

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

Cristallografia. — *Sulle proprietà ottiche di alcune sostanze importanti nella microchimica* (1). Nota del dott. LUIGI RAITERI, presentata dal Corrispondente F. ZAMBONINI.

I metodi dell'analisi microchimica qualitativa, escogitati ed usati dapprima dai mineralisti, si vanno sempre più diffondendo, essendosi ormai da tutti riconosciuta la loro grande importanza pratica. Con quei metodi, infatti, qualora sieno esattamente impiegati, è possibile riconoscere con sicurezza la presenza di quantità minime dei più svariati elementi, cosa particolarmente utile, quando si dispone solo di poca sostanza da cimentare.

Perchè i risultati dell'analisi microchimica sieno sicuri, occorre, però, accertarsi della vera natura dei cristallini formati mediante il controllo delle loro proprietà ottiche. Fra queste, presentano una grande importanza gli indici di rifrazione, che si possono determinare al microscopio con sufficiente esattezza, mediante il metodo della linea di Becke. Un esempio basterà a mostrare la necessità di non trascurare questa determinazione.

È ben noto che la presenza del sodio nei silicati naturali si stabilisce soprattutto mediante la formazione dei cristallini esagonali di fluosilicato sodico, mentre il potassio dà, nelle stesse condizioni, dei cristalli cubici di fluosilicato potassico. Ma, come ha mostrato Gossner (2), questo composto possiede anche una fase esagonale, uniassica negativa come il composto di sodio, sicchè dalla formazione dei cristallini esagonali non si è autorizzati a concludere con certezza intorno alla presenza del sodio: si potrà esserne sicuri, soltanto dopo aver stabilito che gli indici di rifrazione dei cristalli ottenuti sono uguali a quelli del fluosilicato sodico.

Ora, per molti composti assai importanti nella microchimica, gli indici di rifrazione, o non sono conosciuti affatto o lo sono in modo imperfetto (3). Si tratta di un'ampia lacuna nelle nostre cognizioni: io, per consiglio del

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Torino, diretto dal Prof. Ferruccio Zambonini.

(2) Gossner, Zeitschrift. für Krystall. 1904, XXXVIII, 147.

(3) Nell'ultima edizione della *Mikrochemische Analyse* di Behrens-Kley (1920) non sono indicati mai i valori numerici degli indici di rifrazione, ma sono usati, al contrario, i termini piuttosto vaghi di rifrangenza debole, forte, ecc.

prof. Zambonini, che vivamente ringrazio per l'interesse preso alle mie ricerche, ho cercato di contribuire a colmarla in piccola parte, determinando l'indice o gli indici di rifrazione di quattro sostanze assai usate in microchimica, quali: il *fluosilicato di sodio*, il *fluosilicato di potassio*, l'*uranilacetato di sodio* ed il *cloroplatinato di potassio* (1).

L'indice o gli indici di rifrazione furono determinati col metodo del prisma, salvo che per il fluosilicato di potassio per il quale mi servii, invece, del metodo della linea di Becke.

I. URANILACETATO DI SODIO. $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_3$. — I cristallini di questo sale si usano, come è noto, nella ricerca microchimica del sodio e dell'uranio.

Io ho preparato nitidi cristallini, che raggiungevano anche 3,5 mm. nella loro maggiore dimensione. Generalmente presentavano la combinazione dei due tetraedri $\{111\}$ e $\{1\bar{1}1\}$, qualche volta con alcune piccole faccette di $\{110\}$.

Ho determinato l'indice di rifrazione per le luci del litio, del sodio e del tallio, ottenendo i risultati seguenti:

Sorgente di luce monocromatica	Lunghezza di onda in micron	Angolo del prisma	Angolo di deviazione minima	Indici di rifrazione
Verde del tallio (Tl_2SO_4)	535	70° 27' 30''	50° 27'	1,5082
Gialla del sodio (Na Br)	589	idem	49° 57' 30''	1,5044
Rossa del litio (Li_2CO_3)	671	idem	49° 24' 30''	1,5003

Johnsen (2) aveva trovato $n_{\text{Na}} = 1.5014$. H. Rose (3), più tardi, fece conoscere n per otto diverse lunghezze d'onda, tra le quali non vi erano,

(1) I cristallini macroscopici dei quattro sali li ho preparati con un metodo semplicissimo in uso nell'Istituto Mineralogico di Torino, e che costituisce una semplificazione di quello adoperato nel laboratorio del Prof. von Groth.

Fatti sciogliere pochi grammi del composto da cristallizzare a 100°, ho filtrato ben bene. Il liquido filtrato l'ho riportato a 100° e quindi rapidamente ho collocato il recipiente contenente la soluzione filtrata, in una cassa di cottura all'uopo preparata. La cassetta, rivestita internamente di uno spesso strato di sughero, l'ho riempita per i $\frac{4}{5}$ circa di segatura di legno ben asciutta; nel mezzo vi ho praticato un foro che potesse esattamente contenere il recipiente della soluzione. Coperto ben bene il recipiente con lana e carta fino alla imboccatura, ho chiuso l'apertura della cassa con l'apposito coperchio, pure rivestito con abbondante strato di sughero, forzando con pesi. Il lento e tranquillo raffreddamento favorisce la formazione di cristalli macroscopici nitidi, che si depositano sul fondo del recipiente.

