

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

---

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

*Seduta del 19 giugno 1898.*

A. MESSEDAGLIA Vicepresidente.

---

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Chimica. — Intorno ad alcune reazioni di fluoruri metallici.*

Nota I del Socio E. PATERNÒ e di U. ALVISI.

Uno di noi già molti anni indietro, a proposito dello studio dei composti organici fluorurati, aveva accennato che l'acido fluoridrico poteva venir facilmente spostato dal suo sale d'argento da acidi anche organici e relativamente deboli, quali il carbonico, il cianidrico, l'acetico (Gazz. chim., T. XI, p. 90, 1881).

Berthelot e Guntz (C. R., t. 98, p. 395 e p. 463, 1894) hanno in seguito studiato dal punto di vista termico queste ed altre reazioni analoghe di reciproco spostamento tra l'acido fluoridrico ed altri acidi.

In questi ultimi tempi abbiamo ripreso con indirizzo sperimentale più largo queste esperienze e, quantunque il nostro lavoro sia appena iniziato, vogliamo rendere conto di taluno dei risultati ottenuti.

*1. Azione dell'acido ossalico sopra alcuni fluoruri metallici.*

Da molte esperienze, di cui citiamo ad esempio qualcheduna, risulta in generale che gli ossalati metallici poco solubili o insolubili nell'acqua sono nelle soluzioni acide per acido fluoridrico assai meno solubili di quello che sieno nelle soluzioni acide per acido cloridrico o nitrico o solforico, sperimen-

tando in identiche condizioni di temperatura e con quantità uguali di soluzioni acquose, contenenti quantità equivalenti degli acidi stessi.

Così, se ad una soluzione di fluoruro ramico molto acida per acido fluoridrico, si aggiunga una soluzione acquosa di acido ossalico si ottiene un precipitato bianco fine, che ritiene con molta persistenza l'acqua igroscopica, e che, disseccato sull'acido solforico, diede all'analisi i seguenti risultati;

Gr. 0,625 di sostanza diedero dopo calcinazione gr. 0,309 di Cu O.  
Gr. 0,901, polverizzati e sospesi nell'acido solforico diluito e caldo, consumarono c.c. 112,7 di permanganato potassico  $\frac{1}{10}$ , quindi in 100 p.

	trovato	
Cu =	39,40	= C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> = 55,03,

risultati che conducono alla formola di Lowe: 2 Cu C<sup>2</sup>O<sup>4</sup> + H<sup>2</sup>O.

Salvo il caso di soluzioni assai concentrate di acido fluoridrico, il rame rimasto in soluzione è solo in tracce. Oltre che con l'ossalato di rame, che è poco solubile nell'acido cloridrico diluito e ancor meno nell'acido solforico diluito, si sperimentò con l'ossalato manganoso. È noto che le soluzioni rispettivamente acide del cloruro, nitrato o solfato manganoso non precipitano con le soluzioni acquose di acido ossalico. Invece, trattando con una soluzione di acido ossalico una soluzione di fluoruro manganoso anche molto acida, relativamente parlando, per acido fluoridrico, il liquido colorasi in rosso-viola; riscaldando ed agitando la soluzione, il colore scompare e si forma un precipitato bianco granuloso della composizione Mn C<sup>2</sup>O<sup>4</sup> . 2H<sup>2</sup>O. Infatti:

Gr. 0,6103 di sostanza lasciarono dopo calcinazione gr. 0,26 di Mn<sup>3</sup>O<sup>4</sup> e Gr. 0,5463 di sostanza consumarono c.c. 60,91 di permanganato  $\frac{1}{10}$ , quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per Mn C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . 2H <sup>2</sup> O
Mn	30,69	30,73
= C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	49,05	49,16.

Si ottiene quindi lo stesso ossalato che si forma trattando una soluzione acquosa di solfato manganoso con acido ossalico, mentre dal carbonato e dal cloruro Souchay e Leussen ebbero il sale Mn C<sup>2</sup>O<sup>4</sup> . 5H<sup>2</sup>O. In quanto alla tinta viola che compare nella prima fase della reazione, basta rammentare che la soluzione di 1 p. di solfato manganoso in 30 p. d'acqua dà con la soluzione d'acido ossalico una colorazione violacea, che si attribuisce al sale Mn C<sup>2</sup>O<sup>4</sup> . 3H<sup>2</sup>O.

