

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

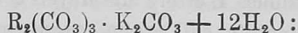
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

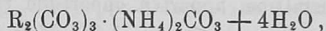
Chimica. — *Sui carbonati doppi di sodio e dei metalli del gruppo del cerio* ⁽¹⁾. Nota del Socio F. ZAMBONINI e del dottore G. CAROBBI ⁽²⁾.

Quasi venti anni or sono, R. J. Meyer ⁽³⁾ ha pubblicato un lavoro molto interessante sui carbonati doppi formati dal sodio, dal potassio, dall'ammonio con alcuni dei metalli della cerite (lantanio, cerio, praseodimio, neodimio).

I carbonati doppi col potassio furono ottenuti dal Meyer e da W. Hiller ⁽⁴⁾ nitidamente cristallini, e rispondevano alla formula generale



quelli di ammonio, invece, si separavano sotto forma di precipitati amorfi, che divenivano, però, dopo breve tempo cristallini. La loro formula generale era

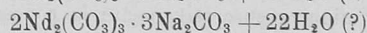
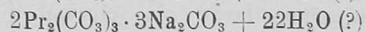
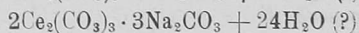
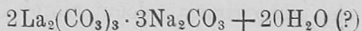


salvo che nel caso del composto ceroso, che conteneva $6H_2O$.

Risultati meno soddisfacenti ottennero Meyer e Hiller precipitando soluzioni di sali dei metalli indicati con carbonato sodico. I carbonati doppi si presentarono sotto forma di precipitati pesanti gelatinosi, i quali, anche restando in contatto per settimane con le acque madri, « kaum eine kristallinische Form erkennen lassen ».

Inoltre, essi si decomponivano con estrema facilità, tanto da rendere difficile l'ottenerli con composizione perfettamente costante. Meyer soggiunge che le analisi di questi composti si riferiscono, perciò, forse, a materiale non del tutto ineccepibile.

Le formule proposte sono le seguenti:



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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 4 agosto 1923.

⁽³⁾ *Die Reindarstellung der Ceriterden mit Hilfe ihrer Alkalidoppelkarbonate.* Z. anorg. allgem. Chem., 41, 97 (1904).

⁽⁴⁾ Il Meyer dice esplicitamente (loc. cit., pag. 97, nota 1) che la parte del lavoro su ricordato che ci interessa è, a prescindere da alcuni nuovi completamenti sperimentali, essenzialmente un sunto della dissertazione di W. Hiller: *Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden.* Berlino, 1904.

Come si vede, i carbonati doppi col sodio si differenzierebbero nettamente da quelli col potassio e con l'ammonio. Mentre, infatti, in questi ultimi il carbonato del metallo raro e quello di K o di NH_4 stanno nel rapporto molecolare 1:1, nel caso del sodio si avrebbe il rapporto 2:3.

A proposito di altre nostre ricerche⁽¹⁾, abbiamo avuto bisogno di preparare il carbonato doppio di lantanio e sodio, e ci è stato facile il rilevare che la descrizione del Meyer non era esatta. Infatti, il precipitato formatosi per aggiunta di una soluzione, satura a freddo, di carbonato di sodio ad una di un sale di lantanio (noi abbiamo adoperato il nitrato), esaminato al microscopio appena separatosi, è risultato completamente cristallino, costituito da aghetti piccolissimi e minuti, è vero, ma assai nitidi. Non rispondeva, perciò, alla realtà l'affermazione di Meyer, che il precipitato gelatinoso non diventa cristallino nemmeno dopo essere rimasto in contatto per settimane con le acque madri: esso è cristallino, invece, fin dal primo momento della sua formazione. L'errore di Meyer è dovuto, evidentemente, al fatto che egli si è contentato dell'esame macroscopico del precipitato e del semplice aspetto esteriore, senza ricorrere all'indagine microscopica.