(2) A. Johnsen. Neues Jahrb. f. Min. usw. 1907, Beil. Bd. XXIII, 259.

(3) H. Rose. Neues Jahrb. Beil.-Bd. XXIX, 63-65.

però, quelle del Li, Na, Tl. Graficamente, dai valori di Rose si deduce $n_{Na} = 1,5044$, un valore, cioè, identico a quello trovato da me e che differisce di ben tre unità della terza decimale dal valore di Johnsen. Anche le mie determinazioni per Li, Tl, trovano esattamente il loro posto nella serie di misure di Rose, che viene, così, confermata e completata.

II. FLUOSILICATO DI SODIO. Na_2SiF_6 . — Questo composto è assai importante, servendo nella ricerca microchimica del sodio, del silicio e del fluoro.

I cristallini macroscopici da me ottenuti, nitidissimi, limpidi ed incolori ⁽¹⁾, vivamente splendenti, presentano i due prismi $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, la base e la bipyramide $\{10\bar{1}1\}$. Sono queste le stesse forme che aveva già osservato Marignac ⁽²⁾.

Con un minutissimo ritaglio di carta bibula imbevuta di una gocciolina d'una soluzione satura di fluosilicato di sodio, ho umettato una faccetta di prisma posta sotto il microscopio a debole ingrandimento, ed ho, così, ottenuto delle nitide figure di corrosione, costituite da esagoni con due lati paralleli all'asse verticale assai sviluppati e gli altri quattro lati, equinclinati sui primi, riunendosi due a due in vertici rivolti verso i due estremi del prisma. Le figure di corrosione mi farebbero porre i cristallini nella classe diesagonale bipyramidale.

Cesàro ⁽³⁾, mediante il metodo, certamente poco esatto, del Duca di Chaulnes, ottenne $\epsilon = 1,296$ $\omega = 1,300$. Nel migliore cristallo da me studiato ho ottenuto

Sorgente di luce monocromatica	Lunghezza d'onda in micron	Angolo del prisma	Per il raggio ϵ		Per il raggio ω	
			Angolo di deviazione minima	Indici	Angolo di deviazione minima	Indici
Col filtro Wratten α	677	$60^\circ 29' 30''$	$21^\circ 54' 30''$	1,3077	$22^\circ 10' 45''$	1,3112
" " " β	649	idem	$21^\circ 56' 30''$	1,3081	$22^\circ 12' 45''$	1,3117
" " " γ	606	idem	$21^\circ 59'$	1,3087	$22^\circ 15' 30''$	1,3122
Con la luce del sodio	589	idem	$22^\circ 0' 15''$	1,3089	$22^\circ 16' 30''$	1,3125
Col filtro Wratten δ	577	idem	$22^\circ 1'$	1,3091	$22^\circ 17' 30''$	1,3127
" " " ϵ	535	idem	$22^\circ 3'$	1,3097	$22^\circ 18' 45''$	1,3132
" " " η	501	idem	$22^\circ 6' 30''$	1,3103	$22^\circ 23'$	1,3138
" " " θ	458	idem	$22^\circ 10'$	1,3111	$22^\circ 26' 30''$	1,3146

⁽¹⁾ Nella *Mikrochemische Analyse* di Behrens-Kley (1920, pag. 34) è asserito che molto caratteristica per il fluosilicato sodico è una debole colorazione rosa, visibile in tutti i cristalli un po' spessi. I miei cristalli macroscopici, che erano assai puri, non la presentavano affatto, ed apparivano incolori.

⁽²⁾ Marignac. *Annales des Mines*, 1857 (5), XII, 20, Oeuvres I, 496.

⁽³⁾ Césaro. *Bull. Acad. R. Belg.* 1893 (3) XXVI, 721.

Determinazioni per la luce del sodio in altri tre cristallini.

Sorgente di luce monocromatica	Lunghezza d'onda in μ cron.	Angolo del prisma	Per il raggio ϵ		Per il raggio ω	
			Angolo di deviazione minima	Indici	Angolo di deviazione minima	Indici
Luce del sodio	589	59° 58'	21° 41' 30"	1,3089	22° 0' 45"	1,3124
idem	..	59° 45' 30"	21° 38'	1,3088	21° 54' 30"	1,3125
idem	..	60° 22'	21° 56'	1,3089	22° 12' 30"	1,3125

III. FLUOSILICATO DI POTASSIO. $K_2 Si F_6$. — La ricerca microchimica del potassio, specie nei silicati costituenti le rocce eruttive, può essere fatta con vantaggio mediante il processo Bořický, che è fondato sull'impiego dell'acido fluosilicico. Si originano in tal modo i cristallini di fluosilicato di potassio, ordinariamente nella modificazione cubica, raramente nella modificazione esagonale sotto forma di sottili lamine secondo $\{0001\}$ con $\{10\bar{1}1\}$.

