

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Meccanica. — *Sul moto traslatorio d'un solido di rivoluzione in un liquido viscoso.* Nota di E. ZONDADARI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Prodotti di addizione idrati di bicromati metallici* ⁽¹⁾. (*Forme d'idratazione labili fissate mediante una base organica*). Nota III di G. A. BARBIERI e F. LANZONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

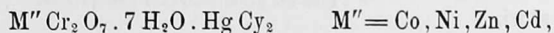
Le difficoltà che s'incontrano quando si cerca d'isolare allo stato cristallino i bicromati dei metalli pesanti dalle loro soluzioni dipendono dalla loro estrema solubilità, dalla loro tendenza a scomporsi in anidride cromica e cromato neutro e dalle reazioni secondarie che avvengono tra l'acido cromico e l'atomo metallico quando quest'ultimo abbia varie forme di combinazione come il manganese e il cobalto. In causa di tali difficoltà si trovano descritti pochi bicromati metallici malgrado le numerose ricerche fatte su questo argomento.

Fra i bicromati metallici idrati ricorderemo il bicromato di Zinco che cristallizza con tre molecole di acqua e quello di Nickel con una molecola e mezza di acqua.

Non si conoscono allo stato libero i bicromati di Magnesio, Manganese, Cobalto.

N. Parravano e A. Pasta ⁽²⁾ hanno potuto fissare i bicromati normali di vari metalli bivalenti (Cu, Ni, Co, Cd, Zn, Mn) sotto forma di prodotti di addizione con basi organiche (piridina, anilina, etilendiammina). Questi composti contengono le molecole delle basi organiche legate direttamente all'atomo metallico e sono anidri a eccezione del bicromato di zinco-anilina che contiene una molecola di acqua.

G. Krüss e O. Unger ⁽³⁾ trattando le soluzioni di vari bicromati metallici con cianuro di mercurio avevano invece ottenuto una serie di composti idrati e ben cristallizzati corrispondenti alla formula



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica della L. Università di Ferrara.

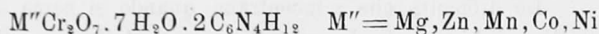
⁽²⁾ Gazz. Chimica, 37, II, 252 (1907).

⁽³⁾ Z. f. anorg. Ch. 8, 452 (1895).

nei quali, secondo l'ipotesi di Kurnakow (¹) sulla costituzione dei sali doppi formati da sali idrati col cianuro mercurico, quest'ultimo agisce come fissatore di una forma d'idratazione esistente in soluzione ma incapace di esistere libera allo stato solido.

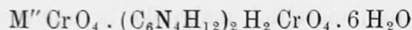
È stato dimostrato da uno di noi in due Note precedenti con Calzolari (²), che l'esametilentetrammina può esercitare su molti sali metallici (cloruri, bromuri, ioduri, solfocianuri, nitrati, perclorati di Magnesio, Manganese, Cobalto, Nickel) un'azione analoga a quella del cianuro di mercurio. Nei composti con l'esametilentetrammina detti sali metallici posseggono un grado d'idratazione superiore a quello che possono raggiungere negli idrati liberi. Per confermare l'analogia d'azione tra cianuro di mercurio ed esametilentetrammina abbiamo fatto reagire questa base sopra le soluzioni dei bicromati di Magnesio, Zinco, Manganese, Cobalto, Nickel.

Abbiamo così ottenuto una serie di composti cristallizzati del tipo



la cui analogia coi composti formati dal cianuro di mercurio non potrebbe, come si vede, essere maggiore.

Che i composti da noi ottenuti siano bicromati e non cromati doppi del tipo



è provato dal colore aranciato dei composti di Magnesio Zinco e Manganese. Inoltre non si conosce un cromato neutro di esametilentetrammina. L'acido cromico con questa base forma soltanto dei policromati insolubili.

PARTE SPERIMENTALE.

I composti di bicromati di Magnesio, Zinco, Manganese, Cobalto e Nickel coll'esametilentetrammina si ottengono molto facilmente facendo agire la base in soluzione concentrata sulla soluzione concentrata di un acetato o solfato dei suddetti metalli e di bicromato potassico. Sono per lo più cristallizzati in squamette lucenti ma se si formano lentamente possono anche presentarsi in prismi.

