

Relazione sul premio per le scienze fisiche e naturali (anno 1915), presentata dalla Commissione composta dei Soci R. PIROTTA, B. GRASSI e G. CIAMICIAN (relatore).

La Commissione, nominata dalla Società dei XL, per il conferimento della medaglia d'oro per lavori nel campo delle scienze fisiche e naturali pubblicate dopo il 1912, propone quelli del prof. GIUSEPPE ANTONIO BARBIERI dell'Università di Ferrara.

Egli ha incominciato sino dal 1905 ad occuparsi di questioni inerenti alla chimica inorganica, studiando alcuni problemi che per l'ulteriore sviluppo di essa sono di grande importanza, perchè riguardano principalmente la posizione degli elementi nel sistema Mendeleeffiano nei casi ancora controversi.

Le ricerche del prof. G. A. BARBIERI possono suddividersi nei seguenti gruppi:

1. — *Sulla forma superiore dell'argento (Ag X₂).*

Già in alcuni precedenti lavori l'A. aveva rilevato che l'ossido d'argento superiore AgO oppure Ag₂O₂, non poteva riprodursi come un perossido del tipo dell'acqua ossigenata (H₂O₂), come altri avevano ritenuto; e dimostrò l'esistenza di composti superiori dell'argento (Ag X₂) in soluzione, corrispondenti a quelli rameici (Cu X₂).

Nel 1912 egli risolvette il problema in modo decisivo preparando il persolfato di argento piridina $[\overset{+}{\text{Ag}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{S}_2\text{O}_8$, corrispondente all'analogo sale rameico $[\overset{+}{\text{Cu}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ che egli aveva già descritto nel 1911. Superando poi non lievi difficoltà riuscì ad ottenere cristalli misti dei due sali, che nel loro colore sono graduati dall'azzurro (rameico) all'aranciato (argenteo). Con questi studi la relazione fra l'argento ed il rame viene ulteriormente illustrata.

2. — *Sulle posizioni del cerio.*

Anche su questo controverso argomento l'A., dopo lunghi studi, è riuscito a portare nuova luce. Sino dal 1907 egli sostenne che, malgrado il suo contegno prevalentemente trivalente, il cerio va classificato nel quarto gruppo. Nel 1913 e 1914 il prof. BARBIERI dimostrò l'analogia fra cerio e torio preparando i relativi arseniati, Ce(H₂AsO₄)₂ · 4H₂O e Ce(HAsO₄)₂ · 6H₂O, corrispondenti a Th(H₂AsO₄)₂ · 4H₂O e Th(HAsO₄)₂ · 6H₂O; ed inoltre dimostrò che tanto il torio quanto il cerio, nella forma tetravalente, possono dare molibdati complessi analoghi ai silicomolibdati.

Questi risultati assumono un particolare interesse, ora che in base alle sole analisi termiche delle leghe del cerio con lo stagno e col piombo si vorrebbe, con incredibile leggerezza, dalla tavola del TAMMANN togliere il cerio dal quarto gruppo, per avvicinarlo arbitrariamente al magnesio.

3. — *Influenza della forma di combinazione sulle analogie di elementi eterologhi.*

È noto che elementi appartenenti a gruppi diversi possono presentare delle strette analogie quando assumono la stessa forma di combinazione: così, ad esempio, magnesio e manganese, nickel e cobalto nella forma bivalente, alluminio e cromo, titanio, ferro, radio, vanadio in quella trivalente, ecc.

L'autore, prima in una Nota del 1909, ma poi più specialmente nel 1914, ebbe l'idea di compirare la serie delle forme di combinazione di un dato elemento polivalente, con quella degli elementi che si seguono in un periodo. Così le diverse forme del manganese nei composti $Mn^{VI}X_2$, $Mn^{IV}X_2$, $Mn^{III}X_2$, $Mn^{II}X_2$, e MnX , ricordano in certo modo le variazioni che si riscontrano fra gli elementi del secondo piccolo periodo dal cloro al magnesio. In questo modo si può spiegare come il lantanio, appartenente al terzo gruppo, non dia allumi, mentre li danno il vanadio, il ferro, il manganese, il cromo, ecc.: secondo le spiegazioni dell'A., ciò dipende dal fatto che il bario, che precede il lantanio, somiglia assai poco il magnesio, che nel periodo precede l'alluminio.

Guidato da questo concetto, l'A. eseguì una serie di ricerche che confermano la previsione; fra queste vanno citate le seguenti eseguite, nell'ultimo quadriennio: Sapendosi che il rutenio bivalente dà i rutenocianuri analoghi ai ferrocianuri e cromo-cianuri, egli dedusse che, sulla sua forma trivalente, il rutenio avrebbe dovuto presentare analogie col ferro e cromo trivalenti e quindi coll'alluminio. Egli trovò, difatti, che il composto del rutenio trivalente coll'acetilacetone è isomorfo col corrispondente derivato dell'alluminio. Analogamente sono isomorfi i composti con l'acetilacetone del rame e del palladio bivalente.

I composti complessi, che con l'urea formano il ferro, il cromo, il titanio ed il vanadio trivalenti, sono analoghi a quello dell'alluminio. Questi composti corrispondono tutti alla formula generale $[M^III]CO(NH_2)_4X_2$.

4. — *Ricerche sulla costituzione di composti complessi.*

Con questo gruppo di ricerche l'A. chiarì la costituzione di alcuni molibdati complessi nel torio e del cerio tetravalente, già menzionato più sopra, che confermano le tracce di mioleti sugli enti complessi della formula generale



Studiò inoltre la natura dei sali complessi con gli acidi organici tartarico, salicilico e citrico, argomento sinora negletto.

Egli preparò i vanadiltartarati alcalini, analoghi ai cupritartarati; i salicilati di palladio bivalente e di vanadile in cui l'acido salicilico ha un valore di coordinazione di due, come l'acido ossalico.

5. — *Composti di sali idratati con la esametiletetraammina.*

L'A. trovò che, per mezzo di questa base dalle soluzioni di molti sali metallici si possono separare composti di addizione bene cristallizzati, che contengono spesso assai più acqua dei sali idrati che si ottengono ordinariamente. Sembra che le molecole saline esistenti in soluzione sieno più idratate di quelle dei sali ottenuti per evaporazione, in modo che l'esametiletetraammina si combinerebbe con questi idrati rendendone possibile la separazione.

Con questa stessa base l'A. ha potuto ottenere recentemente (1914) i polisolfuri del magnesio, manganese, ferro, cobalto e nickel, e stabilire la natura del polisolfuro che esiste nelle soluzioni rosse ottenute dallo zolfo con la calce.

La Commissione:

BATTISTA GRASSI
ROMUALDO PIROTTA
GIACOMO CIAMICIAN, relatore.