

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

questo sale a mantenersi in stato instabile nella forma stabile a temperatura più elevata.

4°) Il wolframato potassico è pure trimorfo con punto di trasformazione circa a 600° e un secondo punto di trasformazione che si osserva solo nel riscaldamento a 370°-374°: per la trasformazione inversa accade quanto fu osservato per il molibdato.

Queste ricerche confermano pienamente i risultati ottenuti nelle mie precedenti ricerche compiute con il metodo adottato generalmente in questo genere di studi vale a dire raffreddando le masse fuse. Qualche diversità nei valori assoluti delle temperature di trasformazione che si verificano soprattutto là dove si tratta di fenomeni che avvengono con piccole variazioni termiche non hanno alcun significato e non infirmano affatto i risultati sull'andamento generale dei sistemi studiati.

Le ricerche di van Klooster mostrano in qualche caso la bontà del metodo di riscaldamento, così ad esempio per la determinazione dei punti di trasformazione del wolframato potassico: in qualche caso però anche questo metodo non sembra sufficiente, come ad esempio nella determinazione dei punti di trasformazione del wolframato di sodio per il quale io credo si tratti di una doppia trasformazione come risulta nel raffreddamento della massa, anziché di un'unica trasformazione come risulta dal riscaldamento.

Ad ogni modo queste diversità non riguardano quei risultati che per i sistemi da me studiati furono in ogni caso ottenuti con il metodo comunemente seguito del raffreddamento delle masse fuse.

Chimica. — *Sul posto del cerio nel sistema periodico, e sui molibdati complessi del cerio tetravalente* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Recentemente sono state studiate, mediante l'analisi termica, alcune leghe di cerio. Nelle leghe cerio-stagno il Vogel (2) ha riconosciuto l'esistenza dei composti Ce_2Sn , C_2Sn_3 , $CeSn_2$.

In base a questi risultati il Tamman (3) e il Vogel concludono che il cerio non può far parte, nel sistema periodico, dello stesso gruppo dello stagno, perchè è stato constatato che gli elementi di uno stesso gruppo, esclusi i primi termini, non danno composti fra loro.

Il posto che il cerio occupa nel quarto gruppo del sistema periodico venne ad esso assegnato dal Mendeleeff ammettendo il cerio trivalente nei

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Ferrara.

(2) Z. anorg. Chem., 72 (1911), 319.

(3) Z. f. Elektrochemie, 17 (1911), 641.

sali cerosi e quindi tetravalente nei sali cerici. Tutte le ricerche successive hanno confermato, non solo la trivalenza ⁽¹⁾ del cerio nei sali cerosi, ma anche il posto assegnato al cerio tra il zirconio e il torio, giacchè vennero ottenuti parecchi sali del cerio tetravalente ⁽²⁾ analoghi ai corrispondenti sali di torio.

La conclusione alla quale giungono Tamman e Vogel viene dunque a contrastare con quanto si riteneva come acquisito e dimostrato intorno alla sistematica del cerio.

Data l'importanza dell'argomento, mi par lecita la domanda se la regolarità affermata dal Tamman, e riguardante l'incapacità degli elementi omologhi a combinarsi fra loro, presenti tale validità di legge naturale che, dinanzi alle deduzioni basate su di essa, debba cedere ogni altra considerazione chimica.

Nella forma nella quale è stata dapprima esposta ⁽³⁾, la regolarità su detta riguarda soltanto gli elementi susseguentisi nei gruppi naturali presi in senso stretto. Con questa denominazione il Tamman intende i sottogruppi del sistema periodico, fatta astrazione dal primo termine, cioè dai termini appartenenti ai piccoli periodi.

Ad esempio, rame argento oro costituirebbero un gruppo naturale in senso stretto; e in esso si verifica la regolarità su ricordata, giacchè il rame non dà composti con l'argento, e l'argento non dà composti con l'oro. Altrettanto si potrebbe ripetere per il gruppo zinco cadmio mercurio.

È evidente che la regolarità affermata dal Tamman non è applicabile, nella sua forma originaria, al caso cerio-stagno, perchè questi elementi, non solo non si susseguono, ma fanno parte di sottogruppi diversi.

