

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 lantanati di Baskerville e Catlett* ⁽¹⁾. Nota del Socio FERRUCCIO ZAMBONINI e del dott. GUIDO CAROBBI ⁽²⁾.

Quasi venti anni or sono, Charles Baskerville e George F. Catlett ⁽³⁾ in un loro interessante lavoro hanno descritto alcuni composti, fino allora sconosciuti, rispondenti alle formule seguenti: $\text{Na}_2\text{La}_4\text{O}_7$, $\text{NaH}_9\text{La}_5\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiH}_9\text{La}_5\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KH}_9\text{La}_{10}\text{O}_{15} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{H}_9\text{La}_5\text{O}_{15})_2$.

I due chimici americani, che erano stati guidati nelle loro ricerche dalla « somiglianza del lantanio all'alluminio », considerarono i corpi da loro preparati come dei lantanati, analoghi agli alluminati, e chiamarono tetralantanato il composto $\text{Na}_2\text{La}_4\text{O}_7$, del quale misero in evidenza la somiglianza col ben noto composto corrispondente del boro, metalantanati e polimetalanatanati gli altri.

Ora, un esame un poco approfondito della Memoria di Baskerville e di Catlett permette di rilevare facilmente che le basi teoriche e sperimentali del loro lavoro sono assai deboli, e tali da legittimare seri dubbi sulla reale esistenza dei composti da loro descritti, o, per lo meno, sulla esattezza delle formule proposte.

La stessa idea direttrice dei due chimici americani « the resemblance of lanthanum to aluminum » non appare molto felice. Infatti, la somiglianza del lantanio all'alluminio è molto limitata, e quanto noi conosciamo intorno a questi due elementi non ci conduce, certo, a prevedere la esistenza di composti del lantanio corrispondenti agli alluminati.

È vero che sia il lantanio che l'alluminio appartengono allo stesso gruppo, il terzo del sistema periodico degli elementi, ma mentre l'alluminio è spiccatamente anfotero, il lantanio, d'accordo col fatto di essere uno degli elementi a peso atomico elevato del suo gruppo, ha proprietà basiche nettissime.

Come è noto, i metalli delle terre rare rappresentano le basi più forti fra i metalli trivalenti; e l'ossido di lantanio, poi, è il più basico di tutte le terre rare. Per quel che riguarda l'idrossido di lantanio, infine, Vesterberg ⁽⁴⁾ lo considera come una base di forza paragonabile a quella dell'idrossido di ammonio. Ci troviamo, perciò, di fronte a proprietà ben diverse da quelle dell'alluminio, sicchè l'esistenza di lantanati corrispondenti agli alluminati

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 18 luglio 1923.

⁽³⁾ *Contributions to the chemistry of the rare earths. Lanthanates.* Journal of the Amer. Chem. Soc., 1904, XXVI, 75-80.

⁽⁴⁾ *Zeitschr. für anorg. Chemie*, 1916, XCIV, 371.

non sembra molto verosimile. Tutt'al più, siccome il lantanio, insieme agli altri elementi delle terre rare, è isomorfogeno con l'alluminio in alcuni composti complessi, come, per esempio, l'ortite $[\text{SiO}_4]_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ce ecc.})_3(\text{OH})\text{Ca}_2$, così potrebbe pensarsi alla possibilità di una sostituzione isomorfa, parziale, del lantanio all'alluminio degli alluminati.

