

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1923

Chimica. — *Sul molibdato normale di torio* $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$ ⁽¹⁾.
Nota del Corrisp. FERRUCCIO ZAMBONINI.

Alcuni anni or sono, io ho mostrato, con estese ricerche, che il cerio, il lantanio, il praseodimio, il neodimio e l'ittrio sono isomorfogeni col calcio, con lo stronzio, col bario e col piombo in molti composti ⁽²⁾. Esclusi allora, provvisoriamente, dalle mie indagini il torio, ripromettendomi di dedicare uno studio particolare a questo elemento, che presenta uno speciale interesse. Non sono, infatti, punto chiarite, non solo le vere relazioni di isomorfismo tra i composti del torio e quelli degli elementi del gruppo del calcio, ma nemmeno quelle che intercedono, sempre dal punto di vista dell'isomorfismo, fra il torio ed i metalli delle terre rare. Il torio ed il cerio tetravalente sono certamente isomorfogeni, ma nulla di preciso si sa per quanto riguarda il torio, il cerio trivalente e gli altri metalli, spiccatamente trivalenti, delle terre rare. Wyrouboff ⁽³⁾ ha trovato, è vero, che è possibile ottenere cristalli misti sia di silicotungstato di torio e di calcio $[(\text{Th}, \text{Ca}_2)\text{W}_{12}\text{SiO}_{40} \cdot 27\text{H}_2\text{O}]$, sia di silicotungstato di torio e di cerio trivalente $[(\text{Ce}_4, \text{Th}_3)(\text{W}_{12}\text{SiO}_{40})_3 \cdot 81\text{H}_2\text{O}]$. Io ho osservato, però, nel mio lavoro ricordato, che i silicotungstati studiati dal Wyrouboff sono, senza dubbio, interessantissimi, ma non si prestano per definire esattamente le relazioni di isomorfismo degli elementi nei loro composti, perchè è certo che la loro forma cristallina è determinata soprattutto dall'anione e dall'acqua, che insieme rappresentano più del 90 % in peso. Apparivano, perciò, molto opportune delle ricerche su composti costituiti da pochi atomi, dai quali era sperabile di poter giungere a conclusioni sicure.

Le nuove esperienze sono appena iniziate, e richiederanno non poco tempo per essere portate a compimento. Reputo, però, opportuno, comunicare fino da ora alcuni risultati ottenuti nello studio del molibdato di torio normale, che, mentre valgono a far conoscere con qualche particolare questo composto, presentano anche un certo interesse per la contesa sorta di recente tra gli scopritori dell'elemento 72.

Il molibdato di torio normale non sembra sia stato preparato e studiato in modo completo. J. J. Chydenius ⁽⁴⁾, a proposito del molibdato di torio (non è detto se normale o no), riferisce semplicemente che è un precipitato.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ *Sulle soluzioni solide dei composti di calcio, stronzio, bario e piombo con quelli delle « terre rare »*, ecc. (Rivista ital. di miner., 1915, vol. XLV-XLVI).

⁽³⁾ *Nouvelles recherches sur les silicotungstates*. Bull. Soc. franç. de minér., 1905, XXVIII, 201.

⁽⁴⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie ecc., für 1863, pag. 197.

bianco, fioccoso, solubile in acido cloridrico. Anche nei trattati recenti, come quello dell'Abegg, è riportato soltanto⁽¹⁾ che i sali di torio vengono precipitati dai molibdati e dai tungstati.

Io ho preparato il molibdato normale di torio anidro, cristallizzato, fondendo il cloruro di torio, parzialmente disidratato, con eccesso di molibdato di sodio anidro.

In una prima esperienza, una mescolanza intima di 12 gr. Na_2MoO_4 e 4 gr. $\text{ThCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fu introdotta in un forno elettrico, che aveva già raggiunto la temperatura di 800° , e mantenuta, poi, un'ora a 1100° . Il prodotto della fusione non si presentava omogeneo: la parte superiore si componeva di grandi lamine incolore (se esili) di Na_2MoO_4 , e la inferiore, invece, era grigiastra, ricca di piccole cavità miarolitiche, e tutta costellata di minutissimi cristallini. Lisciviando con acqua questa porzione inferiore, si ottenne una polvere bianca, cristallina, pesante, che alla lente si riconosce costituita da minutissimi cristallini bipiramidali. Si ebbero 2 gr. di cristalli.