Il Tamman, nella prima Nota ⁽⁴⁾ sull'argomento, s'era già proposta la questione se la detta regolarità potesse venir estesa, oltre che agli elementi susseguentisi, anche a tutti gli elementi di un gruppo naturale, preso sempre in senso stretto; e aveva lasciato insoluta la questione, causa la mancanza di dati sperimentali.

Nella seconda Nota ⁽⁵⁾ non accennò più alla condizione che gli elementi debbano immediatamente succedersi; e infine, nella discussione seguita al rapporto di R. I. Meyer ⁽⁶⁾ intorno alle attuali conoscenze sulle terre rare, presentato al congresso del 1911 della Bunsen Gesellschaft, il Tamman ritenne di poter applicare la sua regolarità alle leghe cerio-stagno, considerando quindi come gruppo naturale in senso stretto Ti, Zr, Th, Ge, Sn, Pb.

⁽¹⁾ W. Muthmann, Ber., 31 (1898), 1829.

⁽²⁾ I. Koppel, Z. anorg. Chem., 18 (1898), 305; R. J. Meyer e R. Jacobi, Z. anorg. Ch., 27 (1901), 389. G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, 1907, I, 644; 1910, II, 642; Ber., 43 (1910), 2214.

⁽³⁾ Z. anorg. Chem., 49 (1906), 115.

⁽⁴⁾ Ibidem.

⁽⁵⁾ Z. f. anorg. Ch., 55 (1907), 294.

⁽⁶⁾ Zeitschr. f. Elektrochem., 17 (1911), 633.

Se la regolarità del Tamman, limitata alle coppie di elementi vicini di un sottogruppo, soffre già un'eccezione, giacchè il bromo si combina con lo iodio, essa ne presenta molte altre qualora venga estesa a tutti gli elementi di ciascun gruppo del sistema periodico, anche facendo astrazione dai termini appartenenti ai piccoli periodi.

Giova ricordare che al settimo gruppo, oltre al bromo e allo iodio, appartiene il manganese; che il selenio dà composti col cromo, col molibdeno, col wolframio e con l'uranio; che il cesio si combina con l'oro, e il mercurio col bario (1).

A me sembra che la regolarità affermata dal Tamman, o non è applicabile al caso cerio-stagno, o questo caso costituisce per essa un'eccezione di più.

Dopo le leghe cerio-stagno, il Vogel ha studiato le leghe cerio-alluminio (2). Il cerio si combina anche con l'alluminio, formando i seguenti composti: Ce_3Al , $CeAl$, $CeAl_2$, $CeAl_4$. Il Vogel conclude, da ciò, che il cerio « ist offenbar kein dem Aluminium nahestehender Element »; e siccome il lantanio dà anch'esso un composto con l'alluminio (3), il Vogel vorrebbe togliere il lantanio dal posto che occupa nel terzo gruppo.

Qui mi pare opportuno di notare che l'alluminio fa parte di un piccolo periodo, e quindi, secondo Tamman, dovrebbe venir escluso dai gruppi naturali presi in senso stretto; che se poi si vogliono prendere in considerazione anche gli elementi metallici dei piccoli periodi, siccome lo zinco e il cadmio danno composti col magnesio, si dovrebbe a maggior ragione togliere lo zinco e il cadmio dal secondo gruppo!

L'analisi termica delle leghe metalliche ha reso e renderà inestimabili servigi alla chimica inorganica in un campo finora quasi inaccessibile; ma io dubito ch'essa possa portare un grande contributo alla sistematica degli elementi: e ciò contrariamente all'opinione del Tamman (4) — secondo il quale, nei composti metallici delle leghe, l'individualità degli elementi si manifesterebbe con evidenza maggiore che non nei sali — e del Vogel (5) che, a risolvere la questione del posto del cerio nel sistema periodico, ritiene d'importanza decisiva lo studio delle leghe del cerio e degli altri elementi delle terre rare.

È certo che l'individualità di un metallo, cioè l'insieme dei caratteri ch'esso presenta allo stato libero, ha grande influenza sulla natura dei composti che forma nelle sue leghe: ossia la sua individualità non scompare totalmente in tali composti, mentre scompare totalmente nei sali. Ma dal

(1) W. Guertler, *ibidem*, pag. 641.

(2) *Z. f. anorg. Ch.*, 75 (1912), 41.