Probabilmente per la pochissima solubilità di questo sale (0,12 parti di sale su 100 parti di acqua a 17°,5 e una parte su 100 a 100°), non mi fu possibile ottenerne cristallini nitidi, macrospici.

Con l'aiuto del microscopio a debole ingrandimento ho potuto osservare nei miei cristallini il cubo $\{110\}$ come forma predominante, combinata con l'ottaedro $\{111\}$ e col rombododecaedro $\{110\}$, e anche l'ottaedro $\{111\}$ predominante, combinato col cubo $\{100\}$ e col rombododecaedro $\{110\}$.

Ho determinato l'indice di rifrazione col metodo della linea di Becke, adoperando diverse miscele formate da alcool metilico, alcool etilico e soluzione acquosa saturata di fluosilicato di potassio.

Ho ottenuto $n = 1,339$.

IV. CLOROPLATINATO DI POTASSIO. $K_2 Pt Cl_6$. — Nella ricerca microchimica del potassio si ottengono i caratteristici cristallini di questo sale. Nei cristalli da me preparati, ho osservato soltanto l'ottaedro $\{111\}$; spesso due faccie parallele sono molto più sviluppate delle altre. In questo caso i cristallini poggiano su una di quelle faccie, che è piana, mentre la parallela, libera, è affetta da poliedria abbastanza spiccata. Altri cristalli sono sviluppati in modo da simulare la combinazione di due prismi rombici $\{h0l\}$ $\{0kl\}$, uno dei quali è più esteso dell'altro.

L'indice di rifrazione di questo sale è superiore a quello dello ioduro di metilene, sicchè non può adoperarsi un prisma formato da due faccie di ottaedro ad angolo (vero) di 70° 32', a meno di ricorrere ad una serie di riflessioni interne, come fece il Sella nel suo lavoro sull'influenza della temperatura sull'indice di rifrazione del diamante. Io ho preferito tagliare in

due cristalli delle faccette adatte, mediante l'apparecchio di Wülfig. I valori ottenuti, con i prismi da me preparati, sono i seguenti:

Sorgente di luce monocromatica	Lunghezza d'onda in micron	Primo cristallino studiato			Secondo cristallino studiato			Indici definit. (medie)
		Angolo del prisma	Angolo di deviazione minima	Indici	Angolo del prisma	Angolo di deviazione minima	Indici	
Col filtro Wratten α	677	25° 5'	21° 13'	1,8104	28° 11'	24° 7'	1,8101	1,8103
" " " β	649	idem	21° 18' 45"	1,8140	idem	24° 13' 45"	1,8138	1,8139
" " " γ	606	idem	21° 30' 15"	1,8211	idem	24° 28' 30"	1,8206	1,8209
" " " δ	577	idem	21° 40'	1,8270	idem	24° 38'	1,8268	1,8269
" " " ϵ	535	idem	21° 53' 30"	1,8354	idem	24° 53' 30"	1,8351	1,8353
" " " η	501	idem	22° 8'	1,8443	idem	25° 10'	1,8440	1,8442
" " " θ	458	idem	22° 28'	1,856	idem	?	?	1,856

Come si vede, si ha accordo assai soddisfacente. La differenza un poco più forte per il vetro γ dipende probabilmente dal fatto che esso non è perfettamente monocromatico.

Mineralogia. — *Ulteriori ricerche sui liquidi pesanti per la separazione dei minerali.* Nota dell'ing. ENRICO CLERICI, presentata dal Socio F. MILLOSEVICH.

Le ricerche delle quali ho dato ragguaglio in questi Rendiconti ⁽¹⁾, mi condussero a proporre, per la tecnica della separazione meccanica dei minerali, tre nuovi liquidi, che sono soluzioni acquose, incolori, diluibili e rigenerabili, cioè:

- 1) Soluzione di bromomercurato di bario, la quale, raggiungendo il peso specifico di 3,11 a 11° e di 3,14 a 18° C., ha presso a poco lo stesso campo di applicabilità del liquido di Sonstadt-Thoulet, col vantaggio del minor costo.
- 2) Soluzione satura di formiato di tallio, il cui peso specifico è 3,31 a 10°; 3,40 a 20°; 4,10 a 50°, ecc.
- 3) Soluzione di formiato di tallio e malonato di tallio, a parti eguali, la quale a 0° ha peso specifico superiore a quello di tutti i liquidi già im-

⁽¹⁾ Clerici E., *Preparazione di liquidi per la separazione dei minerali.* Rendiconti R. Acc. Lincei, XVI, 1907, pag. 187. Vedasi pure: Clerici E., *Sulla analisi isopicomometrica delle rocce.* Nuovi Annali del Ministero per l'Agricoltura, anno I, n. 2 (31 dicembre 1921).