Ad ogni modo, queste obiezioni teoriche non avrebbero importanza, se i risultati sperimentali di Baskerville e di Catlett non prestassero il fianco a critiche fondate. I due chimici americani hanno preparato i loro lantanati con due metodi: fusione dell'ossido di lantanio con i carbonati alcalini e digestione prolungata dell'ossido con soluzioni concentrate di idrossidi alcalini a 100° . Per liberare il prodotto formatosi dal carbonato alcalino fu impiegata l'acqua; per gli idrossidi alcalini l'alcool ed una soluzione di cloruro di ammonio nel caso dell'idrossido di bario. Ora, è facile vedere che tali mezzi di purificazione non sono consigliabili. È ben noto, infatti, che i composti del lantanio sono fortemente idrolizzabili, sicchè è evidente che, trattando con acqua il prodotto della reazione dell'ossido di lantanio col carbonato sodico, non si ottiene certamente il lantanato eventualmente formatosi, ma i prodotti *insolubili* della sua idrolisi. Nè il fatto che la sostanza indisciolta abbia aspetto cristallino basta a dimostrare che l'acqua non l'abbia decomposta: basterà ricordare, fra le molte adatte che si potrebbero menzionare, le belle esperienze di J. M. van Bemmelen e di E. A. Klobbie⁽¹⁾, dalle quali risulta che, fondendo ossido ferrico con carbonato e cloruro sodico, si forma un composto $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, il quale, se si cerca di separarlo dai sali alcalini con acqua, si idrolizza completamente, fino a ridursi ad ossido ferrico idrato, conservando la forma dei cristalli primitivi. Osservazioni analoghe possono farsi circa l'impiego dell'alcool, che, anche se adoperato anidro, doveva di necessità idratarsi in contatto con le soluzioni acquose di idrossidi alcalini da eliminare.

Quanto, poi, all'eliminazione del carbonato di litio mediante l'acido acetico al 5 %, gli autori non hanno affatto dimostrato che quell'acido non attaccasse il lantanato.

Vi è, inoltre, da osservare che tutti i prodotti ottenuti da Baskerville e Catlett contenevano biossido di carbonio, che giungeva fino al 4,3 % nel lantanato di litio. Ora, i due chimici americani hanno ammesso senz'altro che quel biossido di carbonio fosse unito al lantanio sotto forma di carbonato anidro $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, ipotesi puramente gratuita e del tutto improbabile, sia perchè in presenza di acqua, come è il caso dei preparati di Baskerville e Catlett, ci si aspetterebbe di trovare uno degli idrati del carbonato di lantanio, sia perchè nulla autorizza ad escludere la formazione di carbonati

(1) *Ueber das amorphe wasserhaltige Eisenoxyd u. s. w.* Journal für prakt. Chemie, 1892, XLVI, 497.

doppi di lantanio e dei metalli alcalini. Va, infine, ancora notato che non è data alcuna giustificazione del diverso ufficio assegnato ad una parte dell'acqua trovata nei metalantanati idrati, sicchè le formule proposte appaiono del tutto arbitrarie.

In tale stato di cose, ci è sembrato assai opportuno il riprendere in esame i lantanati di Baskerville e di Catlett, in modo da giungere a stabilire con certezza se essi realmente esistono, e, in caso di risposta affermativa a questa prima questione, quale sia la loro vera formula. Un tale studio prometteva di condurre a risultati definitivi soltanto ricorrendo a mezzi più adatti di quelli aoperati da Baskerville e Catlett per isolare i vari prodotti della reazione, ed assicurandosi, mediante l'esame microscopico, della omogeneità delle sostanze da sottoporre ad analisi.

Noi abbiamo cominciato le nostre ricerche, ripetendo le esperienze di Baskerville e di Catlett sulla formazione del tetralantanato disodico $\text{Na}_2\text{La}_4\text{O}_7$. Abbiamo operato esattamente come i due chimici americani, mantenendo in fusione per tre ore, alla soffieria, in un crogiolo di platino, un miscuglio di 2 gr. di ossido di lantanio e di 8 gr. di carbonato sodico. L'ossido di lantanio era stato preparato da un nitrato di lantanio esaidrato abbastanza puro, che conteneva soltanto tenuissime quantità di praseodimio e tracce appena di neodimio.

Il prodotto della fusione appariva cristallino; esaminato al microscopio, si vedeva nettamente una grande quantità di cristallini piccolissimi di carbonato di sodio anidro, ben riconoscibili in base alle loro proprietà, riferite nell'interessante lavoro di F. E. Wright⁽¹⁾ sull'applicazione dei metodi ottico-cristallografici al riconoscimento dei composti chimici, sia mediante il confronto con preparati puri.