In una seconda esperienza, si aumentò la proporzione del cloruro di torio. Un miscuglio di 12 gr. Na_2MoO_4 e 6 gr. $\text{ThCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fu messo nel forno a 900° , si riscaldò fino a 1180° e si tenne, quindi, un'ora a 1150° . Il risultato fu lo stesso che nella prima esperienza: i cristallini, però, erano più nitidi e più abbondanti (3, 7 gr.). Da altre esperienze si ottenne sempre lo stesso prodotto.

Il composto, così preparato, è risultato, all'analisi, costituito soltanto da torio e molibdeno, oltre, naturalmente, all'ossigeno:

gr. 0,5874 dettero gr. 0,2810 $\text{ThO}_2=48,0\%$;

gr. 1,1454 di un'altra preparazione, meno pura, dettero gr. 0,5548 $\text{ThO}_2=48,4\%$.

La formula $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$ richiede $\text{ThO}_2=47,8\%$.

I cristallini di molibdato di torio sono molto piccoli, tanto che i più grandi non superano 0,2 mm. nella loro maggiore dimensione. Frequenti sono i gruppi di cristallini: alcuni, anzi, dei cristalli più grandi, al goniometro, risultano composti di molti minuti cristallini, talvolta in posizione perfettamente parallela; altre volte, invece, le associazioni sono irregolari. Ad ogni modo, è stato possibile eseguire delle buone misure.

I cristallini di molibdato di torio appartengono al *sistema tetragonale*:

$$a:c=1:0,73565.$$

Forme osservate: $e\{001\}$, $p\{111\}$, $m\{110\}$.

⁽¹⁾ Abegg's Handbuch der anorg. Chemie, III, 844. Il Barbieri ha preparato recentemente dei toriomolibdati complessi (Rendic. R. Accad. Lincei, 1913, XXII, 1° sem., 781).

I cristalli presentano sovente la sola bipiramide $\{111\}$: spesso, però, questa è combinata al prisma $\{110\}$, le faccette del quale sono sempre molto esili, ma, in generale, un poco più estese nei cristalli della prima che non in quelli della seconda preparazione.

Ho osservato, poi, qualche piccolo cristallino microscopico, tabulare secondo la base, che presenta la combinazione $\{001\} \{111\}$. Riassumendo, si hanno, perciò, le tre combinazioni:

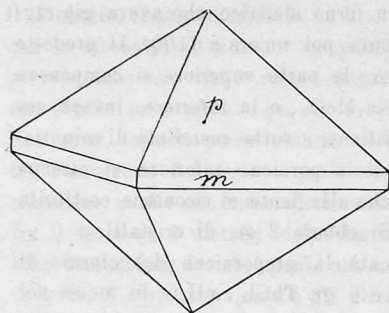


FIG. 1.

- 1° p ;
- 2° pm (fig. 1);
- 3° cp (fig. 2).

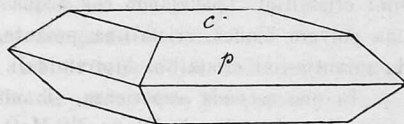


FIG. 2.

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N	Media	Calc.
$(111):(11\bar{1})$	87° 11' - 88° 17'	7	87° 42'	87° 44'
$(111):(110)$	43 28 - 44 9	8	43 51	43 52
$(111):(\bar{1}11)$	61 7 - 61 47	10	61 18	*

Sfaldatura abbastanza nitida secondo la base.

Il molibdato di torio è otticamente uniascico, *positivo*, senza anomalie ottiche. La birifrangenza è discretamente forte.

Il peso specifico, determinato picnometricamente col toluolo, alla temperatura di 7° 5, è risultato uguale a 4,92. Poichè il peso molecolare è = 552,1, il volume molecolare risulta di 112,2.

I risultati ottenuti presentano un notevole interesse, perchè dimostrano che il torio, nel molibdato normale, si allontana sensibilmente dai metalli delle terre rare propriamente dette. Infatti, dalle mie ricerche ricordate, risulta che Ce^{++} , La, Nd, Pr, Y danno dei molibdati normali, i quali posseggono tutti una fase tetragonale, corrispondente a quella dei molibdati di Ca, Sr, Ba, Pb. Ora, il molibdato di torio cristallizza pure nel sistema tetragonale, ma l'unica bipiramide osservata nei suoi cristalli non corrisponde a quella caratteristica dei molibdati alcalino-terrosi e di Ce^{++} , La, Nd, Pr, Y, ma è, però, con essa in relazione semplice. È facile vedere, infatti, che la bipiramide del molibdato di torio, riferita alla croce assiale dei molibdati dei metalli delle terre rare, assumerebbe il simbolo $\{112\}$. Il valore trovato

