

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

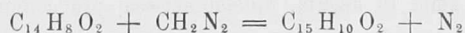
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Gr. 0,2117 di sostanza dettero gr. 0,6301 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0874 di H<sub>2</sub>O.  
In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
C	81,17	81,08
H	4,62	4,50

Questi dati analitici corrispondono ad un prodotto di addizione di un metilene CH<sup>2</sup> per una molecola di chetone, dimodochè la reazione avverrebbe secondo l'eguaglianza



La sostanza è stabile al permanganato (reazione di Baeyer).

Bollita a lungo con soluzione alcoolica di idrossilammina, preparata da cloridrato d'idrossilammina ed etilato sodico (giacchè l'alcali la decomporrebbe) in parte rimase inalterata, in parte fornì due prodotti che per le loro proprietà corrispondono alla mono e diossima del fenantrenchinone.

Essendo però queste esperienze ancora incomplete e non avendo fra altro determinata la grandezza molecolare della sostanza non posso ancora pronunciarmi sulla sua struttura.

Aggiungerò infine che avendo ripetuta, in condizioni del tutto analoghe a quelle descritte pel fenantrenchinone, una esperienza di saggio sul β-naftochinone, ottenni assieme a molta resina rosso-bruna una sostanza un po' volatile in corrente di vapore e d'odore gradevole, ed un prodotto cristallino. A causa del rendimento invero piccolo con cui quest'ultimo si forma, e della sua grande insolubilità nei solventi ordinari si incontrano non lievi difficoltà a studiarlo: mi riservo tuttavia di continuare queste promettenti ricerche.

**Cristallografia chimica.** — *Sulle soluzioni solide dei composti di calcio, stronzio, bario e piombo con quelli delle « terre rare »* (1). Nota I preliminare di FERRUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio GIOVANNI STRÜVER.

Come è noto, si è ritenuto per lungo tempo che gli elementi i cui ossidi costituiscono le così dette « terre rare » (elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio, torio ecc.) fossero bivalenti, e, come tali, capaci di sostituire isomorficamente gli elementi del gruppo del calcio e del magnesio, non solo, ma anche i metalli alcalini. Così, per esempio, nel *Manuel de minéralogie*

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Palermo, diretto dal prof. F. Zambonini.

di A. Des Cloizeaux (vol. I, 1862) nella formula della keilhaute RO rappresenta gli ossidi di calcio, ittrio, glucinio, cerio, magnesio, manganese e potassio (pag. 142). ed in quella della tscheffkinite anche quelli di lantanio, didimio e ferro ferroso (pag. 154). Il Mendeleef, cambiando radicalmente le opinioni dominanti ai suoi tempi, sostenne la trivalenza degli elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio, e varie determinazioni, specialmente di costanti fisiche, sulle quali non è il caso di insistere nella presente Nota preliminare, dettero valido appoggio alle idee del Mendeleef, che finirono con l'essere da tutti accettate. Come conseguenza ne venne che al cerio, all'ittrio ed agli elementi ad essi affini fu negata, almeno nei casi più comuni, la facoltà di sostituirsi isomorficamente al calcio, allo stronzio, al bario ed al piombo, e si ritenne, invece, che essi potessero essere considerati come vicarianti rispetto ad elementi sicuramente trivalenti, quali l'alluminio, il ferro ferrico, ecc. Questo modo di vedere fu brillantemente confermato dalle ricerche di Engström, il quale mostrò in modo indubbio che l'epidoto e l'ortite, geometricamente isomorfi, hanno anche la stessa formula chimica, con la sola differenza che una parte dell'alluminio e del ferro ferrico del primo è sostituito, nella seconda, dagli elementi del gruppo del cerio ed in minor parte da quelli dell'ittrio. Anche la scoperta della omilite  $\text{Ca}_2\text{FeB}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  cristallograficamente vicinissima alla gadolinite  $\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  confermò l'isomorfismo dell'ittrio con un elemento trivalente quale il boro. Una dimostrazione che si ritenne decisiva fu portata più recentemente dal Bodman, il quale poté dimostrare che il nitrato di bismuto dà cristalli misti in proporzioni svariatissime con i nitrati delle terre rare, e poco dopo Urbain e Lacombe accertarono l'isomorfismo del nitrato doppio  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  con quelli di uguale formula, ma col bismuto sostituito dal cerio, dal lantanio, ecc.

