

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

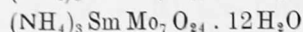
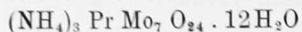
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Sui molibdati complessi delle terre rare* <sup>(1)</sup>. Nota II<sup>a</sup> di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella prima Nota su questo argomento <sup>(2)</sup> ho descritto la preparazione del cero-molibdato di ammonio  $(\text{NH}_4)_3 \text{Ce}^{\text{III}} \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  e del lantano-molibdato di ammonio  $(\text{NH}_4)_3 \text{La} \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , composti nei quali il Cerio e il Lantano fanno parte di anioni complessi.

In modo analogo ho poi ottenuto i seguenti molibdati complessi cogli altri elementi del gruppo del Cerio: Praseodimio, Neodimio, Samario:



Fra tutti questi molibdati chimicamente simili esiste anche perfetto isomorfismo. Ciò risulta tanto dalle osservazioni ottiche al microscopio polarizzante e dalle misure goniometriche eseguite su di essi dal prof. dott. Billows <sup>(3)</sup> quanto dalla capacità che hanno questi composti di dare soluzioni solide fra loro in tutti i rapporti.

Ho intrapreso da tempo lo studio dei molibdati degli elementi ittrici, ma non sono ancora giunto a risultati definitivi. È assai difficile ottenere prodotti cristallizzati e puri. A ogni modo sembra che i molibdati ittrici appartengano a un tipo di composti diverso da quello dei molibdati del gruppo cerico.

*Cero-molibdato di ammonio*:  $(\text{NH}_4)_3 \text{Ce} \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .

Nella prima Nota sui molibdati complessi trovansi i dati analitici riguardanti questo composto e quello di Lantano. A un primo esame sommario i cristalli di cero-molibdato di ammonio mi parvero monoclini. Sono invece triclini.

E. Billows così li descrive:

Individui tabulari secondo (010) e allungati secondo [001] di color rosso-granatino scuro e trasparenti, della grossezza media di mm.  $1 \frac{1}{2}$  circa. Si prestano benissimo a ottime osservazioni.

Classe di simmetria:  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclini).

Costanti  $a : b : c = 0,3523 : 1 : 0,3409$

$\alpha = 102^\circ.22'$  ;  $\beta = 54^\circ.30'$  ;  $\gamma = 103^\circ.4'$ .

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

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, 1908, I, 540.

<sup>(3)</sup> Rivista di Mineralogia e Cristallografia, XXXVIII, 3 (1909).

La forma  $\{010\}$  è la predominante in sommo grado. È a facce pianissime e ben lucenti. Discretamente piane e lucenti sono le facce delle altre forme.

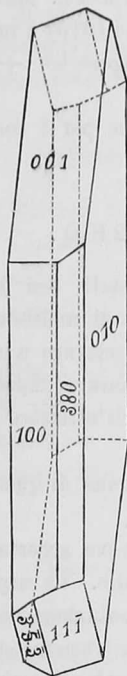
Le  $\{380\}$  e  $\{\bar{3}53\}$  sono piccolissime e tante volte mancano.

Un cristallo posato su  $(010)$  offre a luce parallela estinzione di  $33^{\circ}.1/2$  con  $[001]$  nell'angolo fra  $+x$  e  $-z$ .

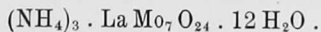
A luce convergente osservasi emergere all'orlo del campo un apice di iperbole con anelli.

Piano degli assi ottici normale alla direzione di estinzione osservata.

Segno della bisettrice (acuta od ottusa) *positivo* (osservazione fatta mediante il cuneo di quarzo).



*Lantanio-molibdato di ammonio:*



Individui tabulari secondo  $(010)$  e lievemente allungati secondo  $[001]$  jalini incolori della grossezza dominante di  $1/2$  mm. circa.

Classe di simmetria:  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclinico).

Costanti:  $a : b : c = 0,3502 : 1 : 0,3416$

$\alpha = 102^{\circ}.29'$  ;  $\beta = 54^{\circ}.18'$  ;  $\gamma = 103^{\circ}.10'$ .