Oltre, poi, a piccole quantità di prodotti non identificabili, si notavano, come risultato principale della reazione, numerosissimi cristallini tabulari, a contorno esagonale, che a nicol incrociati, in luce parallela, restavano perfettamente oscuri in qualunque azimut. In luce convergente, per la loro piccolezza, non si vedeva alcuna figura di interferenza. Per isolare i cristallini in questione, pensammo di ricorrere alla separazione mediante i liquidi pesanti. Era, infatti, inverosimile che un eventuale lantanato formatosi avesse esattamente il peso specifico del carbonato di sodio anidro.

Il prodotto della fusione fu polverizzato finemente e messo nello ioduro di metilene successivamente diluito. Non fu possibile, però, separare che una quantità piccolissima delle laminette esagonali abbastanza pure, e la causa di questo insuccesso risiede nelle dimensioni eccessivamente piccole di quei cristallini, nei quali la distanza fra due lati paralleli dell'esagono che ne forma il contorno varia, per lo più, fra 0,7 e 1,1 centesimi di millimetro; mentre

(¹) Journal Amer. Chem. Soc. 1916, XXXVIII, 1647.

nei più piccoli si scende a soli 0.003 mm. In qualche cristallino eccezionalmente grande la distanza fra due lati paralleli dell'esagono base raggiunge 0,05 mm. Date queste dimensioni, è evidente che è pressochè impossibile ottenere una polvere, nella quale quei cristalli siano liberi, privi di carbonato sodico aderente, sicchè la separazione con i liquidi pesanti deve necessariamente fallire, perchè, come è noto, per la sua riuscita occorre che le sostanze da separare sieno isolate l'una dall'altra ed in granelli non troppo minuti.

Ad ogni modo, il materiale ottenuto mediante i liquidi pesanti si componeva essenzialmente di tavolette a contorno esagonale, alle quali aderiscono minute particole di carbonato sodico e di altri prodotti indecitrabili. Purificate ancora, le laminette sono state trattate con acido cloridrico diluito, al microscopio. Si è, così, potuto assodare che lo svolgimento di biossido di carbonio avviene soltanto dalle sostanze attaccate ai cristallini, i quali si sciolgono senza effervescenza. Microchimicamente si è potuto anche accertare che la formazione di cristallini di fluosilicato sodico era tanto minore, quanto maggiore era la purezza delle tavolette esagonali. In base ai risultati accennati, appariva assai probabile che queste ultime fossero costituite da ossido di lantanio cristallizzato. Questo composto è stato preparato molti anni fa da A. E. Nordenskjöld⁽¹⁾ in cristallini microscopici, che furono riferiti al sistema rombico: Groth⁽²⁾, però, ha osservato, in base alle misure dello stesso Nordenskjöld, che essi sono, secondo ogni probabilità, trigonali, assai prossimi, per i valori angolari, a quelli di Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 . I cristalli da noi preparati sono sicuramente trigonali od esagonali: anche con la lamina di gesso non si scorge, nei cristallini poggiati sulla base, la minima traccia di birifrangenza. Alcuni cristalli più nitidi permettono di stabilire che con la base non è combinato un romboedro, ma, molto probabilmente, una bipiramide esagonale.

Nei cristalli di Nordenskjöld si ha, appunto, la combinazione di un prisma esagono con una bipiramide esagonale $\{31\bar{1}\} \{10\bar{1}\}$. Nei nostri preparati la base ha sovente contorno esagonale regolarissimo, alle volte due lati paralleli sono più lunghi degli altri. In alcuni casi si ha contorno trigonale, con i lati alterni ugualmente lunghi, mentre di rado si ha contorno rombico.

I nostri cristalli hanno habitus tabulare secondo la base, mentre quelli di Nordenskjöld sono prismatici⁽³⁾. La differenza non ha alcuna importanza, dipendendo, evidentemente, dalle condizioni di formazione. Nel lavoro ri-

(1) Pogg. Ann. 1861, CXIV, 617.

(2) *Chemische Krystallographie*, I, 99.

