

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1916

tende che il vuoto, che faceva colla sua pompa, fosse più perfetto del vuoto torricelliano, ecc.

Il merito del Guericke rimane soltanto quello, piuttosto meccanico, di aver costruito una prima macchina pneumatica. Questa macchina però, subito perfezionata dal Boyle, fu da questi adoperata con assai maggior sagacia ed intento scientifico. Nei suoi tentativi di spiegazione dei fenomeni, anche il Guericke parla dell'*elatore* dell'aria, la parola introdotta dal Pecquet e largamente usata dal Boyle: il che dimostra, come del resto egli afferma, che l'opera sua fu pensata e scritta nel 1663, sebbene sia stata pubblicata soltanto nel 1672.

Matematica. — *Sulla definizione di coppie, terne, ecc.* Nota di C. BURALI-FORTI, presentata dal Corrisp. R. MARCOLONGO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Nuove ricerche intorno all'azione degli ossidanti sui sali cerosi* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In alcune Note (2) precedenti ho studiato l'azione dell'acido nitrico sui sali cerosi. Le ricerche descritte in questa Nota riguardano l'ossidazione dei sali cerosi mediante il permanganato potassico e i persolfati.

Lo studio delle condizioni nelle quali il cerio passa da trivalente a tetravalente, sotto l'azione degli ossidanti, ha interesse, tanto per la preparazione dei sali cerici, quanto dal punto di vista analitico, perchè tutti i metodi di dosamento, di separazione e di purificazione del cerio si fondano sulla proprietà, che ha questo elemento, di dare composti del tipo RX_4 , proprietà che lo distingue da tutti gli altri elementi del suo gruppo.

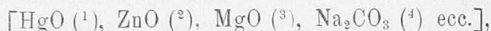
Le ricerche con l'acido nitrico ebbero, come corollario, la preparazione dei nuovi sali cerici: lo iodato, il selenito, l'arseniato monoacido e il biacido. Le ricerche col permanganato e coi persolfati, riferite in questa Nota, mi condussero a trovare nuovi metodi di dosamento e di separazione del cerio.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Ferrara.

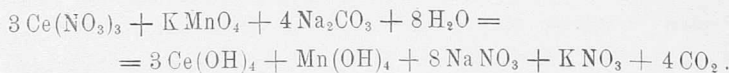
(2) G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei 1907, I, 393-401-644, Berichte chem. Gesell. 43₂₃₁₄ (1910).

AZIONE DEL PERMANGANATO SUI SALI CEROSI IN SOLUZIONE ACIDA.

È noto che il permanganato, in presenza di sostanze a reazione alcalina,



ossida i sali cerosi con separazione di idrato cerico e biossido idrato di manganese. Muthmann e Weiss⁽⁵⁾ esprimono la reazione tra permanganato potassico e nitrato ceroso, in presenza di carbonato sodico, con la seguente equazione:



Non si conoscono ricerche intorno all'azione del permanganato sui sali cerosi in soluzione acida.

Ossidazione del solfato ceroso.

Io ho osservato che se ad una soluzione di solfato ceroso, contenente non più dell'1 % di $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ e non meno del 25 % di H_2SO_4 , si aggiunge a poco a poco una soluzione di permanganato, il colore di questo ultimo scompare, e la soluzione cerosa assume il colore giallo delle soluzioni di solfato cerico. La reazione è un po' lenta a freddo, molto più rapida a caldo. Se la soluzione cerosa contiene più del 30 % di acido solforico, la reazione avviene rapidamente anche a freddo.

Tutto l'ossigeno attivo del permanganato passa nel sale cerico. Infatti, se si determina la quantità di acqua ossigenata necessaria per ridurre il sale cerico formatosi, si trova che essa è identica a quella che sarebbe stata necessaria per ridurre il permanganato adoperato nell'ossidazione.

Siccome non si ha separazione di biossido di manganese, bisogna ammettere che il permanganato si riduca a sale manganoso, ossia che per ogni molecola di permanganato vengano ossidati cinque atomi di cerio. Aggiungendo, infatti, ad una soluzione di solfato ceroso, col 40 % di acido solforico, il permanganato, in ragione di una molecola di permanganato per cinque atomi di cerio, la soluzione diventa gialla; ma se si continua ad aggiungere permanganato, essa diventa rosso-bruna e infine violetta, ciò

(¹) Winkler, Journal prakt. Chem. 95₄₁₀ (1865).

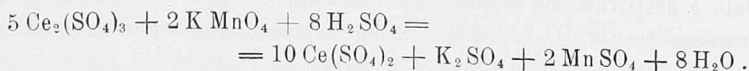
(²) Stolba, Jahresbericht. 1878₁₀₅₉; Muthmann e Rolig, Berichte deutsch. chem. Ges. 31₁₇₁₈ (1898).