Data la accertata possibilità di ottenere i carbonati doppi di Meyer in fasi nettamente cristalline, appariva opportuno riprenderli nuovamente in esame, tanto più che i risultati analitici del Meyer non sempre erano in accordo soddisfacente con i valori teorici richiesti dalle formule da lui adottate; sicchè la reale esistenza di carbonati doppi col sodio nel rapporto 2:3, invece di quello più semplice 1:1 rilevato nel caso del potassio ed in quello dell'ammonio, non poteva ritenersi posta fuori di ogni dubbio, tanto più che Cleve⁽²⁾ per il samario dà un carbonato doppio $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, appunto col rapporto 1:1.

Le nostre esperienze sono state eseguite precipitando le soluzioni dei nitrati di lantanio, cerio, praseodimio, neodimio e samario con soluzioni sature a freddo di carbonato sodico. Si ottengono dei precipitati voluminosi, i quali, in contatto delle acque madri, diminuiscono rapidamente di volume. I precipitati furono alle volte raccolti alla pompa appena formati, altre volte, invece, solo dopo che erano rimasti alcuni giorni in contatto col liquido dal quale si erano separati.

In ogni caso, furono sempre lavati con soluzioni diluite di carbonato sodico, delle quali si diminuiva successivamente la concentrazione.

Una purificazione completa dei composti riesce, naturalmente, impossibile, e non è nemmeno conveniente cercare di raggiungerla, perchè inevitabilmente si determinerebbe la decomposizione dei carbonati doppi.

(1) F. Zambonini e G. Carobbi, *Sui lantanati di Baskerville e Catlett*. Rend. Accad. Lincei, 1923, 2^a sem., pag. 53.

(2) Jahresberichte, pag. 488 (1885). Per i carbonati doppi di samario e potassio e di samario e di ammonio, Cleve ha trovato le stesse formule date più tardi dal Meyer ai carbonati doppi formati da La, dal Ce, dal Pr, dal Nd.

Le analisi furono eseguite precipitando i metalli rari allo stato di ossalati e determinando il sodio nel liquido filtrato come solfato.

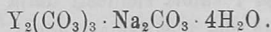
Per tutte le analisi si adoperò materiale secco all'aria, in equilibrio con l'umidità dell'ambiente ad una temperatura di circa 25°.

Una quantità notevole dell'acqua totale, circa la metà, è legata assai debolmente, e viene eliminata già sul cloruro di calcio.

L'altra metà, sfugge a 110°-120°: a questa temperatura è possibile ottenere la disidratazione completa qualora il riscaldamento sia prolungato, e si provveda a rimuovere la polvere, che in seguito alla disidratazione si raggruma, mediante un filo di platino. Se non si opera così, a 110°-120° rimangono ancora quantità variabili di acqua, oscillanti fra 0,40 e 1,42% nelle diverse esperienze eseguite, e che non sono in alcuna relazione semplice con l'acqua totale.

I nostri risultati ci permettono di stabilire in modo definitivo che, operando nelle condizioni indicate dal Meyer, il lantanio, il cerio, il praseodimio, il neodimio ed il samario formano col sodio dei carbonati doppi, rispondenti alla formula generale $R_2 \cdot (CO_3)_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 12H_2O$. È notevole il fatto, che questa formula è la stessa trovata dal Meyer per i carbonati doppi col potassio, e conferma quella data da Cleve per il carbonato doppio di samario e sodio $Sm_2(CO_3)_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 16H_2O$, salvo che per il numero delle molecole di acqua di cristallizzazione, che nei nostri composti è più basso. Naturalmente, non intendiamo affatto di escludere, per il carbonato doppio di samario e sodio, l'esistenza anche di un idrato con $16H_2O$.