La precipitazione del manganese nelle condizioni suaccennate non è completa, però ne restano in soluzione piccole quantità, e paragonando fra loro soluzioni contenenti quantità equimolecolari di cloruro e di fluoruro manganoso e quantità equivalenti rispettivamente di acido cloridrico e fluoridrico,

quando le soluzioni cloridriche non precipitano affatto con acido ossalico quelle fluoridriche corrispondenti danno dei precipitati abbondanti.

Più evidente è il fenomeno con i sali mercurici. È noto che una soluzione anche neutra di cloruro mercurico non precipita affatto con una soluzione di acido ossalico libero.

Invece, aggiungendo ad una soluzione molto acida per acido fluoridrico di fluoruro mercurico una soluzione acquosa satura a freddo di acido ossalico, si ottiene subito un precipitato bianco, che, come quello di rame e di manganese, ritiene con persistenza l'acqua igroscopica e che è ossalato mercurico  $Hg\ C^2\ O^4$ . Infatti gr. 0,9954 di sostanza consumarono c.c. 69,05 di permanganato potassico  $\frac{1}{10}$ , quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $Hg\ C^2\ O^4$
$= C^2\ O^4$	30,52	30,55

Molto più interessante, in ispecie dal punto di vista analitico, è il comportamento de' fluoruri metallici artificiali e naturali in presenza delle soluzioni acquose di acido ossalico. Da una serie di esperienze numerose, delle quali qui citiamo soltanto qualcheduna come esempio, risulta che riscaldando a b. m. per un tempo più o meno lungo un fluoruro metallico artificiale (e in tal caso l'attacco è naturalmente più rapido) o naturale, ridotto in polvere fine, con una soluzione acquosa concentrata di acido ossalico in eccesso, si riesce a scacciare completamente l'acido fluoridrico e a trasformare quindi il fluoruro in ossalato. La reazione è tanto più rapida quanto più la soluzione di acido ossalico è concentrata e il fluoruro è meccanicamente diviso.

10 grammi di fluorina, di cui ci offri un bel campione in cristalli il prof. Meli, polverizzati e passati al setaccio a 5000 maglie per cm.q., si trattarono come sopra è detto. Dopo circa due giorni di riscaldamento il miscuglio conteneva già il 59,5 % di ossalato di calcio (considerato come anidro); dopo circa 5 giorni la reazione era finita e nel miscuglio non c'erano più tracce di fluore. La reazione accade anche se, invece di un eccesso di acido ossalico, se ne adoperi la quantità corrispondente al rapporto  $Ca\ Fl^2$  per  $H^2\ C^2\ O^4 \cdot 2H^2\ O$ , ma con maggior lentezza e rimane incompleta, anche perchè nel riscaldamento un poco di acido ossalico vien decomponendosi di per sé.

Gr. 2 di fluoruro di magnesio, preparato artificialmente e secco, si riscaldarono a b. m. per circa 50 ore con gr. 4,06 di acido ossalico in soluzione acquosa (secondo il rapporto  $Mg\ Fl^2$  per  $H^2\ C^2\ O^4 \cdot 2H^2\ O$ ); dopo qualche tempo si aggiunse altro acido ossalico per affrettare la reazione. Dopo filtrazione e lavaggio del miscuglio la soluzione conteneva piccole quantità di sale di magnesio e il residuo era formato di ossalato  $Mg\ C^2\ O^4 \cdot 2H^2\ O$  senza più tracce di fluore. Infatti:

Gr. 0,3 di sale consumarono c.c. 40,4 di permanganato  $\frac{1}{10}$  quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $Mg\ C^2\ O^4 \cdot 2H^2\ O$
$= C^2\ O^4$	59,25	59,45

Della cerite di Nya-Bastuäs (Schweden) venne disgregata a fusione con carbonato potassico. Raccolti gli ossidi dopo liscivamento con acqua vennero trasformati in fluoruri. Gli ossidi constavano principalmente di Cerio e Lantano con discrete quantità di ferro e di calcio e piccole quantità di altri metalli rari così esigue da non poterne determinar la natura.