(3) Muthmann, *Beck. Lieb. Ann.*, 331, 46 (1904).

(4) *Z. anorg. Chem.*, 55, 290 (1907).

(5) *Idem*, 72, 328 (1911).

dal punto di vista della sistematica, non è tanto l'individualità dell'elemento allo stato libero che c'interessa, quanto l'individualità chimica dell'elemento nei suoi composti.

Scrivendo il Piccini (1): « Quando parliamo di classificazione degli elementi e discutiamo sul posto che si deve assegnare al fosforo e al carbonio, la questione non si aggira sul fosforo bianco o rosso, sul diamante o sulla grafite, ma sibbene su quello che rispettivamente hanno di comune questi corpi semplici, cioè sugli elementi fosforo e carbonio. »

Il sistema periodico è una classificazione di elementi, non di corpi semplici. Ogni elemento vi occupa un posto corrispondente alla sua individualità chimica e, nel caso in cui l'elemento abbia più forme di combinazione (e, quindi, più individualità chimiche), il suo posto corrisponde all'individualità che manifesta nella forma-limite.

Si può parlare di forma-limite, o anche, semplicemente, di forma di combinazione, a proposito dei composti esistenti nelle leghe? Il Tamman (2) stesso ritiene fortuita la corrispondenza che talvolta si nota tra le formule dei composti metallici di certi elementi e le formule dei composti salini degli elementi stessi. Il campo dei composti metallici è ancora molto oscuro: trarne delle conseguenze per la sistematica degli elementi, mi sembra, almeno, prematuro.

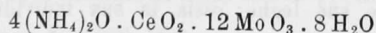
Il posto del cerio nel sistema periodico non potrà, almeno per ora, venir confermato o combattuto se non in base allo studio dei composti che il cerio può dare nella sua forma-limite.

Le ricerche descritte in questa Nota si riferiscono appunto ai nuovi composti del cerio tetravalente.

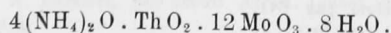
In una Nota (3) precedente, io ho descritto alcuni molibdati complessi di torio analoghi ai silico-molibdati di Parmentier e ai titani- e ai zirconimolibdati di Péchard. L'esistenza dei torimolibdati sta in accordo col posto che il torio occupa nel quarto gruppo del sistema periodico.

Se il cerio fa parte dello stesso gruppo e precisamente occupa il posto ch'è fra lo zirconio e il torio, è logico di prevedere che, nella sua forma-limite, esso deve dare molibdati complessi analoghi a quelli degli elementi omologhi.

L'esperienza ha confermato pienamente tale previsione. Io ho potuto ottenere il composto



che corrisponde perfettamente al torimolibdato neutro di ammonio:

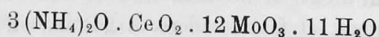


(1) Appendice al trattato di Chimica inorganica di von Richter, 1885, pag. 406.

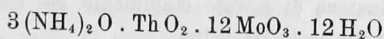
(2) Z. anorg. Chem., 55, 290 (1907).

(3) G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, XXII, 1° (1913), 781.

Il composto di cerio, come quello di torio, è cristallizzato in prismi, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi diluiti. Dalle sue soluzioni acide, per aggiunta di un sale di ammonio, precipita il composto

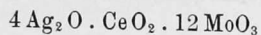


che soltanto per una molecola d'acqua di cristallizzazione differisce dal composto

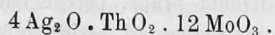


che si ottiene dal torimolibdato neutro nelle stesse condizioni.

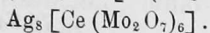
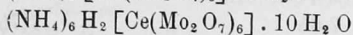
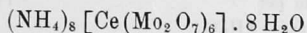
Che l'acido cerimolibdico sia ottobasico, come l'acido torimolibdico, e che quindi il sale con sei molecole di ammoniaca sia un sale biacido, è provato dall'esistenza del sale di argento



che si può preparare tanto dal cerimolibdato neutro quanto dal cerimolibdato acido per trattamento con nitrato di argento, e che corrisponde al torimolibdato di argento

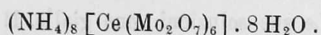


Data la stretta analogia ch'esiste tra i tori- e i cerimolibdati, è naturale di attribuire a questi ultimi la costituzione che abbiamo attribuita ai primi in base alla teoria sugli acidi complessi, di A. Miolati. È da ammettere che attorno all'atomo di cerio siano coordinati sei gruppi Mo_2O_7 bivalenti; e le formule dei cerimolibdati vanno quindi scritte nel modo seguente:



PARTE SPERIMENTALE.