Non si conservano a lungo. Anche all'oscuro l'esametilentetrammina riduce lentamente l'acido cromico. Alla luce diretta e intensa la riduzione è molto rapida: in pochi minuti i sali da rossi diventano superficialmente verde scuri.

Per calcinazione i composti di Zinco e di Magnesio forniscono le miscele $ZnO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot Cr_2O_3$: quello di Manganese una miscela di Cr_2O_3 e

(¹) Z. f. anorg. Ch. 17, 231 (1898).

(²) Questi Rendiconti, vol. XIX, 584 (1910); vol. XX, gennaio 1911.

Mn_3O_4 , quello di Cobalto una miscela di Cr_2O_3 e Co_3O_4 . Anche la miscela che si ottiene calcinando il composto di Nickel contiene un po' di ossigeno attivo.

L'acido cromatico venne dosato come cromato di Bario in soluzione debolmente acetica.

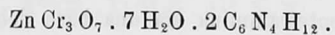
Bicromato di Magnesio idrato — esametilentetrammina



Polvere cristallina aranciata: si ottiene anche in squamette lucenti e in prismi.

	Calcolato %	Trovato %
CrO_3	30,95	30,79
$MgO + Cr_2O_3$	29,71	29,59
N	17,33	17,01

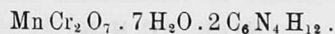
Bicromato di Zinco idrato — esametilentetrammina



Cristalli aranciati somiglianti a quelli del composto precedente.

	Calcolato %	Trovato %
CrO_3	29,11	28,85
$ZnO \cdot Cr_2O_3$	33,96	33,92
N	16,29	16,34

Bicromato di Manganese idrato — esametilentetrammina



Cristalli aghiformi rosso aranciati. Il manganese venne dosato precipitandolo con ammoniaca e acqua ossigenata come biossido idrato.

	Calcolato %	Trovato %
Mn	8,11	8,50
$Mn_3O_4 \cdot 3Cr_2O_3$	33,72	33,56

Bicromato di Nickel idrato — esametilentetrammina



Squamette lucenti rosso-verdastre.

	Calcolato %	Trovato %
$NiO \cdot Cr_2O_3$	33,31	33,62
N	16,45	16,63

Bicromato di Cobalto idrato — esametilentetrammina



Squamette rosso-brune lucenti.

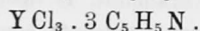
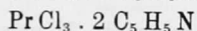
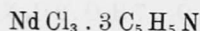
	Calcolato %	Trovato %
N	16,44	16,52
$\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3 \text{Cr}_2\text{O}_3$	34,11	34,00

Chimica. — *Composti di sali delle terre rare con l'esametilentetrammina* ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI e F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Dopo di avere sperimentato l'azione dell'esametilentetrammina sopra i sali di Magnesio, Manganese, Cobalto, Nickel, Zinco e Ferro bivalente abbiamo pensato di estenderla a sali di elementi trivalenti.

Benchè l'esametilentetrammina sia una base debole tuttavia precipita, più o meno rapidamente, dalle soluzioni acquose dei loro sali il Ferro trivalente, l'Alluminio e il Cromo in forma di idrati o di sali basici. Abbiamo, quindi dovuto ricorrere a sali di elementi trivalenti più positivi e precisamente ai sali degli elementi delle *terre rare*.

Finora i soli composti formati da sali di elementi trivalenti delle terre rare con basi organiche, sono quelli ottenuti da C. Matignon ⁽²⁾ sciogliendo a caldo i cloruri anidri di Neodimio, Praseodimio e Yttrio in piridina e poi lasciando raffreddare le soluzioni. Essi hanno le formule:



Era da prevedere che i sali delle terre rare avrebbero formato dei composti anche con l'esametilentetrammina giacchè essi ne formano col cianuro di mercurio. Nelle Note precedenti noi abbiamo messo in rilievo l'analogia di comportamento che esiste tra l'esametilentetrammina e il cianuro di mercurio nell'azione fissatrice sulla forma d'idratazione dei sali metallici.

I composti formati da sali delle terre rare col cianuro di mercurio ⁽³⁾ hanno tutti un grado d'idratazione superiore a quello dei rispettivi sali idrati

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica della L. Università di Ferrara.

⁽²⁾ Ann. Chim. Phys. [8], 8, 243, 433 (1906).

⁽³⁾ S. Iolin, Bull. Soc. Chim., XXI, 534; Athén, Id., XXVII, 365; P. T. Clève, Id., XXI, 198.