Il miscuglio dei fluoruri seccato a 100° si trattò con eccesso di soluzione di acido ossalico a b. m. Si svolse acido fluoridrico e dopo 26 ore di riscaldamento il residuo conteneva già il 30 % di acido ossalico (considerato anidro). Dopo tre giorni il residuo insolubile nell'acqua non conteneva più tracce di fluore e constava essenzialmente di ossalati. Anche il fluoruro d'Yttrio ed il fluoruro di Torio, da noi preparati artificialmente ed essiccati a 100°, si decomposero facilmente per azione dell'acido ossalico e si ottennero gli ossalati corrispondenti, privi affatto di fluore.

Anzi queste reazioni ebbero da uno di noi un'applicazione pratica nell'analisi delle reticelle incandescenti Auer di già bruciate. A tale scopo gli ossidi vennero trasformati in fluoruri; questi in ossalati per l'azione, come è già descritta, delle soluzioni acquose di acido ossalico. La trasformazione di fluoruri in ossalati accade con evidente incremento di volume e, come pare da ricerche del dott. Clerici, senza che la forma della fibra vegetale nelle trasformazioni da ossidi a fluoruri ad ossalati venga alterata. L'avere questi metalli rari sotto la forma di ossalati è molto vantaggioso sia perchè con acido nitrico concentrato si possono facilmente trasformare in nitrati ciò che industrialmente è pratico, sia per la facilità di dosamento volumetrico col permanganato potassico, sia qualche volta per facilità di separazioni. Ora accenniamo soltanto a questa questione riserbandoci di tornare con particolari sull'applicazione delle reazioni descritte all'analisi qualitativa e quantitativa dei metalli, in specie di quelli comunemente denominati rari.

### 2°. Azione dell'acido tartarico sulla fluorina.

Anche l'acido tartarico in soluzione acquosa concentrata e per riscaldamento a b. m. decompone parecchi fluoruri, sebbene in modo notevolmente più lento di quello che faccia l'acido ossalico.

Gr. 1,67 di fluorina si fecero reagire con gr. 3,21 di acido tartarico (nel rapporto di una molecola di fluoruro di calcio per una di acido). Cominciò presto a caldo lo sviluppo di acido fluoridrico; per affrettarlo si aggiunse altro acido tartarico. Dopo 30 ore di riscaldamento solo gr. 0,30 di fluorina erano stati attaccati e la soluzione conteneva del sale di calcio. Dopo circa 70 ore la fluorina rimasta inattaccata era di gr. 0,71 circa. Rinovando l'azione per un tempo molto più lungo si riuscì ad eliminare completamente l'acido fluoridrico.

3°. *Azione dell'acido solforoso sui fluoruri ramico e mercurico.*

Se ad una soluzione di fluoruro ramico, molto acida per acido fluoridrico, si aggiunge una soluzione acquosa di anidride solforosa, lentamente a freddo e più presto a caldo, il liquido diventa verde cupo, intorbida e depone minuti cristallini rosso-rubino. La precipitazione del rame è incompleta; la polvere cristallina rossa è il sale di Chevreul. Infatti gr. 0,3111 di sostanza diedero gr. 0,1910 di Cu O, quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $\text{Cu}^2\text{SO}^3 \cdot \text{CuSO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$
Cu	48,95	49,09

Mutando le condizioni, cioè disciogliendo in una soluzione acquosa di acido solforoso il fluoruro ramico, si forma lo stesso sale: infatti gr. 0,44 di sostanza diedero gr. 0,2710 di CuO, quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $\text{Cu}^2\text{SO}^3 \cdot \text{CuSO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$
Cu	49,11	49,09