Il ritenere che gli elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio possano sostituire isomorficamente degli elementi trivalenti, come risulta, del resto, accertato dalle ricerche ora ricordate, serve mirabilmente ad interpretare in modo semplice e soddisfacente la composizione di parecchi minerali, ma è ben noto che il contrario accade in non pochi ed importanti minerali, nei quali, invece, per poterne convenientemente interpretare la composizione, occorrerebbe ammettere la possibilità di soluzioni solide tra i composti delle cosiddette terre rare e quelli corrispondenti del calcio, dello stronzio, del bario e del piombo.

Senza entrare in dettagli in questa prima Nota preliminare, basterà ricordare che una tale possibilità soltanto ci potrà permettere di darci ragione, per esempio, della composizione della knopite, della esistenza del cerio e degli elementi del suo gruppo in tutte le apatiti nelle quali lo si è ricercato, di quella dell'ittrio nell'apatite ittrifera di Narsarsuk, di stabilire su solide basi la costituzione della keilhaute (ittrotitanite), della mosandrite, della johnstrupite, della rinkite, di porre in chiaro se l'itrofluorite recentemente scoperta è davvero

una soluzione solida di fluoruro di calcio e di fluoruro d'ittrio, di renderci conto dell'omeomorfismo che passa tra florencite  $Ce_2O_3 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 6H_2O$  e hamlinite  $2SrO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 7H_2O$ , di gettare un po' di luce sulla costituzione dei niobati e titanoniobati (e tantalati) naturali, che contengono in quantità variabili le terre rare ed elementi bivalenti.

Come si vede, il problema è importantissimo, pure non abbiamo sinora nessun dato sicuro che ci permetta di risolverlo. Molti anni or sono, il Cossa ha preparato i volframati ed i molibdati di cerio e di didimio cristallizzati, e le ricerche di Q. Sella, di Friedel, di La Valle hanno accertato che essi sono omeomorfi con i volframati ed i molibdati tetragonali di calcio e di piombo. Da questo omeomorfismo, senza dubbio assai interessante, sul quale ho richiamato l'attenzione anche due anni fa, nel mio discorso su *La Mineralogia in Italia negli ultimi cinquant'anni*, letto nel Convegno di Roma della Società italiana per il progresso delle Scienze, non può, certo, dedursi senz'altro, non solo la bivalenza dei metalli della cerite, come volle il Cossa, ma nemmeno che si verifichi una sostituzione isomorfa di  $2R^{II}$  a  $3R^{III}$ . Ed invero, l'omeomorfismo od isogonismo si verifica non di rado fra composti disparati, come è ben noto e come, proprio per le sostanze tetragonali, risulta assai chiaramente dalle tabelle molto suggestive che in proposito ha pubblicato da poco il Panebianco, sicchè non si possono certo su di esso fondare delle conclusioni sicure. È vero che il Cossa ha trovato piccole quantità di  $(Ce, La, Di)_2O_3$  (fino a 0.2 ca %) nella scheelite di Traversella, e che ha anche riprodotto artificialmente la scheelite con quel tenue tenore in ossidi rari, ma manca la prova che si sieno formati dei veri e propri cristalli misti omogenei. Anche per i cristalli misti descritti dal Cossa di  $Di_2(MoO_4)_3$  con 28 1/2 % di  $PbMoO_4$  non sono state eseguite ricerche microscopiche atte a stabilire che il materiale analizzato si componeva di cristalli misti omogenei, e non dei cristalli dei due composti puri raggruppati o comunque mescolati.

Nè gran valore si può ascrivere al contenuto in cerio o in ittrio di alcune apatiti, perchè da un lato è noto che l'apatite contiene talvolta inclusioni di monazite (criptolite) che possono spiegare, almeno in certi casi, la presenza del cerio, e dall'altro consiglia di andare molto cauti il fatto che, dopo un ventennio di ricerche, non si è potuto stabilire con la sicurezza desiderabile in quale stato si trovi il torio nella monazite.

Quanto all'isogonismo della florencite e della hamlinite, che hanno, del resto, anche un diverso numero di molecole d'acqua, potrebbe essere puramente accidentale, e per quel che riguarda, poi, l'ittriofluorite, noi sappiamo ancora troppo poco di questo minerale, che potrebbe davvero rappresentare un esempio tipico di soluzione solida tra  $CaF_2$  e  $YF_3$ .

