

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

*Bicromato di Cobalto idrato — esametilentetrammina*



Squamette rosso-brune lucenti.

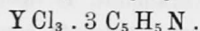
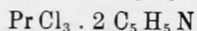
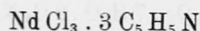
|   | Calcolato % | Trovato % |
|---|-------------|-----------|
| N   | 16,44       | 16,52     |
| $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3 \text{Cr}_2\text{O}_3$ | 34,11       | 34,00     |

**Chimica.** — *Composti di sali delle terre rare con l'esametilentetrammina* <sup>(1)</sup>. 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 <sup>(2)</sup> 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.

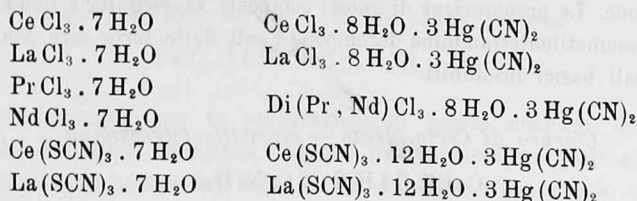
I composti formati da sali delle terre rare col cianuro di mercurio <sup>(3)</sup> hanno tutti un grado d'idratazione superiore a quello dei rispettivi sali idrati

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica della L. Università di Ferrara.

<sup>(2)</sup> Ann. Chim. Phys. [8], 8, 243, 433 (1906).

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

liberi, come risulta dalle seguenti formule:



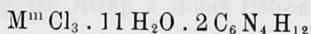
Facendo agire l'esametilentetrammina sopra le soluzioni acquose di vari sali delle terre rare abbiamo ottenuto, coi cloruri di Cerio, Lantanio, Neodimio, composti del tipo:



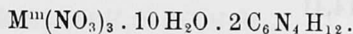
coi nitrati degli stessi elementi composti del tipo:



col cloruro di Yttrio e col cloruro di Erblio composti:



col nitrato di Yttrio e il nitrato di Erblio composti:



Tutti questi composti si hanno facilmente allo stato cristallino e sono, come risulta dalle formule, notevolmente idratati.

Il grado massimo d'idratazione che posseggono i nitrati delle terre rare allo stato cristallino è rappresentato da sei molecole di acqua: i cloruri degli elementi del gruppo cerico cristallizzano al massimo con sette molecole di acqua e quelli di Yttrio ed Erblio con sei. Dunque anche per questi sali delle terre rare si verifica ciò che abbiamo constatato per molti sali di metalli bivalenti: nei composti con l'esametilentetrammina essi raggiungono un grado d'idratazione superiore a quello che posseggono negli idrati liberi.

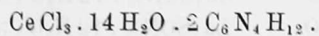
Facciamo notare in fine che in tutti i composti descritti in questa Nota sono contenute due molecole di esametilentetrammina come in quasi tutti i composti formati da questa base con sali di metalli bivalenti.

#### PARTE SPERIMENTALE.

I composti che i sali delle terre rare formano con l'esametilentetrammina sono tutti abbastanza solubili di modo che per ottenerli direttamente per precipitazione bisogna impiegare la soluzione salina e quella della base organica molto concentrate. In generale l'esametilentetrammina venne aggiunta in eccesso. Qualche volta s'è trovato conveniente aggiungere alle soluzioni un

po' di alcool per diminuire la solubilità del composto e facilitarne la cristallizzazione. La preparazione di questi composti va eseguita a freddo perchè a caldo l'esametilentetrammina decompone i sali delle terre rare con formazione di sali basici insolubili.

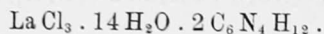
*Cloruro di Cerio idrato — esametilentetrammina*



Cristalli microscopici incolori.

|                                | Calcolato | Trovato |
|--------------------------------|-----------|---------|
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21,09     | 20,83   |
| Cl                             | 13,65     | 13,73   |
| N                              | 14,39     | 14,66   |

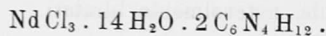
*Cloruro di Lantanio idrato — esametilentetrammina*



Cristallini lucenti incolori simili a quelli del composto precedente.

|    | Calcolato | Trovato |
|----|-----------|---------|
| Cl | 13,68     | 13,81   |
| N  | 14,41     | 14,52   |

*Cloruro di Neodimio idrato — esametilentetrammina*



|    | Calcolato | Trovato |
|----|-----------|---------|
| Cl | 13,58     | 13,33   |
| N  | 14,31     | 14,59   |

I cristalli di questo composto vennero studiati dal prof. E. Billows che così li descrive: « Aghetti sottilissimi di color lilla a lucentezza sericea, grossi meno di  $\frac{1}{4}$  di mm. e lunghi al massimo 5 mm. Sono leggermente appiattiti secondo una faccia. Non ho potuto fare misure buone che nella zona secondo cui sono allungati. Ho trovato costantemente:

in un senso:

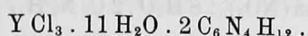
$$\widehat{a:b} = 40^{\circ}.39' \quad ; \quad \widehat{a:c} = 88^{\circ}.4'$$

nel senso opposto:

$$\widehat{a:d} = 48^{\circ}.2' \quad ; \quad \widehat{a:c'} = 92^{\circ}.18' \quad ; \quad \widehat{a:e} = 103^{\circ}.15'$$

Non ho osservato alcuna estinzione retta. Emerge da *a* un apice d'iperbole. In conclusione sono cristalli del sistema triclino ».