per c nel molibdato di torio è all'incirca la metà di quelli che competono ai molibdati dei metalli delle terre rare e del gruppo del calcio, come risulta dalla tabella seguente:

	a: c
CaMoO ₄	1:1,5513
SrMoO ₄	1:1,5738
BaMoO ₄	1:1,6232
PbMoO ₄	1:1,5777
Y ₂ (MoO ₄) ₃	1:1,5422
La ₂ (MoO ₄) ₃	1:1,5504
Ce ₂ (MoO ₄) ₃	1:1,5624
Pr ₂ (MoO ₄) ₃	1:1,5439
Nd ₂ (MoO ₄) ₃	1:1,5480
Th(MoO ₄) ₂	1:1,4713 (a:2c).

Come si vede, anche raddoppiando c , il composto di torio si allontana nettamente da tutti gli altri composti dei metalli rari. Mentre gli angoli omologhi in questi ultimi sono sempre vicinissimi (ed altrettanto accade per i molibdati di Ca, Sr, Ba, Pb), rispetto al molibdato di torio si hanno differenze considerevoli, che per l'angolo (112):(11 $\bar{2}$) arrivano ad oltre 3°:

$$(112):(11\bar{2}) = \begin{matrix} \text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3 & \text{La}_2(\text{MoO}_4)_3 & \text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3 & \text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3 & \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3 & \text{Th}(\text{MoO}_4)_2 \\ 84^\circ 18' & 84^\circ 44 \frac{1}{2}' & 84^\circ 50' & 84^\circ 59' & 85^\circ 2 \frac{1}{2}' & 87^\circ 42' \end{matrix}$$

Le differenze che passano fra gli angoli omologhi dei cristalli di molibdato di torio e degli altri molibdati su indicati non superano quelle che talvolta si osservano fra sostanze sicuramente isomorfe. È da notare, però, che, nel nostro caso, un indizio sicuro di una diversità notevole di struttura cristallina si ha nel fatto che l'unica bipiramide trovata nei cristalli di molibdato di torio non è stata mai osservata in quelli dei molibdati di Ca, Sr, Ba, Pb, Ce^{III}, La, Pr, Nd preparati allo stesso modo: sicchè la presenza, nei cristalli, di bipiramidi diverse non può in alcun modo ascriversi a condizioni di formazione differenti, che, come è noto, possono determinare la comparsa o l'assenza di determinate forme cristalline.

Anche nei cristalli naturali dei tungstati e molibdati tetragonali di Ca e di Pb la bipiramide {112} o non si conosce affatto, come nella wulfenite, o è molto rara e, quando si rinviene, del tutto subordinata (scheelite, stolzite).

Certamente, le relazioni che passano fra i cristalli di molibdato di torio e quelli degli altri molibdati ricordati sono assai interessanti, e meritano di essere approfondite con degli studi röntgenografici, che spero di poter eseguire fra breve.

È notevole che, per quel che riguarda la sfaldatura, il molibdato di torio si accorda perfettamente con quelli di Ca, Sr, Ba, Pb, Ce^{III}, La, Pr, Nd:

in tutti questi composti si ha, infatti, sfaldatura più o meno distinta secondo la base. Il segno della birifrangenza è positivo, come nel molibdato di ittrio, mentre è negativo in tutti gli altri molibditi di terre rare da me studiati.

Si è visto che il volume molecolare del molibdato di torio è = 112,2. Io ho trovato che il volume molecolare dei molibditi dei metalli delle terre rare è all'incirca triplo di quello dei molibditi di Ca e Pb. Assumendo formule equivalenti, con $\frac{2}{3}R^{\cdot\cdot}$ ovvero con $3R^{\cdot\cdot}$, i volumi molecolari dei molibditi di Ce, La, Pr, Nd diventano pressochè identici a quelli dei molibditi di Ca e Pb. Il molibdato di torio andrà comparato da un lato ai composti $R^{\cdot\cdot}MoO_4$, dall'altro a quelli $R^{\cdot\cdot}_2(MoO_4)_3$, tenendo conto che $\frac{1}{2}Th$ è equivalente a $R^{\cdot\cdot}$ e $\frac{3}{2}Th$ a $2R^{\cdot\cdot}$. Avremo allora:

	V		V
CaMoO ₄	47,1	Y ₂ (MoO ₄) ₃	137,4
PbMoO ₄	53,9	Nd ₂ (MoO ₄) ₃	149,5
($\frac{1}{2}$ Th)MoO ₄	56,1	Ce ₂ (MoO ₄) ₃	151,2
		Pr ₂ (MoO ₄) ₃	157,3
		La ₂ (MoO ₄) ₃	158,9
		$\frac{3}{2}$ Th(MoO ₄) ₃	168,3

Come si vede, assumendo formule corrispondenti, il volume del molibdato di torio risulta molto prossimo, sia a quelli dei molibditi dei metalli alcalino-terrosi, sia a quelli dei molibditi dei metalli delle terre rare. Le differenze sono dell'ordine di grandezza di quelle che si osservano fra coppie di sostanze tipicamente isomorfe (1).

Appariva, perciò, possibile l'esistenza di cristalli misti nei quali il torio sostituisse come vicariante sia gli elementi del gruppo del calcio, sia quelli delle terre rare. Qui riferirò soltanto sui risultati ottenuti con i molibditi di cerio (ceroso) e di torio.

Gr. 12 di molibdato anidro di sodio furono mescolati intimamente con 3 gr. di cloruro di cerio e 3 gr. di cloruro di torio. Il miscuglio fu portato a 1280°, dopo essere stato messo nel forno elettrico che aveva già una temperatura di 900°, e fu tenuto un'ora tra 1200° e 1280°. Si è lasciato, poi, lentamente raffreddare. Per lisciviazione si sono ottenuti circa 5 gr. di nitidissimi cristallini, evidentemente di due tipi. Uno era costituito da cristallini minutissimi, con la forma cristallina del molibdato di torio, però di colore giallo canarino assai pallido, ma molto netto. All'altro tipo appartenevano dei cristallini più grandi, di colore rosso aranciato, con la forma del molibdato ceroso.

(1) $100 \frac{V - V_1}{V_1}$ è = 19 per la coppia ($\frac{1}{2}$ Th) MoO₄ - CaMoO₄; = 23 per ($\frac{3}{2}$ Th) (MoO₄)₃ - Y₂(MoO₄)₃; = 6 per ($\frac{3}{2}$ Th) (MoO₄)₃ - La₂(MoO₄)₃. (Con V e V₁ sono indicati i volumi molecolari rispettivi dei componenti ogni singola coppia: V > V₁).

I primi sono molto piccoli, tanto che i più grandi, isolati, non misurano che mm. 0,05 nella loro maggiore dimensione. Anche il loro contenuto in cerio è tenue: ascende soltanto a circa 1 % di $Ce_2(MoO_4)_3$. I cristalli del tipo del molibdato ceroso misurano anche 0,5 mm. nella direzione dell'asse verticale e presentano le solite caratteristiche dei cristalli del composto puro, già da me ampiamente descritte nella Memoria ricordata. Il loro colore appare lievemente più pallido. Sono abbastanza ricchi in torio: contengono, infatti, 6,3 % $Th(MoO_4)_2$. La separazione del torio dal cerio fu fatta per mezzo del perossido di idrogeno, con tutte le cautele suggerite dagli specialisti.

I due molibdati di cerio ceroso e di torio presentano, perciò, una scambievole miscibilità allo stato solido, più estesa dalla parte del molibdato ceroso.

Le osservazioni ora riferite sui cristalli misti di molibdato di torio e di molibdato ceroso gettano qualche luce sulla polemica, che dura da alcuni mesi, fra G. Urbain e A. Dauvillier da un lato, D. Coster e G. v. Hevesy dall'altro intorno all'elemento 72. Sull'identità dell'elemento osservato da Dauvillier nel miscuglio delle terre rare contenente il celzio primitivo di Urbain, con quello riscontrato alcuni mesi più tardi da Coster e Hevesy in alcuni minerali zirconiferi, non può cadere dubbio, perchè Dauvillier ha dimostrato che le righe da lui descritte si sovrappongono con quelle che si ottengono dagli zirconici mediante la spettroscopia con i raggi X.