Cerimolibdato neutro di ammonio.



Se ad una soluzione concentrata di molibdato di ammonio si aggiunge a freddo la soluzione diluita di un sale cerico, si ha dapprima un precipitato amorfo biancastro; poi, riscaldando fino all'ebullizione, il precipitato si ridiscioglie a poco a poco, e il liquido diventa giallo-citrino. Continuando il riscaldamento, dal liquido giallo limpido si separa una polvere gialla cristallina costituita da bei prismi microscopici trasparenti. Infine, lasciando raffreddare, si deposita una nuova porzione della polvere cristallina; il liquido diventa quasi incolore, e più non contiene se non traccia di cerio.

La polvere gialla così ottenuta è il cerimolibdato neutro d'ammonio. Per averlo direttamente allo stato cristallino, ho trovato opportuno di procedere nel modo seguente:

Nella soluzione di 30 gr. di molibdato di ammonio in 100 cc. di acqua, mantenuta all'ebullizione, si fanno cadere, a goccia a goccia, 50 cc. di una soluzione al 5 % di nitrato cerico ammonico. Si forma tosto un abbondante precipitato giallo-cristallino che viene separato per filtrazione alla pompa, lavato prima con soluzione di nitrato d'ammonio, poi con alcool metilico, e infine seccato all'aria su carta da filtro.

In questo composto, l'azoto venne dosato come ammoniaca per via acidimetrica, previa distillazione con soda caustica; il molibdeno venne separato come solfuro con H_2S dalla soluzione solforica, e poi trasformato in anidride molibdica; il cerio, dopo eliminato il molibdeno come solfuro, venne precipitato con ammoniaca e acqua ossigenata allo stato di perossido idrato, e pesato come CeO_2 .

Si determinò la perdita di peso alla calcinazione scaldando una quantità nota del prodotto in un crogiuolo di platino contenuto in un altro crogiuolo pure di platino, il cui fondo veniva portato al rosso incipiente. Durante il riscaldamento il prodotto diventa bruno, perchè l'ammoniaca che si svolge riduce un po' di anidride molibdica ad ossidi inferiori di molibdeno; ma questi poi si riossidano all'aria, e si finisce coll'ottenere una polvere di color giallo-camoscio, nella quale il cerio è contenuto tutto allo stato ceroso. Durante la calcinazione si ha quindi eliminazione di acqua, di ammoniaca e di ossigeno.

Si ebbero all'analisi i seguenti risultati:

	Calcolato per $(NH_4)_2Ce(Mo_2O_7)_6 \cdot 8H_2O$	Trovato
CeO_2	7,65	7,75 - 7,87
MoO_3	76,71	76,94 - 76,30
N	4,97	4,84 - 4,92 - 4,89
Perdita di peso alla calcinazione	16,0	16,44 - 16,22 - 15,9

Il cerimolibdato neutro di ammonio è insolubile in acqua; è solubile negli acidi minerali diluiti. Le sue soluzioni sono gialle. Il complesso che il cerio tetravalente forma con l'acido molibdico [a differenza di quello che coll'acido molibdico forma il cerio trivalente (*)] è molto stabile anche in soluzione: e infatti nei cerimolibdati il cerio non presenta parecchie delle sue reazioni più caratteristiche.

L'acqua ossigenata che, com'è noto, riduce istantaneamente il nitrato e il solfato cerico, aggiunta a una soluzione di cerimolibdato in acido sol-

(*) G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, XVII, 1° (1908), 540.

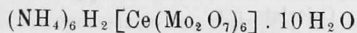
forico diluito, non esercita alcuna azione. Adoperando una quantità nota di acqua ossigenata, e rititolandola poi con permanganato, si trova ch'essa è rimasta inalterata in presenza del sale cerico.