Non restano, perciò, di sicuri che i cristalli misti ottenuti dal Wyruboff, tra i silicotungstati di didimio, di calcio e di stronzio. Ma da essi non si può davvero generalizzare la sostituibilità isomorfa degli elementi del gruppo del

cerio e dell'ittrio al calcio, allo stronzio, al bario ed al piombo, perchè non a torto all'isomorfismo dei silicotungstati non si può dare gran peso, come è stato già giustamente osservato dal Muthmann e da altri. Infatti, silicotungstati di elementi del tutto diversi, quali ad esempio il litio ed il torio, presentano forme cristalline molto vicine e prossime ancora a quelle dell'acido silicotungstico: è evidente, perciò, che le relazioni eventuali di isomorfismo fra le « terre rare » ed il calcio, lo stronzio, il bario ed il piombo vanno studiate in composti meno complessi e capaci di fornire risultati sicuri.

È precisamente uno studio di questo genere, quello che io ho intrapreso, servendomi dei composti i più svariati degli elementi in questione, e ricorrendo sia all'analisi termica, unita sempre alle indagini cristallografiche e microscopiche, sia semplicemente alla cristallizzazione da soluzioni, tenendo conto di tutti gli accorgimenti atti a stabilire col maggior grado possibile di sicurezza l'omogeneità dei cristalli ottenuti, in modo da non incorrere, almeno per quanto è in me, in errore. I composti sui quali mi propongo di sperimentare, per molti dei quali lo studio è già iniziato, sono principalmente gli alogenuri, i solfati, i seleniati, i molibdati, i volframati, i fosfati, i vanadati, i nitrati, i silicati ed i fluosilicati, oltre a quelli, naturalmente, dei quali nel corso delle indagini apparisse opportuno l'occuparsi. In una serie di Note preliminari verrò esponendo succintamente i risultati ottenuti, riservando i dettagli, le descrizioni cristallografiche e le conclusioni generali, come pure le applicazioni alla mineralogia, ad una estesa Memoria definitiva sull'argomento.

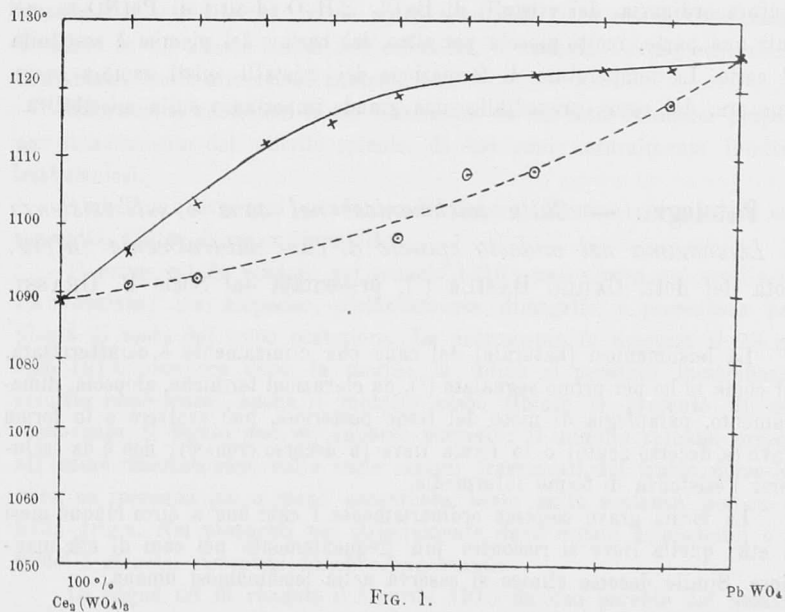
In questa prima Nota preliminare, pubblicata allo scopo di prendere data e di riserbarmi il campo di ricerche che ho indicato, darò conto dei risultati ottenuti mediante l'analisi termica del sistema  $PbWO_4$  e  $Ce_2(WO_4)_3$ .

Il volframato di cerio fu ottenuto per doppio scambio tra una soluzione acquosa di volframato sodico diidrato puro di Kahlbaum, con dichiarazione di garanzia, ed una di nitrato ceroso esaidrato di de Haën. Il nitrato ceroso non era assolutamente puro, ma conteneva piccole quantità degli altri elementi del gruppo del cerio, fatto questo, però, che non ha importanza per noi. In modo analogo fu ottenuto il volframato di piombo. Mediante la fusione e lenta solidificazione delle masse fuse, i due composti si ottengono nettamente cristallizzati, ed è facile separare, specialmente dal composto di cerio, dei nitidi cristallini bipiramidali, del sistema tetragonale, identici a quelli preparati dal Cossa.