(³) R. I. Meyer e Schweitzer, Z anorg. Chem. 54₁₀₄ (1907).

(⁴) Drossbech, Berichte deutsch. chem. Ges. 29₂₄₅₂ (1896).

(⁵) Lieb. Ann. 331, (1904).

che prova come il permanganato, aggiunto in più, rimanga inalterato. La reazione tra KMnO_4 e $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ in presenza di molto acido solforico avviene dunque secondo l'equazione



Da quanto precede risulta la possibilità di titolare direttamente con permanganato i sali cerosi anche in presenza di altri elementi delle terre rare, i quali, avendo una sola forma di combinazione, non vengono influenzati dagli ossidanti. La determinazione dei sali cerosi mediante il permanganato ricorda quella dei sali ferrosi. L'unica differenza consiste in questo: che, mentre il solfato ferrico, in presenza di molto acido solforico, dà soluzioni quasi incolori, il solfato cerico invece è giallo e maschera un poco di colore del permanganato, di modo che la fine della reazione si manifesta con un passaggio dal giallo all'aranciato-bruno che non è facile a cogliere. Si vedrà, più avanti, come questa difficoltà sia stata superata, sostituendo all'acido solforico l'acido fosforico.

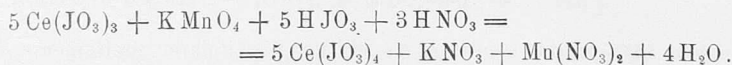
Ossidazione dello jodato ceroso.

Le jodato ceroso $\text{Ce}(\text{JO}_3)_3$, che si può ottenere, come è noto, aggiungendo acido jodico alla soluzione di un sale ceroso, è un precipitato bianco solubile in acido nitrico diluito; mentre lo jodato cerico $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$, che io ottenni, per la prima volta, trattando lo jodato ceroso con acido nitrico all'ebullizione, è giallo cristallino, ed insolubile anche in acido nitrico abbastanza concentrato se è presente acido jodico libero.

Ora io ho osservato che, in una soluzione cerosa che sia stata addizionata con acido jodico in eccesso, e poi coll'acido nitrico necessario per disciogliere il precipitato di jodato ceroso, si può, mediante il permanganato, ossidare rapidamente tutto il cerio contenuto, e precipitarlo quantitativamente sotto forma di jodato cerico.

Ciò risulta, ad esempio, dalla seguente esperienza: Ad una soluzione cerosa (50 cc.), contenente gr. 0,2997 di $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, vennero aggiunti 20 cc. di una soluzione di acido jodico al 10 %, e 15 cc. di acido nitrico concentrato; poi, dopo avere scaldato a bagno maria, 10 cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di permanganato. Il colore di quest'ultimo scomparve rapidamente, e si formò un precipitato cristallino giallo che si depositò in fondo al recipiente, lasciando del tutto incolore il liquido soprastante. Questo liquido, separato per filtrazione, all'analisi mostrò di non contenere cerio. Nel precipitato, lavato con una soluzione contenente acido nitrico (10 %) e acido jodico (5 %) e poi con acqua, si dosò cerio e acido jodico. Esso conteneva gr. 0,1578 di

CeO₂ (calcolato gr. 0,1583) e gr. 0,4660 di jodio come acido jodico. Da questi risultati si calcola, per il rapporto $\frac{\text{Ce}}{\text{J}}$, il valore $\frac{1}{4,01}$. Dunque il precipitato è effettivamente jodato cerico e contiene tutto il cerio adoperato. La reazione tra Ce(JO₃)₃ e KMnO₄ viene espressa dalla seguente equazione:



Questa reazione non può servire per la titolazione volumetrica del cerio, perchè, dopo che tutto il cerio è stato ossidato, il permanganato viene ancora ridotto, benchè più lentamente, dal sale manganoso che si è formato in soluzione e che, in presenza dell'eccesso di acido jodico, dal permanganato viene ossidato a jodato manganico.

L'ossidazione dello jodato ceroso permette, invece, di separare quantitativamente il cerio dagli altri elementi del suo gruppo che danno jodati solubili in acido nitrico diluito e hanno una sola forma di combinazione.

Ad esempio, si separò il cerio dal lantanio in una soluzione contenente gr. 0,2997 di Ce(NO₃)₃ e gr. 0,3521 di La(NO₃)₃, trattandola con acido jodico e con permanganato come fu detto sopra. Si ottennero gr. 0,1570 di CeO₂ (calcolato gr. 0,1583) e gr. 0,1752 di La₂O₃ (calcolato gr. 0,1766).

Non si conosceva finora nessuna reazione che permettesse la separazione quantitativa del cerio dagli elementi trivalenti delle terre rare, mediante un solo trattamento.