Va anche ricordato, ad ulteriore conferma della formula da noi stabilita, che anche il carbonato doppio di ittrio e di sodio presenta il rapporto 1:1 dei due carbonati costituenti: la sua formula è, infatti,



Nel suo lavoro, il Meyer sostiene, a nostro avviso giustamente, che nei carbonati da lui studiati i metalli del gruppo del cerio fanno parte di ioni complessi, come risulta dal fatto che le soluzioni dei carbonati di neodimio e di praseodimio posseggono uno spettro individuale, come notarono per i primi Muthmann e Stützel⁽¹⁾. Appare, perciò, opportuno di scrivere le formule dei carbonati da noi preparati: $R \cdot (CO_3)_2Na \cdot 6H_2O$. In tutte le nostre esperienze, abbiamo rilevato che la precipitazione del lantanio, del cerio, del praseodimio, del neodimio e del samario avveniva quantitativamente.

Carbonato di lantanio e sodio: $La(CO_3)_2Na \cdot 6H_2O$.

Lo abbiamo preparato varie volte, ed abbiamo sempre ottenuto lo stesso prodotto, con identiche proprietà, sia che lo si separasse subito dalle acque madri, sia che restasse in contatto con queste per alcune ore. Il precipitato

(¹) Ber., 32, 2653 (1899).

apparentemente gelatinoso, spremuto alla pompa, esaminato al microscopio, si presenta formato da minutissimi sferoliti, con polarizzazione d'aggregato nitida: spesso si osservano bellissime croci nere, caratteristiche, che non si modificano ruotando il preparato. Se il precipitato rimane in contatto col liquido dal quale si è separato, al microscopio risulta costituito da aghetti esilissimi, per lo più riuniti in fascetti paralleli od anche ipoparalleli, con estinzione parallela alla direzione di allungamento, che è positiva. Si hanno anche gruppetti irregolari, che tendono a formare aggregati lamellari molto minuti.

Mentre Meyer, nelle sue esperienze, ha sempre versato la soluzione del sale di lantanio in quella del carbonato sodico, noi abbiamo, al contrario, aggiunto la soluzione del carbonato sodico a quella del lantanio o degli altri metalli rari. Non abbiamo, naturalmente, mancato di assicurarci che, operando nell'uno o nell'altro modo, si arriva allo stesso, identico prodotto.

La composizione chimica trovata è in perfetto accordo con quella calcolata.

	Calcolato	Trovato
	$\text{La}(\text{CO}_3)_2\text{Na} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
La	35.63	35.86
Na	5.90	6.20
H ₂ O	27.71	27.22

Meyer ha trovato La 35,28 e 35,40 %, Na 7,94 e 8,03: la sostanza da lui analizzata non era stata verosimilmente liberata del tutto dal carbonato di sodio. Del resto, lo stesso Meyer, a proposito del carbonato doppio di cerio e sodio, dopo aver notato le non trascurabili divergenze che esistono fra i risultati analitici ed i valori richiesti dalla formula da lui adottata, esprime il duplice dubbio che i carbonati doppi « amorfi » da lui descritti non sieno omogenei, e che il maggior contenuto in carbonato alcalino rispetto ai composti cristallizzati di potassio e di ammonio possa ascriversi a fenomeni di assorbimento da parte dei precipitati amorfi. Questa ipotesi del Meyer appare verosimile, anche se i suoi precipitati non erano veramente amorfi, ma molto finemente cristallini, essendo noto che aggregati di cristallini di dimensioni piccolissime possono trattenere abbastanza saldamente, sia per imbibizione, che per vero e proprio assorbimento, le acque madri.

Sotto questo punto di vista sono molto interessanti le osservazioni del Duclaux ⁽¹⁾ sulla coagulazione del solfato di chinina.

Carbonato di cerio e sodio: $\text{Ce}^{+++}(\text{CO}_3)_2\text{Na} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Fu preparato come il sale precedente, aggiungendo una soluzione satura a freddo di carbonato sodico ad una di nitrato di cerio. Il precipitato formato fu subito spremuto e lavato alla pompa come si è detto. Esso è

⁽¹⁾ Annales de l'Institut Pasteur, pag. 657 (1892).

perfettamente identico, per aspetto e proprietà ottiche, al composto di lantanio già descritto. Appena separatosi, appare costituito da piccolissimi sferoliti con nitidissima polarizzazione d'aggregato e magnifiche croci nere. Il precipitato rimasto in contatto con le acqui madri è, invece, formato da aghi riuniti, come nel caso del lantanio, in fascetti ed in aggregati lamellari. Gli aghetti presentano estinzione parallela alla direzione di allungamento, che è positiva.