Il punto di fusione del volframato ceroso è risultato uguale a  $1089^\circ$ , quello del volframato di piombo giace più in alto a  $1125^\circ$ . Per l'analisi termica, si sono adoperate nelle diverse esperienze quantità complessive di sostanza oscillanti fra i 20 e i 30 grammi: la temperatura corrispondente al principio della cristallizzazione si è osservata sempre con grande esattezza, mentre quella corrispondente alla fine della cristallizzazione si è potuta de-

terminare soltanto per alcune miscele. Come, del resto, si verifica in molti altri casi, le condizioni nelle quali avviene il raffreddamento influiscono notevolmente sull'intervallo di cristallizzazione: per alcune miscele ed in certe esperienze si è avuto quasi un arresto. I risultati ottenuti sono riuniti nella seguente tabella:

Per cento in peso di		Principio della cristallizzazione	Termine della cristallizzazione
$Ce_2(WO_4)_3$	$PbWO_4$		
100	0	1089°	—
90	10	1096	1091°
80	20	1103	1092
70	30	1112	—
60	40	1115	—
50	50	1119	1098
40	60	1122	1108
30	70	1122	1108
20	80	1123	1110
10	90	1123	1118
0	100	1125	—



Questi dati si trovano riuniti nella fig. 1. Come chiaramente risulta dai valori surriferiti, l'inizio di cristallizzazione di tutte le miscele sperimentate

sta fra i punti di solidificazione dei componenti, che sono miscibili in tutte le proporzioni, sia allo stato liquido, che allo stato solido. Esaminando le curve di raffreddamento fino a circa 400°, non è stato possibile osservare nei componenti puri nessun effetto termico, indicante trasformazioni polimorfe (come è noto, in natura il volframato di piombo si rinvenne in due fasi cristalline, la stolzite, tetragonale, e la raspite, monoclina): nessun altro arresto o rallentamento si verifica, pure fino a circa 400°, nelle miscele dei due composti.

Da tutte le miscele studiate sono stati ottenuti cristallini assai belli, molto adatti per uno studio cristallografico accurato, i risultati del quale verranno comunicati a suo tempo.

Questa prima serie di esperienze dimostra già che il cerio ed il piombo possono sostituirsi isomorficamente in tutte le proporzioni in composti assai semplici, quali sono i volframati normali. Le esperienze iniziate e che verranno in seguito successivamente comunicate, mi permettono di asserire già da ora che la conclusione tratta dallo studio del sistema  $PbWO_4 - Ce_2(WO_4)_3$  è di carattere generale: in moltissimi composti del calcio, del bario, dello stronzio e del piombo è possibile sostituire questi elementi, in proporzioni ora assai piccole, ora molto estese, con quelli del gruppo dell'ittrio e del cerio. Io, per esempio, ho già potuto preparare, da soluzioni acquose a temperatura ordinaria, dei cristalli di  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  ed altri di  $Pb(NO_3)_2$ , nei quali una parte, molto piccola per altro, del bario e del piombo è sostituita dal cerio. La temperatura di formazione dei cristalli misti sembra avere, come era, del resto, prevedibile, una grande importanza sulla miscibilità.

Patologia. — *Sulla leishmaniosi nel cane e sull'esistenza di Leishmania nel midollo spinale di cani naturalmente infetti.*  
Nota del dott. CARLO BASILE <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio B. GRASSI.

La leishmaniosi (naturale) del cane che clinicamente è caratterizzata, per come io ho per primo segnalato <sup>(2)</sup>, da elevazioni termiche, alopecia, dimagrimento, paraplegia di moto del treno posteriore, può evolvere o in forma grave (a decorso acuto) o in forma lieve (a decorso cronico); non è da escludersi l'esistenza di forme intermedie.

La forma grave colpisce ordinariamente i cani fino a circa cinque mesi di età; quella lieve si riscontra più frequentemente nei cani di età maggiore. Simile decorso clinico si osserva nella leishmaniosi umana.

<sup>(1)</sup> Dall'Istituto di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Rend. R. Acc. Lincei, novembre, 1910.