Ossidazione del fosfato ceroso.

È noto che l'acido fosforico produce, nelle soluzioni dei sali cerosi, un precipitato bianco di fosfato ceroso solubile negli acidi diluiti e anche in un eccesso di acido fosforico, mentre nelle soluzioni dei sali cerici produce un precipitato pure bianco che, negli acidi diluiti, è quasi insolubile e che, fino ad ora, non è stato studiato.

Facendo agire il permanganato sul fosfato ceroso, sciolto in un eccesso di acido fosforico, ho constatato che il permanganato viene ridotto anche a freddo, mentre la soluzione intorbida per la formazione di un precipitato bianco, voluminoso e gelatinoso. Questo precipitato dà le reazioni dei sali cerici. In acido cloridrico concentrato si scioglie con colorazione rossa che poi scompare mentre si libera cloro, e in una soluzione concentrata di acido ossalico si scioglie con colorazione rossa che poi scompare mentre precipita ossalato ceroso. Ho determinato in detto precipitato il rapporto $\frac{\text{Ce}}{\text{O attivo}}$ per stabilire se il cerio che esso contiene è tutto cerico. Una porzione della sostanza venne introdotta in una soluzione di joduro potassico e acido cloridrico:

si ebbe tosto liberazione di jodio che venne titolato con iposolfito; poi nel liquido stesso si precipitò il cerio come ossalato. Per gr. 0,4179 di jodio si trovarono gr. 0,5584 di CeO_2 . In base a questi risultati si calcola che per ogni atomo di cerio si è liberato un atomo di jodio.

Dunque nel composto, che si ottiene ossidando con permanganato, il fosfato ceroso, è contenuto un atomo di ossigeno attivo per ogni due atomi di cerio: ossia tutto il cerio è nella forma tetravalente.

In detto composto venne anche determinato il rapporto $\frac{Ce}{P_2O_5}$. Per quattro atomi di cerio si trovarono circa tre molecole di anidride fosforica. Si tratta dunque di un sale basico. I tentativi fatti per ottenere il fosfato cerico neutro e allo stato cristallino non diedero alcun risultato.

Se l'ossidazione del fosfato ceroso, mediante il permanganato, non ha interesse per la preparazione dei sali cerici, ne ha invece uno notevole, dal punto di vista analitico, perchè tale ossidazione è, in condizioni opportune, quantitativa; e siccome il precipitato che si forma è bianco, ed il liquido sovrastante resta incolore, la fine della reazione viene indicata con grande esattezza dall'apparire della colorazione violetta del permanganato. In presenza di acido fosforico, si può, dunque, titolare direttamente un sale ceroso col permanganato, senza l'inconveniente che abbiamo notato in soluzione solforica.

Questo nuovo metodo di determinazione volumetrica del cerio dà risultati esatti se si opera nelle condizioni seguenti. La soluzione cerosa deve essere diluita in modo che non contenga, in 100 cc., più di 0,1 di cerio. A 100 cc. della soluzione si aggiungono 20 cc. di una soluzione di acido fosforico di densità 1,35; poi a goccia, a goccia, la soluzione $\frac{n}{10}$ di permanganato, finchè il precipitato che si forma non appare un poco roseo. Allora si scalda a bagno maria; a caldo, il lieve colore roseo scompare, e si continua l'aggiunta del permanganato finchè il liquido sovrastante al precipitato assume una tinta rosea persistente a caldo.

Il dosamento dà risultati buoni anche se il cerio è accompagnato da altri elementi delle terre rare. La quantità dell'acido fosforico aggiunto deve essere tale da mantenere in soluzione detti elementi, anche a caldo. Se è presente torio, l'acido fosforico produce un precipitato di fosfato basico di torio, che, come il fosfato cerico, è assai poco solubile negli acidi. La presenza di tale precipitato non disturba l'ossidazione del fosfato ceroso. Infine, anche la presenza di piccole quantità di sali manganosi non ha influenza sulla titolazione, mentre tutti i metodi volumetrici finora noti non sono applicabili se il cerio è accompagnato dal manganese.

Mi riservo di dimostrare altrove, con dati analitici, come la titolazione del cerio, in soluzione fosforica col permanganato, sia, di tutti i metodi di

dosamento del cerio finora proposti, uno dei più esatti, il più rapido e quello che può essere di impiego più generale.

AZIONE DEI PERSOLFATI SUI SALI CEROSI
IN PRESENZA DI UN SALE DI ARGENTO.

Dalle ricerche di von Knorre (¹), di O. Witt (²) e di R. J. Meyer (³) risulta che i persolfati ossidano, *a caldo*, i sali cerosi. *A freddo*, persolfato e sale ceroso possono coesistere in soluzione per molto tempo senza reagire.