Così pure facendo passare una corrente di anidride solforosa sul fluoruro ramico sospeso nell'acqua esso disciogliesi bene, il liquido riscalda da sé e in meno di un'ora si depone il sale di Chevreul. Infatti

gr. 0,3552 di sostanza così preparata diedero gr. 0,2175 di Cu O, quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $\text{Cu}^2\text{SO}^3 \cdot \text{CuSO}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$
Cu	48,81	49,09

Dopo la precipitazione del sale di Chevreul, le soluzioni contengono sempre del solfato di rame. La reazione procede quindi come la descrisse A. Étard (C. R. t. 93, p. 725, 1881) tra l'acido solforoso e l'acetato di rame. Anche in questo caso il comportamento dell'acido fluoridrico è paragonabile dal punto di vista dell'energia a quello dell'acido acetico, così la solubilità degli ossalati nelle soluzioni acide per acido acetico somiglia a quella degli ossalati nelle soluzioni acide per acido fluoridrico, così le soluzioni molto acide per acido fluoridrico di fluoruro di cobalto (come quelle acetiche di acetato) precipitano benissimo con nitrito potassico.

Quando ad una soluzione di fluoruro mercurico molto acida per acido fluoridrico si aggiunge una soluzione di acido solforoso, secondo le quantità messe a reagire e la temperatura, si ottiene o un precipitato bianco (che contiene acido solforoso e solforico e mercurio pare allo stato mercurioso e mercurico) o un precipitato giallo o del mercurio metallico o dei miscugli dell'uno con l'altro. La reazione un po' complessa forma attualmente oggetto delle nostre ricerche.

4.° *Comportamento delle soluzioni acide di fluoruro d'argento.*

Aggiungiamo per ora come complemento qualche nota sul comportamento del fluoruro d'argento. Esso fu preparato disciogliendo in un eccesso di acido fluoridico l'ossido umido e filtrando dal residuo. La soluzione *molto acida* (e in tutte le reazioni si ebbe cura che tale restasse) precipita con tutti quei corpi con i quali non precipitano le soluzioni d'argento anche debolmente acide per acido nitrico, e cioè dà precipitato con soluzioni di arseniato, cromato e nitrito potassico (meno intensamente con arseniato potassico) e inoltre bene con acido cloroplatinico e con soluzione di acido solforoso libero.

**Matematica.** — *Le trasformazioni infinitesime dei gruppi cremoniani tipici dello spazio.* Nota di GINO FANO, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Nella mia Nota: *Sopra alcuni gruppi continui imprimitivi di trasformazioni puntuali dello spazio* (1) ho mostrato come alcuni dei gruppi tipici da me incontrati nella classificazione dei gruppi continui imprimitivi di trasformazioni cremoniane dello spazio, si siano presentati anche al sig. Lie nelle sue ricerche sui gruppi imprimitivi di trasformazioni puntuali (2); e per questi gruppi ho ivi trascritti i simboli delle trasformazioni infinitesime, determinati dallo stesso sig. Lie. Ma anche per gli altri gruppi cremoniani tipici si possono facilmente trovare i simboli delle trasformazioni infinitesime generatrici, deducendoli, nella maggior parte dei casi, dalle equazioni finite dei gruppi stessi. E questo appunto io mi propongo di fare nella presente Nota.

Nella Memoria del sig. Enriques e mia: *I gruppi continui di trasformazioni cremoniane dello spazio* (3) è dimostrato che ogni gruppo continuo di tali trasformazioni può ridursi birazionalmente a un gruppo di una delle categorie seguenti:

- a) gruppi proiettivi;
- b) gruppi di trasformazioni conformi (ossia che mutano le sfere in sfere);
- c) gruppi che abbiamo chiamati « di Jonquières generalizzati », ossia che trasformano in sé stesso un fascio di piani, ovvero una stella di rette;
- d) due gruppi  $\infty^3$ , semplici, transitivi, ben determinati, composti di trasformazioni del 3° o rispett. del 7° ordine.

(1) Questi Rendiconti, pag. 302.

(2) *Theorie der Transformationsgruppen*, vol. III, cap. 8.

(3) *Annali di Matematica*, s. 2ª, t. 26 (1897).