Di questo composto, Meyer dice che, dopo lungo stare, presenta un tenue indizio di struttura cristallina.

L'analisi ha dato valori in perfetto accordo con la formula suindicata.

	Calcolato $Ce(CO_3)_2Na \cdot 6H_2O$	Trovato
Ce	35,84	36,04
Na	5,88	5,94
H ₂ O	27,62	27,54

Carbonato di praseodimio e sodio: Pr(CO₃)₂Na · 6H₂O.

Fu preparato mediante una soluzione di nitrato di praseodimio, ottenuta partendo da un ossido assai puro Pr₄O₇, che uno di noi ebbe in dono, tempo addietro, dal prof. W. Prandtl, grazie all'intercessione del prof. von Groth.

Anche di questo carbonato doppio, Meyer dice che non lascia riconoscere forme cristalline nemmeno dopo lungo riposo in contatto con le acque madri. Quello da noi preparato rimase, appunto, parecchi giorni in contatto con la soluzione dalla quale si era separato: dopo raccolto, lavato e seccato all'aria, appariva come una polvere di colore verdolino-pallidissimo, la quale aveva già macroscopicamente aspetto cristallino, che poteva paragonarsi a quello di lamelle minutissime di acido borico, salvo, s'intende, per il colore. Al microscopio si vede chiaramente, però, che quelle lamelle non rappresentano altro che degli aggregati complicati, qualche volta con polarizzazione d'aggregato abbastanza nitida. Più di rado che nel composto corrispondente di lantanio e di neodimio si hanno delle associazioni più semplici, costituite da aghetti ben discernibili, riuniti in gruppi paralleli od ipoparalleli ovvero anche fogliacei: questi ultimi segnano il passaggio agli aggregati lamellari descritti, e presentano estinzione ondulosa. Gli aghetti distinti possiedono i soliti caratteri: estinzione parallelamente alla direzione di allungamento, che è positiva.

L'analisi fu eseguita su gr. 0,1 di sostanza: i risultati ottenuti vanno, salvo che per il sodio, del quale si è trovato un leggero eccesso, facilmente spiegabile, sufficientemente d'accordo con la formula adottata.

	Calcolato $Pr(CO_3)_2Na \cdot 6H_2O$	Trovato
Pr	35,94	36,29
Na	5,87	6,72
H ₂ O	27,58	27,04

Carbonato di neodimio e sodio : $\text{Nd}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Na} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Secco all'aria, questo composto si presenta come una polvere di colore lilà-chiaro.

Al microscopio appare distintamente cristallina, composta di aggregati di aghetti paralleli ovvero subparalleli od anche a covoni o fogliacei. I cristallini aghiformi che li costituiscono, quando si rinvencono isolati, il che accade di frequente, sono assai nitidi. Presentano, al solito, estinzione parallela all'allungamento, che è positiva. In genere, non superano 0,02 mm. di lunghezza: raramente arrivano a 0,03 mm. Gli aggregati mostrano talvolta polarizzazione d'aggregato abbastanza netta, con la croce caratteristica che si sdoppia ruotando il preparato. Anche di questo composto Meyer dice che è amorfo. Lo stesso Meyer asserisce che si distingue dal sale analogo di praseodimio, per essere un poco solubile in eccesso della soluzione satura di carbonato sodico. In realtà, questa solubilità è minima. Noi abbiamo sbattuto del carbonato doppio di praseodimio e sodio con una soluzione di carbonato sodico satura a freddo. Il liquido, filtrato dopo alcune ore, dava allo spettroscopio, esaminato sotto lo spessore di 15 cm., un accenno quasi invisibile della banda di assorbimento caratteristica del neodimio nel giallo. L'analisi ha dato i seguenti risultati:

	Calcolato $\text{Nd}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Na} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Trovato
Nd	36,50	36,01
Na	5,82	6,51
H ₂ O	27,34	27,08

Carbonato di samario e sodio : $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Na} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Questo sale doppio è stato già preparato da Cleve⁽¹⁾, sotto forma di un precipitato voluminoso, amorfo, che si trasforma subito in una polvere bianco-gialliccio, costituita da aggregati cristallini microscopici. Come abbiamo già veduto, la formula data da Cleve è $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Na} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Per preparare il carbonato doppio di samario e sodio noi ci siamo serviti di un ossido di samario, lievemente impuro per neodimio, avuto dal prof. Prandtl, sempre grazie al cortese interessamento del prof. von Groth.

Le nostre osservazioni concordano perfettamente con quelle di Cleve. Precipitando la soluzione di nitrato di samario con una di carbonato sodico satura a freddo, si forma un precipitato voluminoso, che diminuisce rapidamente di volume. Spremutato subito alla pompa e lavato, al microscopio risulta formato da minutissime rosette sferulitiche, assai nitide e caratteristiche. Se il precipitato rimane per alcuni giorni in contatto con le acque madri, ad una temperatura di circa 25°, si decompone.

(1) *Contributions to the Knowledge of Samarium, pres. to the Roy. Society of Sciences of Upsala*. 13 febbraio 1885. Jahresberichte, pag. 488 (1885).

Il carbonato doppio di samario e sodio, secco all'aria, è una polvere bianca, lievemente gialliccia. L'analisi concorda bene con la solita formula:

	Calcolato Sm(CO ₃) ₂ Na · 6H ₂ O	Trovato
Sm	37,46	36,68
Na	5,68	6,33
H ₂ O	26,92	26,83

Per cercare di spiegare la divergenza fra Cleve e noi riguardo al numero delle molecole di acqua di cristallizzazione, abbiamo voluto indagare se il nostro carbonato doppio fosse in grado di assumere dell'altra acqua, qualora si trovasse in ambiente saturo di umidità. Posto sull'acqua in essiccatore, in 24 ore subì un'aumento di peso di circa il 6%; ma non si trattava di un nuovo idrato, bensì di un semplice fenomeno di condensazione superficiale: in pochi minuti infatti, sul piatto della bilancia, ritornava al peso iniziale. Il sale doppio da noi preparato ed analizzato è, perciò, molto stabile.

Abbiamo iniziato altre ricerche sui carbonati doppi che il lantanio, il cerio, il praseodimio, il neodimio ed il samario formano con altri metalli alcalini. Sui risultati ottenuti, riferiremo in seguito.

Anatomia. — *Processi regressivi reversibili nelle cellule coltivate « in vitro ».* — *Dei limiti di alterazione cellulare compatibili colla vita* (1). Nota del CORRISP. GIUSEPPE LEVI (2).

La mancanza di mezzi tecnici adeguati non ci permetteva, prima della scoperta del metodo delle colture « in vitro », di analizzare in modo conveniente la struttura delle cellule e dei tessuti viventi, e meno ancora di sorprenderne le trasformazioni durante le varie fasi della loro vita.

Così pure delle alterazioni regressive delle cellule noi avevamo riconosciute solamente le più appariscenti e grossolane, e per di più non vi era alcun mezzo per sceverare quelle, che inesorabilmente terminano colla morte, da altre suscettibili di scomparire, senza che la vitalità delle cellule ne soffra, quando le condizioni sfavorevoli vengono a cessare.

Burrows (1913) accenna alla possibilità, che cellule, nelle quali sono apparse goccioline di grasso, continuano a vivere ed a riprodursi, e che talora queste goccioline scompaiano successivamente. Io ne diedi la conferma, 1919, ed a riprova che una quantità anche rilevante di grasso non indica un abbassamento delle attività cellulari, riferii un reperto comune nelle colture, e che ho in seguito ripetutamente accertato: la divisione mitotica di cel-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto anatomico di Torino.

(2) Pervenuta all'Accademia il 7 luglio 1923.