Dauvillier ha scoperto l'elemento 72 nei miscugli di terre ittriche ricchi in quell'elemento che Urbain, nel 1911, aveva chiamato celzio, e che ora, dopo le ricerche di H. M. Hansen e S. Werner, si può affermare non fosse, essenzialmente altro se non lutezio. Coster e Hevesy, fondandosi sul fatto che, secondo Bohr, l'elemento 72 deve essere un omologo superiore del zirconio, e, quindi, tetravalente, negarono che le righe osservate da Dauvillier potessero appartenere all'elemento 72, essendo state osservate in un miscuglio di terre rare, trivalenti. Urbain e Dauvillier hanno risposto che le terre ittriche si trovano spesso negli zirconici; che « i minerali delle terre rare contengono elementi di ogni specie »; che anche il torio, tetravalente, accompagna sempre le terre rare trivalenti nei minerali. Le osservazioni di Urbain ricevono una piena conferma dai miei risultati sperimentali, avendo io dimostrato che il torio ed il cerio possono sostituirsi isomorficamente, sia pure in proporzioni molto limitate, in composti semplicissimi, quali i loro molibdati normali. Se l'elemento 72 è davvero tetravalente, come pensano Coster e Hevesy in base alla teoria di Bohr, esso può benissimo trovarsi insieme colle terre rare trivalenti, e non allo stato di miscuglio, ma bensì di elemento vicariante⁽¹⁾.

(1) Questa osservazione è interessante, perchè i minerali delle terre rare, per lo più, hanno subito profonde trasformazioni, sono eterogenei, sicchè il contenere essi elementi di ogni specie, come dice Urbain, non prova affatto che quegli elementi sieno vicarianti.

Coster e Hevesy ritengono molto probabile che lo zirconio ordinario contenga almeno da 0,01 a 0,1 % dell'elemento 72, e soggiungono: « Especially the latter circumstance proves that the element 72 is chemically homologous to zirconium ».

Questa conclusione non può dirsi autorizzata, se si tiene conto delle mie ricerche sulle terre rare. Io ho mostrato, nel presente scritto, che Th^{IV} e Ce^{IV} possono sostituirsi isomorficamente: dal mio lavoro precedente già citato, emerge chiara la prova che Ce^{IV}, La^{III}, Pr^{III}, Nd^{III} sono in alto grado isomorfogeni con Ca^{II}, Sr^{II}, Ba^{II}, Pb^{II}. Dalla sostituzione isomorfa di elementi non può, perciò, nulla dedursi circa la loro omologia chimica. Nè è lecito trarre conclusioni di grande portata dal fatto che un dato elemento si trova sempre associato ad un altro in certi minerali. Scheeliti ed apatiti contengono sempre tracce e qualche volta (specie le apatiti), anche alcuni per cento di metalli del gruppo del cerio e dell'ittrio: non sarebbe davvero un'idea felice quella di considerare questo fatto come una prova che i metalli trivalenti delle terre rare sono chimicamente omologhi col calcio.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Relatività. — *Sui criteri per la caratterizzazione concreta dello spazio e del tempo.* Nota di E. PERSICO, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Dal punto di vista della teoria della Relatività generale gli eventi del mondo fisico si possono notoriamente individuare per mezzo di un sistema di coordinate x_0, x_1, x_2, x_3 , del tutto arbitrario (salvo certe larghe restrizioni qualitative), alla prima delle quali si dà il significato di tempo: le ipersuperficie $x_0 = \text{cost.}$, cioè gli insiemi degli eventi contemporanei, si possono dunque scegliere con grandissima arbitrarietà, e del pari arbitraria è, in ciascuna di esse, la scelta del sistema di coordinate spaziali⁽¹⁾. Ora, sta di fatto che il più delle volte la fisica non sfrutta per nulla questa ampia arbitrarietà, poichè si presenta ad essa, così come all'intuizione comune, un modo ben determinato di scindere lo spazio dal tempo. Ciò deriva, come è facile prevedere, e come del resto è noto, dalla grossolanità dei mezzi d'osservazione non solo della esperienza comune, ma anche della ordinaria fisica sperimentale: non sarà però forse inutile analizzare più da vicino in

⁽¹⁾ Una volta poi fissato il sistema di riferimento, si può, almeno idealmente, procedere alla determinazione sperimentale, punto per punto, dei coefficienti del ds^2 , mediante misure di tempo proprio, o anche con esperienze ottiche e meccaniche. Cfr. i complementi di G. Castelnuovo e di T. Levi-Civita al volume di A. Koppf: *I fondamenti della Relatività einsteiniana*.