(3) Molti anni fa Högbom (Bull. Soc. chim., 1884 [2], XLII, 2) ha riferito di aver ottenuto l'ossido di didimio cristallizzato in forma di tavolette esagonali; ed aveva, appunto, fatto rimarcare l'importanza che questo fatto aveva per le relazioni fra i metalli delle terre rare e quelli trivalenti, come l'alluminio ed il ferro.

cordato di van Bemmelen e di Klobbie è appunto discusso a lungo il diverso abito dei cristalli di ossido ferrico, preparati in vari modi ed a differenti temperature. Ad ogni modo, noi abbiamo voluto preparare dell'ossido di lantanio cristallizzato, il che ci è stato facile grazie alla cortesia del prof. O. Scarpa, di Torino, il quale ha messo a disposizione di uno di noi uno dei suoi interessantissimi nuovi forni ad arco. Nel forno Scarpa, l'ossido di lantanio, contenuto in un crogiuolo di grafite, non solo fonde facilmente, ma addirittura si evapora. Facendo agire la corrente per pochi minuti, dopo

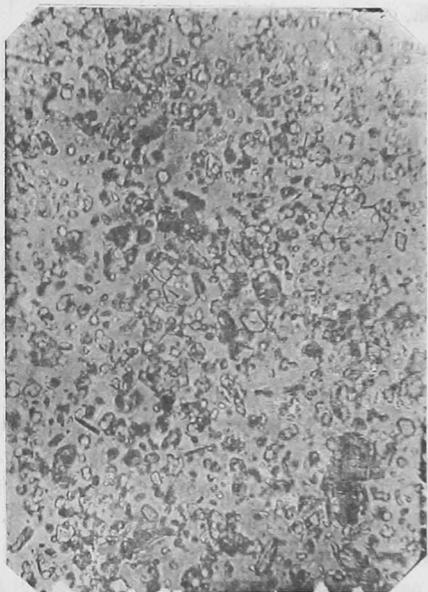


FIG. 1.

il raffreddamento del forno si sono trovati, sul fondo del crogiolo, numerosi cristallini prismatici, molto allungati, incolori o lievemente grigiastri, che raggiungono anche una lunghezza di 5 mm. Nessuno era terminato alle estremità dell'asse verticale. Nella zona di allungamento non si sono osservate altre faccette che quelle di un prisma esagonale. La direzione di allungamento è negativa; è notevole il fatto che anche Al_2O_3 e Fe_2O_3 sono otticamente negativi.

I cristallini di ossido di lantanio da noi preparati tenuti in contatto con l'acqua, sia a caldo che alla temperatura ordinaria, per qualche tempo, non subiscono modificazioni. Essi si ritrovano, infatti, inalterati, quando si tratti con acqua, fino a sparizione della reazione alcalina nelle acque di lavaggio, il prodotto della fusione dell'ossido di lantanio col carbonato sodico. La sostanza bianca, pesante, cristallina, che rimane indisciolta, esaminata al microscopio (fig. 1), appare nettamente eterogenea. Si scorgono, infatti,

benissimo, le tavolette esagonali descritte e, poi, oltre a grumi torbidicci di indefinibile natura, dei fascetti allungati, costituiti da aghetti birifrangenti, i quali estinguono parallelamente alla direzione di allungamento, che è positiva. Dato il fatto che la sostanza indisciolta contiene, oltre al lantanio ed al sodio, biossido di carbonio ed acqua in quantità variabili entro limiti assai estesi, a seconda del trattamento fatto subire al prodotto della fusione (1), abbiamo pensato che gli aghetti birifrangenti ora descritti potessero essere formati da un carbonato doppio idrato di lantanio e sodio. Un composto di questo genere è stato descritto da R. J. Meyer (2), come una sostanza amorfa, gelatinosa, di formula $2 \text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$. Ripreparando il composto nel modo indicato dal Meyer, abbiamo potuto riconoscere che esso, in realtà, non è amorfo, ma cristallino, e che si presenta in minutissimi aghetti birifrangenti, riuniti anche in fascetti, con le identiche proprietà di quelli sopra descritti (3).

