sali doppi, l'analogia tra il Cerio e il Torio risulta ora evidente. Ai sali doppi che il cloruro cerico forma con cloridrati di basi organiche⁽²⁾ e a quelli che il nitrato cerico forma coi nitrati alcalini e con nitrati di metalli bivalenti⁽³⁾, corrispondono composti di Torio perfettamente analoghi⁽³⁻⁴⁾.

$(C_6 H_5 N)_2 H_2 Ce Cl_6$	$(C_6 H_5 N)_2 H_2 Th Cl_6$
$(NH_4)_2 Ce (NO_3)_6$	$(NH_4)_2 Th (NO_3)_6$
$K_2 Ce (NO_3)_6$	$K_2 Th (NO_3)_6$
$Rb_2 Ce (NO_3)_6$	$Rb_2 Th (NO_3)_6$
$Cs_2 Ce (NO_3)_6$	$Cs_2 Th (NO_3)_6$
$Mg Ce (NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	$Mg Th (NO_3)_6 \cdot 8H_2O$
$Zn Ce (NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	$Zn Th (NO_3)_6 \cdot 8H_2O$
$Mn Ce (NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	$Mn Th (NO_3)_6 \cdot 8H_2O$
$Ni Ce (NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	$Ni Th (NO_3)_6 \cdot 8H_2O$
$Co Ce (NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	$Co Th (NO_3)_6 \cdot 8H_2O$

Il fluoruro cerico⁽⁵⁾ è solubile in acido fluoridrico come il fluoruro di Zirconio e forma coi fluoruri metallici dei composti che segnano il passaggio fra i fluosali del Zirconio e i fluoruri doppi del Torio. — L'ossalato cerico, composto instabilissimo e non ancora isolato, è solubile nelle soluzioni di ossalato di ammonio come l'ossalato di Torio e nelle soluzioni di acido ossalico come l'ossalato di Zirconio. — Il perossido cerico, tanto per il grado

(1) W. Muthmann, Ber. d. chem. Ges., 31 1829 (1898).

(2) I. Koppel, Z. f. anorg. Ch., 18 305 (1898).

(3) R. J. Meyer e R. Jacobi, Z. f. anorg. Ch., 27 389 (1901).

(4) Rosenheim e Schilling, Ber. d. chem. Ges., 33 977 (1900).

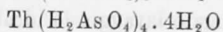
(5) E. Rimbach, H. F. C. Kilian, Liebig's Ann., 368 101 (1909).

di stabilità che per il calore di formazione, sta fra il perossido di Zirconio e il perossido di Torio (¹). — Il tetraiodato di Cerio è, come il tetraiodato di Torio, insolubile in acqua e poco solubile in acido nitrico (²).

Io ho descritto recentemente (³) due composti cristallizzati del Cerio tetravalente: l'arseniato monoacido $Ce(HAsO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e l'arseniato biacido $Ce(H_2AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$. Del Torio non si conosce che un arseniato amorfo ottenuto da Berzelius trattando soluzioni neutre o acide di sali di Torio con acido arsenico. È un precipitato bianco fioccoso di cui non è data la composizione.

Io ho pensato che per l'analogia ch'esiste tra il Cerio tetravalente e il Torio, e per essere il Torio più positivo del Cerio tetravalente, si dovevano poter ottenere degli arseniati di Torio analoghi a quelli cerici.

I risultati delle mie ricerche in proposito confermarono pienamente tale previsione. Dopo ripetuti tentativi sono riuscito a isolare i seguenti composti cristallizzati di Torio:



che rassomigliano agli arseniati cerici non solo per la loro composizione, ma anche per il loro aspetto. L'arseniato monoacido di Torio è una polvere cristallina costituita da cubetti microscopici come l'arseniato cerico monoacido e l'arseniato biacido di Torio si presenta in aghi sottili come l'arseniato cerico biacido.

Questi composti di Torio sono insolubili in acqua: l'arseniato torico biacido (come il corrispondente sale di Cerio) per azione dell'acqua si trasforma nel monoacido perdendo acido arsenico. Essi sono anche insolubili nell'acido arsenico e nell'acido nitrico diluito, quindi l'acido arsenico può precipitare quantitativamente il Torio dalle soluzioni dei suoi sali, mentre, come è noto, non precipita, almeno a freddo e in soluzione acida, gli elementi trivalenti delle terre rare.

In un'altra Nota verranno descritte le esperienze, che sto ultimando, sull'impiego dell'acido arsenico nell'estrazione e nella purificazione del Torio.

PARTE SPERIMENTALE.

Arseniato monoacido di Torio: $Th(HAsO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

A una soluzione di nitrato di Torio contenente circa 2 gr. di ThO_2 % e scaldata quasi all'ebollizione viene aggiunta una soluzione al 40 % di

(¹) K. Pissarjewsky, Z. f. anorg. Ch., 25 378 (1900).

(²) G. A. Barbieri, Rend. Acc. Lincei, 1907, I, pag. 644.

(³) G. A. Barbieri e F. Calzolari, Ber. d. ch. Ges., 43 2214 (1910).

acido arsenico nel rapporto di quattro molecole di acido arsenico per un atomo di Torio. Si forma più o meno rapidamente un precipitato polveroso cristallino molto pesante che si deposita tosto in fondo al recipiente. A freddo il precipitato può ottenersi dapprima amorfo, ma diventa poi cristallino. Si facilita tale trasformazione scaldando e aggiungendo qualche goccia di acido nitrico.