La forma predominante è  $\{010\}$ . È a facce pianissime e ben lucenti come del resto sono piane e lucenti le facce delle altre forme.  $\{380\}$  e  $\{\bar{3}53\}$  sono a faccie piccolissime e spesso mancano.

Su  $(010)$  a luce parallela estinzione di  $21^{\circ}.1/2$  circa con  $[001]$  nell'angolo  $+y$  e  $-z$ . Le altre osservazioni diedero gli stessi risultati che per il composto di Cerio.

*Soluzioni solide del composto di Cerio col composto di Lantanio.*

Aggiungendo a una soluzione concentrata di molibdato di ammonio soluzioni di nitrato ceroso e di nitrato di lantanio si possono ottenere a seconda che si eccede nel Cerio o nel Lantanio, dei cristalli che vanno dal rosso rubino al giallo ambra.

Ho fatto misurare dei cristalli misti formati dal 30 % del composto di Cerio e 70 % del composto di Lantanio.

Il prof. E. Billows mi ha favorito intorno ad essi i seguenti dati:

Individui tabulari trasparenti di color rosso-giallastro, di 1 mm. circa di grossezza media.

Classe di simmetria:  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclino).

$$\begin{aligned} \text{Costanti } a : b : c &= 0,3512 : 1 : 0,3411 \\ \alpha &= 102^\circ.26' ; \beta = 54^\circ.24' ; \gamma = 103^\circ.8'. \end{aligned}$$

La forma predominante è  $\{010\}$  con facce pianissime e lucentissime. Le altre forme subordinate hanno facce discretamente piane e lucenti. Molto piccole sono le facce di  $\{380\}$ ,  $\{\bar{3}53\}$ , che sovente mancano. Su  $(010)$  a luce parallela osservasi estinzione di  $29^\circ$  circa con  $[001]$  nell'angolo tra  $+x$  e  $-z$ .

Le altre osservazioni ottiche diedero gli stessi risultati che per i composti di Cerio e di Lantanio.

*Neodimio-molibdato di ammonio*:  $(\text{NH}_4)_3 \text{NdMo}_7 \text{O}_{24} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .

Si prepara come il composto di Cerio. Per ottenere cristalli ben formati è opportuno impiegare una soluzione concentrata e tepida di molibdato di ammonio, aggiungere ad essa a poco a poco la soluzione di cloruro o nitrato di Neodimio fino a incipiente cristallizzazione poi decantare rapidamente il liquido limpido in un bicchiere a calice e lasciar cristallizzare in luogo freddo.

I sali di Neodimio che vennero adoperati per la preparazione di questo composto provenivano dalla Ditta Dr. P. Drossbach.

Nell'analisi mi limitai a poche determinazioni perchè avevo accertato che questo composto forma cristalli misti con quello di Cerio. La separazione del Neodimio dal Molibdeno venne eseguita con una soluzione concentrata di acido ossalico. L'acido molibdico venne determinato insieme con l'ossido di Neodimio calcinando il prodotto al rosso scuro e ossidando poi il residuo con una corrente di ossigeno.

	Calcolato %	Trovato %
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	11,44	11,23
$\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$	79,97	79,25

Lo studio morfologico e fisico dei cristalli diede i seguenti risultati: Individui tabulari secondo  $(010)$  e allungati secondo  $[001]$ , trasparenti di un bel color lilla, di  $1/2$  mm. di grossezza media. Si prestano discretamente bene a buone osservazioni.

Classe di simmetria:  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclino).

$$\begin{aligned} \text{Costanti } a : b : c &= 0,3492 : 1 : 0,3385 \\ \alpha &= 102^\circ.15' ; \beta = 54^\circ.8' ; \gamma = 103^\circ.29'. \end{aligned}$$

Su (010) a luce parallela estinzione di  $28^{\circ} \frac{1}{2}$  circa con [001] nell'angolo fra  $+x$  e  $-z$ . Le altre osservazioni ottiche diedero gli stessi risultati che per i composti di Cerio e di Lantanio.

*Praseodimo-molibdato di ammonio*:  $(\text{NH}_4)_3\text{PrMo}_7\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Si prepara come il composto di Neodimio col quale è isomorfo. Coi sali di Didimio (Nd + Pr + Sm) si ottengono dei cristalli che hanno la stessa composizione di quelli di Praseodimio e di Neodimio.