L'acido ossalico non produce alcun precipitato in una soluzione di cerimolibdato; anzi il cerimolibdato stesso si scioglie facilmente in una soluzione di acido ossalico, con colorazione gialla. Soltanto dopo prolungata ebullizione, una parte del cerio precipita da tale soluzione, allo stato di ossalato ceroso. Questi fatti provano che, anche nelle soluzioni del cerimolibdato negli acidi diluiti, il cerio fa parte di uno jone complesso cerimolibdico.

Le reazioni di precipitazione con sali alcalini e alcalino-terrosi con sali di metalli pesanti e di basi organiche, che vennero descritte come caratteristiche dei torimolibdati, valgono anche per il cerimolibdato di ammonio: colla sola differenza che i precipitati che si ottengono sono gialli.

Il cerimolibdato acido di anilina, appena ottenuto, è giallo; poi, alla luce, diventa verde.

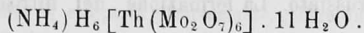
Cerimolibdato acido di ammonio.



Gr. 5 di cerimolibdato neutro vengono sciolti a freddo in circa 300 cc. di una soluzione di acido solforico al 2%; poi il liquido giallo, così ottenuto, si versa in un egual volume di soluzione satura di nitrato d'ammonio. Si forma subito un abbondante precipitato giallo-chiaro cristallino, che viene separato per filtrazione alla pompa, lavato prima con soluzione di nitrato ammonico, poi con alcool metilico e infine seccato tra carta. L'analisi di questo prodotto venne eseguita come fu detto per il composto precedente, e diede i seguenti risultati:

	Calcolato per (NH ₄) ₆ H ₂ [Ce(Mo ₂ O ₇) ₆] · 10 H ₂ O	Trovato
Ce O ₂	7,65	7,80
Mo O ₃	76,65	77,13
N	3,73	3,87
Perdita di peso alla calcinazione	16,07	16,22

Al composto corrispondente di torio venne da me ⁽¹⁾ attribuita la formula

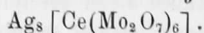


È probabile ch'esso abbia in realtà la stessa idratazione del composto cerico. Il prodotto analizzato era forse un po' umido.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti (1913), 1°, 785.

Il cerimolibdato acido di ammonio è insolubile in acqua; è solubile negli acidi diluiti; presenta in soluzione le stesse reazioni del sale neutro.

Cerimolibdato di argento.



Se ad una soluzione di cerimolibdato neutro (o di cerimolibdato acido) in acido nitrico diluito si aggiunge nitrato di argento in eccesso, si ha un precipitato giallo-aranciato amorfo che contiene argento, cerio e anidride molibdica. Titolando l'argento rimasto in soluzione, si trova che per ogni atomo di cerio sono stati precipitati otto atomi di argento.

Per ottenere il cerimolibdato di argento cristallizzato, si fa digerire a freddo il cerimolibdato di ammonio neutro (o anche quello acido) in una soluzione al 10 % di nitrato di argento. Dopo circa ventiquattro ore, tutto l'ammonio del cerimolibdato è stato sostituito dall'argento. L'analisi venne eseguita sul prodotto seccato a 120° fino a peso costante.

	Calcolato per $\text{Ag}_3 \text{Ce}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$	Trovato
Ag	30,52	30,36
Ce O ₂	6,09	6,23
Mo O ₃	61,13	61,20

Chimica. — *Sulla reazione del nitroprussiato con alcuni chetoni* ⁽¹⁾. Nota II di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio A. ANGELI.

In una Nota precedente ⁽²⁾ mi occupai della reazione cromatica che diversi chetoni manifestano col nitroprussiato, in presenza di alcali. Le ricerche comunicate in quella Nota dimostrarono principalmente che i sali complessi colorati che si generano dal nitroprussiato e dai chetoni si scindono facilmente fornendo l'isonitrosochetone che deriva dal chetone impiegato.

Era già noto, per le ricerche sistematiche di Denigés ⁽³⁾ e di Belà von Bittò ⁽⁴⁾, che soltanto i chetoni contenenti aggruppamenti — CHn — CO —, aventi cioè idrogeno mobile congiunto a carbonio, potevano dare la reazione cromatica del nitroprussiato. La formazione del nitrosochetone dimostrava

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto Tecnico superiore di Milano.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, XXII (1913), I, 376.

⁽³⁾ Denigés, Bull., 15 (3), 1058.

⁽⁴⁾ Belà r. Bittò, Annalen, 267, 372.