Io ho osservato che, se ad una soluzione contenente un persolfato alcalino e nitrato o solfato ceroso, si aggiunge un po' di nitrato di argento, subito comincia l'ossidazione del sale ceroso per opera del persolfato, e prosegue più o meno rapidamente a seconda della concentrazione di detti composti e, dopo un tempo più o meno lungo, se il persolfato era in quantità sufficiente, tutto il cerio contenuto è passato nella forma cerica. Se la soluzione cerosa è discretamente acida, il sale cerico che si forma vi rimane sciolto e la colora in giallo; se la soluzione è neutra, intorbida rapidamente perchè il cerio tetravalente precipita allo stato di sale basico.

Si può a questa reazione dare una forma più appariscente, operando nel modo che segue. A una soluzione di nitrato ceroso, per esempio al 5%, si aggiunge tanto acido fosforico da sciogliere il precipitato prima formato; poi una soluzione di persolfato di ammonio, abbastanza concentrata.

Si divide in due porzioni il liquido, e in una si fanno cadere alcune gocce di una soluzione di nitrato di argento al 10%. Dopo alcuni minuti il liquido, nel quale si è aggiunto il nitrato di argento, si è trasformato in una massa bianca gelatinosa e coerente, costituita da quel fosfato cerico di cui si è parlato più sopra. La porzione del liquido senza il nitrato d'argento rimane limpida.

Il meccanismo chimico di questa reazione catalitica è molto chiaro, perchè si sa che il persolfato ossida, a freddo, l'argento monovalente, ad argento bivalente; e questo ossida, pure a freddo, il cerio trivalente, a cerio tetravalente.

Ho eseguito alcune ricerche allo scopo di applicare questa catalisi alla purificazione dei sali di cerio.

Se ad una soluzione diluita e neutra di nitrato ceroso, per esempio al 2%, si aggiunge una soluzione di persolfato potassico contenente circa il doppio della quantità di $K_2S_2O_8$ necessaria per ossidare il cerio impiegato,

(¹) Z. angew. Chem. 1897, 717.

(²) Berichte deutsch. chem. Ges. 33, 1315 (1900).

(³) *ibid.*, 33, 3003 (1900).

e infine nitrato d'argento in ragione di gr. 0.5 per litro, si osserva che, dopo 24 ore, circa il 95 % del cerio messo a reagire è precipitato come solfato basico. Questo si presenta sotto forma di una polvere gialla cristallina che si può facilmente separare e lavare per filtrazione alla pompa.

Se altri elementi delle terre rare accompagnano il cerio, essi rimangono in soluzione insieme con la piccola quantità di sale cerico che è mantenuta sciolta dall'acido solforico liberatosi dal persolfato.

L'ossidazione del nitrato ceroso con persolfato in presenza di nitrato d'argento permette dunque di ottenere in modo molto semplice, a freddo e con buon rendimento, da un prodotto di cerio greggio, un sale di cerio puro.

Chimica. — Prove di scissione di alcoli racemici mediante l'anidride canforica ⁽¹⁾. Nota di L. MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La scissione, per via puramente chimica, delle sostanze racemiche nei loro antipodi ottici, riesce abbastanza facilmente in tutti i casi in cui le sostanze hanno una funzione chimica ben spiccata, come quella acida o quella basica; meno agevole riesce per le sostanze a funzione aldeidica e chetonica; meno ancora per quelle a funzione alcoolica; difficile assai, o quasi impossibile, per gli idrocarburi e per i loro derivati alogenati.

Per gli alcoli sono stati già proposti vari metodi, alcuni dei quali di applicazione generale. Tra questi il più semplice, almeno per quanto riguarda il principio su cui si fonda, è quello di Pickard ed allievi ⁽²⁾. L'esecuzione di analogo principio venne già tentata da Krüger ⁽³⁾ e da Meth ⁽⁴⁾; però l'applicazione pratica e semplice venne data ed estesa dal Pickard. Il metodo consiste nel preparare anzitutto il monoetere di un acido polibasico, ciò che si ottiene scaldando l'alcool con l'anidride dell'acido; poi nel salificare questo etere acido con una base attiva, e così è resa possibile la separazione col metodo di Pasteur; finalmente nell'idrolizzare con potassa alcoolica l'etere acido attivo, ottenuto per tal modo allo stato puro.

Gli autori adoperano con successo l'anidride succinica, ma più specialmente la ftalica: nella applicazione ripetuta del metodo a vari alcoli racemici, si poterono meglio stabilire le condizioni più favorevoli in cui si deve

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Cagliari.

⁽²⁾ Journ. chem. Soc. London, 91, 1974 (1907) e numerose Note posteriori.

⁽³⁾ Ber. d. chem. Ges. 26, 1203 (1893).

⁽⁴⁾ Ber. d. chem. Ges. 40, 695 (1907).