Calcolato %	Trovato %
$\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ 79,82	79,32

Polvere microcristallina di colore acqua marina.

Classe di simmetria:  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclino).

$$\begin{aligned} \text{Costanti: } a : b : c &= 0,3514 : 1 : 0,3461 \\ \alpha &= 102^{\circ}.11' ; \quad \beta = 54^{\circ}.15' ; \quad \gamma = 103^{\circ}44' \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Tutte le facce sono piane, lucenti ed equidimensionali salvo quelle di {010} che sono un poco più estese delle altre. Su (010) a luce parallela estinzione di  $30^{\circ}$  circa con [001] nell'angolo fra  $+x$  e  $-z$ . Le altre osservazioni ottiche diedero gli stessi risultati che per il composto di Cerio.

*Samarium-molibdato di ammonio*:  $(\text{NH}_4)_3\text{SmMo}_7\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Si ottiene come i precedenti. Il cloruro di samario impiegato per la preparazione di questo composto proveniva dalla Ditta Dr. P. Drossbach.

Calcolato %	Trovato %
$\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ 80,08	79,63

Polvere microcristallina di color biancastro. Esaminata al microscopio si mostra costituita da cristallini ben formati, trasparenti, ialini. Con opportuni artifici E. Billows riuscì a misurarli al goniometro.

Classe di simmetria:  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclino).

$$\begin{aligned} \text{Costanti: } a : b : c &= 0,3611 : 1 : 0,3330 \\ \alpha &= 54^{\circ}.45' ; \quad \beta = 54^{\circ}.45' ; \quad \gamma = 102^{\circ}.36' \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Facce tutte piane, lucenti ed equidimensionali salvo quelle di {010} che sono alquanto più grandi delle altre e danno l'abito tabulare ai cristallini.

Non furono possibili le osservazioni ottiche a luce convergente.

A luce parallela si osserva estinzione di  $31^{\circ}$  circa con [001] nell'angolo fra  $+x$  e  $-z$ .

Chimica. — *Nuovi composti di sali metallici idrati con l'esametilentetrammina. (Forme labili di idratazione fissate mediante una base organica).* Nota (II) di G. A. BARBIERI e F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Sintesi diretta dei gliceridi.* Nota di I. BELLUCCI e R. MANZETTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone* <sup>(1)</sup>. Nota di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Lo studio dei derivati ossidrilici e metossilici del propiofenone presenta un interesse speciale perchè da tali chetoni si può passare agli alcoli secondari corrispondenti e da questi per disidratazione ai composti propenilici, dei quali molti si ritrovano in natura.

Le ricerche che da poco tempo ho incominciate sui derivati dell'ossiidrochinone <sup>(2)</sup> mi danno occasione di avviarmi per questa via alla sintesi dell'asarone.

Dopo aver preparato il 2-4-5-trimetossi-acetofenone e dopo lo studio di alcuni suoi derivati, mi sono occupato del 2-4-5-trimetossi-propiofenone, la descrizione del quale è oggetto della Nota presente. Ho potuto ottenere questa sostanza facendo agire il cloruro di propionile sull'etere trimetilico dell'ossiidrochinone in presenza di cloruro di alluminio. Il composto che si forma fonde a 106°-108°.

Nelle mie precedenti ricerche constatai che il trimetossi-acetofenone per ossidazione con  $\text{KMnO}_4$  dà acido asaronico e che quindi in esso il gruppo  $-\text{CO}-\text{CH}_3$  occupa rispetto ai tre metossili la stessa posizione che la catena propenilica occupa nell'asarone: per analogia devesi ammettere che anche nel trimetossi-propiofenone che ora descrivo, preparato con una reazione analoga, la catena laterale  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  occupi la stessa posizione. Siccome non c'è ragione per ammettere il contrario, ho creduto inutile consumare tempo e sostanza per ossidare il trimetossi-propiofenone e trasformarlo

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> G. Bargellini e G. Avrutin, Nota I, Gazz. Chim. Ital., 40, (2), 342; Id. id., Nota II, Gazz. Chim. Ital., 40, (2), 347.