*Cloruro d' Yttrio idrato — esametilentetrammina*



L'Yttrio impiegato per la preparazione di questo composto era stato estratto dallo Xenotimo. Malgrado i ripetuti frazionamenti ai quali era stato sottoposto conteneva ancora dell'Erbio e altri elementi ittrici a peso atomico elevato. Infatti il suo peso atomico risulta 109 invece che 89 ed il suo ossido era lievemente colorato in giallo.

Per stabilire il calcolo di questo composto invece del peso atomico teorico venne impiegato il peso atomico medio constatato nella miscela.

Cristalli incolori microscopici.

|                               | Calcolato per<br>Y(Er)Cl <sub>3</sub> · 11H <sub>2</sub> O · 2C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Y(Er) p. at. appar. = 109 | Trovato |
|-------------------------------|---|---------|
| Cl                            | 15,34   | 15,33   |
| N                             | 16,16   | 16,03   |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,16   | 19,31   |

*Cloruro di Erblio idrato — esametilentetrammina*



L'Erbio che servì per la preparazione di questo composto era stato estratto da una miscela di Erblio-Yttrio proveniente dalla Ditta dr. P. Drossbach. Conteneva ancora dell'Yttrio perchè presentava il peso atomico 140 invece di 167,4. Nei calcoli venne impiegato il peso atomico apparente.

Cristallini lievemente rosei simili a quelli del composto di Yttrio.

|    | Calcolato per<br>Er(Y)Cl <sub>3</sub> · 11H <sub>2</sub> O · 2C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Er(Y) p. at. app. = 140 | Trovato |
|----|---|---------|
| Cl | 14,68   | 14,21   |
| N  | 15,46   | 15,59   |

*Nitrato di Cerio idrato — esametilentetrammina*



Cristalli incolori trasparenti.

|                                | Calcolato | Trovato |
|--------------------------------|-----------|---------|
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21,88     | 21,96   |
| N (ammon.)                     | 14,93     | 14,55   |

*Nitrato di Lantanio idrato — esametilentetrammina*



Cristalli simili a quelli del composto precedente.

|                         | Calcolato | Trovato |
|-------------------------|-----------|---------|
| $\text{La}_2\text{O}_3$ | 21,75     | 21,51   |
| N (ammon.)              | 14,62     | 14,39   |

*Nitrato di Neodimio idrato-esametilentetrammina*



Il Neodimio impiegato per la preparazione di questo composto e del composto di Neodimio descritto prima proveniva dalla Ditta dr. P. Drossbach.

Cristalli minutissimi di un bel color lilla, allungati secondo [010] della grossezza media di  $\frac{1}{4}$  di mm. Vennero misurati dal prof. E. Billows.

Classe di simmetria:  $\omega_6$  (oliosimmetrica del sistema monoclinico).

$$\text{Costanti: } a : b : c = 0,7336 : 1 : 0,4329$$

$$\beta = 57^\circ.29 \frac{1}{2}'.$$

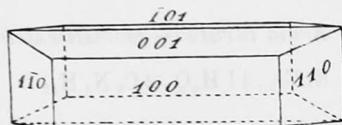
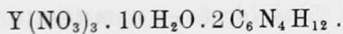


Fig. 1.

Un cristallo posato su (001) sul piattino del microscopio mostra estinzione parallela esattamente alla zona [010] secondo cui è allungato: dalla faccia medesima emerge un apice d'iperbole. Sembra che il piano degli assi ottici sia parallelo al piano di simmetria.

|                         | Calcolato | Trovato |
|-------------------------|-----------|---------|
| $\text{Nd}_2\text{O}_3$ | 22,27     | 22,31   |
| N (ammon.)              | 14,86     | 14,92   |

*Nitrato di Yttrio idrato — esametilentetrammina*



Venne preparato collo stesso prodotto che servì per la preparazione del composto d'Yttrio su descritto.

Cristalli microscopici incolori.

|  | Calcolato per             | Trovato |
|--|---------------------------|---------|
| $\text{Y}(\text{Er})(\text{NO}_3)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ | Y(Er) p. at. appar. = 109 |         |
| $\text{Y}_2\text{O}_3$   | 17,61                     | 17,96   |
| N (ammon.)   | 14,84                     | 14,61   |

*Nitrato di Erblio idrato — esametilentetrammina*



Per la preparazione di questo composto si impiegò il prodotto di Erblio descritto più sopra.

I cristalli di questo composto vennero misurati dal prof. E. Billows che ne dà la seguente descrizione.

Individui semitrasparenti di color rosa-chiaro, tozzi di  $\frac{1}{2}$  mm. di spessore medio. Sono lievemente allungati secondo [100].

Classe di simmetria:  $\omega_6$  (olosimmetrica del sistema monoclinico).

$$\text{Costanti } a : b : c = 1,1501 : 1 : 1,4892$$

$$\beta = 57^\circ.$$

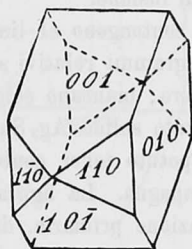


FIG. 2.

La forma predominante è la  $\{010\}$ . Subito dopo vengono le  $\{001\}$  e  $\{10\bar{1}\}$ : molto subordinate le rimanenti. La  $\{011\}$  tante volte manca.

Su (010) estinzione di circa  $20^\circ$  con [100] nell'angolo fra  $+x$  e  $+z$ .

| Calcolato per  |       | Trovato |
|--|-------|---------|
| Er(Y)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O · 2C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Er(Y) p. at. appar.=140 |       |         |
| Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 20,86 | 20,21   |
| N (nitrico)  | 5,34  | 5,26    |
| N (ammon.)   | 14,26 | 14,30   |