Se si fa agire l'acido arsenico in difetto sopra la soluzione di un sale di Torio, si ottiene un precipitato amorfo di composizione variabile che è una miscela di sali basici.

Se la reazione tra nitrato di Torio e acido arsenico si fa avvenire nel rapporto su indicato ma a freddo e impiegando soluzioni molto diluite, può avvenire che non si formi alcun precipitato. Il liquido limpido dopo un tempo più o meno lungo si rapprende in una gelatina trasparente che molto lentamente si trasforma in una polvere cristallina di composizione identica a quella ottenuta a caldo e con soluzioni più concentrate.

Il prodotto cristallino ottenuto a caldo venne filtrato alla pompa e lavato rapidamente. Un prolungato lavaggio lo idrolizza. Venne seccato all'aria fra carta da filtro. All'aria secca perde un po' dell'acqua di cristallizzazione.

L'Arsenico venne dosato in questo arseniato e nel seguente come pentasolfuro di Arsenico secondo il metodo Bunsen-Neher ⁽¹⁾.

Il Torio venne precipitato con ammoniaca nel filtrato dal solfuro e pesato dopo calcinazione come ThO_2 .

Gr. 1,2740 di sostanza diedero gr. 0,6468 di As_2S_5 e gr. 0,5408 di ThO_2 .
Gr. 0,9872 di sostanza diedero gr. 0,5111 di As_2S_5 e gr. 0,4223 di ThO_2 .

Calcolato per $\text{Th}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Trovato
As_2O_5	37,06	37,62-37,39
ThO_2	42,61	42,45-42,78

Arseniato biacido di Torio: $\text{Th}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Se ad una soluzione di nitrato di Torio contenente gr. 5 di ThO_2 % si aggiunge a freddo una soluzione al 50 % di acido arsenico nel rapporto di otto molecole di acido arsenico per un atomo di Torio, non si ha dapprima alcun precipitato. Dopo un tempo più o meno lungo si formano alla superficie del liquido dei cristallini aghiformi lucenti, poi rapidamente tutto il liquido si riempie di finissimi aghi che, separati per filtrazione alla pompa, costituiscono una massa bianca e voluminosa che ricorda un po' la bambagia. Questi cristalli non possono venir lavati accuratamente. L'acqua li decompone trasformandoli in polvere cristallina densa che non è che arseniato mo-

⁽¹⁾ Treadwell, *Trattato di Ch. anal.* Traduzione Miolati, vol. II, 155.

noacido. Esaminando al microscopio l'arseniato biacido dopo il lavaggio, si scorgono, in mezzo a cristalli aghiformi, dei cristallini cubici.

Gr. 0,7892 di sostanza diedero gr. 0,5671 di As_2S_5 e gr. 0,2379 di ThO_2 .
Gr. 0,5988 di sostanza diedero gr. 0,4235 di As_2S_5 e gr. 0,1828 di ThO_2 .

Calcolato per $\text{Th}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Trovato
As_2O_5	52,96	53,24-52,40
ThO_2	30,44	30,15-30,52

Questo lavoro venne eseguito, quasi completamente, nell'Istituto di Chimica inorganica del Regio Politecnico di Monaco di Baviera nel semestre estivo del 1908. Compio il gradito dovere di ringraziare l'illustre professore dott. W. Muthmann, direttore di quell'Istituto, per la cortese ospitalità concessami.

Chimica. — *Azione del cloruro di solforile sul dimetilpirrolo simmetrico* (¹). Nota di U. COLACICCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'azione del cloruro di solforile sul pirrolo è stata largamente studiata da G. Mazzara (²) nei suoi numerosi lavori che hanno portato un contributo non indifferente, non solo alla conoscenza di quei cloroderivati che erano di difficile ottenimento con altri agenti cloruranti, ma anche a quella più importante dei mono- e dicloropirroli fin allora sconosciuti. Egli potè ottenere, infatti, operando in soluzione eterea ben secca dei mono e dicloropirroli, che sono bensì molto instabili e si decompongono con esplosione, ma si possono identificare nella soluzione eterea, in cui sono formati, aggiungendovi bromo che finisce di sostituire gli idrogeni metinici ancora liberi e dà clorotribromo e diclorodibromo pirroli.

Ma l'azione del cloruro di solforile non era stata estesa ai pirroli sostituiti. Era chiaro che quivi la reazione doveva presentare un andamento più complesso, e mostrare un punto interessante della chimica del nucleo pirrolico; perciò per incarico del prof. Plancher mi sono occupato, per cominciare, del comportamento del dimetilpirrolo simmetrico, giacchè l'asimmetrico solitamente si resinifica con più facilità.

Coll'azione lenta e graduale del cloruro di solforile che agisce come una miscela di cloro libero e di anidride solforosa, dovevansi formare dimetilmonocloro e dimetildicloropirrolo, analogamente ai cloroderivati ottenuti precedentemente da Mazzara, ma restava altresì possibile l'attacco dei gruppi

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

(²) Mazzara, Gazz. chim., vol. 32, 34, 35.