Possiamo perciò concludere che il lantanato $\text{Na}_2\text{La}_4\text{O}_7$, preparato secondo le indicazioni di Baskerville e Catlett, è un miscuglio di ossido di lantanio, di sostanze indefinite, e del carbonato doppio $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, risultante, quest'ultimo, dall'azione dell'acqua sul prodotto della fusione dell'ossido di lantanio col carbonato sodico.

L'analisi di Baskerville e di Catlett, La_2O_3 88.00 Na_2O 8.00 CO_2 2.50 H_2O (per diff.) 1.50 non si accorda, però, con le nostre osservazioni, essendo troppo tenue la quantità di CO_2 da loro trovata, che non basta a trasformare in carbonato il sodio. Avendo lavorato esattamente nelle condizioni indicate dai due studiosi americani, non ci è possibile spiegare l'analisi di Baskerville e di Catlett che, o ammettendo un qualche errore di trascrizione, ovvero che le esperienze sono state eseguite in maniera non precisata sufficientemente, sicchè non è possibile ripeterle esattamente.

Per togliere ogni dubbio intorno alla esattezza dei nostri risultati, abbiamo eseguito altre due esperienze. In una il miscuglio di ossido di lantanio e di carbonato di sodio, nelle proporzioni indicate da Baskerville e Catlett, fu tenuto per tre ore in un forno elettrico, ad una temperatura di poco oscillante intorno ai 1200° ; nell'altra, invece, il riscaldamento fu eseguito con una lampada Mecker, anzichè con la soffieria. Ma anche le due nuove esperienze non modificarono minimamente i risultati ottenuti con le altre. Esaminando al microscopio i prodotti delle fusioni, si sono osservate le solite tavolette esagonali, più minute nell'esperienza eseguita riscaldando

(1) Noi abbiamo trovato una volta 76,55 % La_2O_3 e 3,93 % Na_2O , un'altra 81,67 % La_2O_3 . Baskerville e Catlett nella sostanza seccata a 100° trovarono 88 % La_2O_3 , 8 % Na_2O . A seconda dell'azione dell'acqua si giunge a risultati molto diversi.

(2) Zeitschr. für anorg. Chemie, 1904, XLI, 97.

(3) Dimostreremo, in un prossimo lavoro, che il carbonato descritto da R. J. Meyer risponde, in realtà, alla formula $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

con la lampada Mecker, più grandi e nitide in quella eseguita al forno elettrico a 1200°. In quest'ultima, anzi, i cristallini a contorno esagonale erano più numerosi e più belli di quelli ottenuti con la soffieria. Anche variando le condizioni sperimentali e, specialmente, la temperatura, noi abbiamo ottenuto sempre lo stesso risultato, sicchè possiamo affermare con tutta certezza che, nelle condizioni indicate da Baskerville e da Catlett, il lantanato $\text{Na}_2 \text{La}_4 \text{O}_7$ non si forma affatto.

Quanto agli altri « lantanati » descritti dai due studiosi americani, basta esaminare le analisi, riportate nella tabella seguente, per riconoscerne la natura.

		La_2O_3	Na_2O	Li_2O	K_2O	BaO	CO_2	H_2O	
I	$\text{Na H}_9 \text{La}_5 \text{O}_{15} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	79.60	2.80	—	—	—	3.00	14.6	
II	$\text{Li H}_9 \text{La}_5 \text{O}_{15} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	82.9	—	1.2	—	—	4.3	9.8	ins. 1.3
III	$\text{KH}_9 \text{La}_{10} \text{O}_{15} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$	79.5	—	—	2.53	—	0.40	18.69	
IV	$\text{Ba} (\text{H}_9 \text{La}_5 \text{O}_{15})_2$	75.97	—	—	—	6.05	2.8	14.9	

Tutti questi pretesi composti sono stati ottenuti riscaldando a bagnomaria ossido di lantanio con $\text{Na}(\text{OH})$, $\text{K}(\text{OH})$, $\text{Li}(\text{OH})$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Essi sono, evidentemente, dei miscugli di ossido e di idrossido di lantanio con idrossido e carbonato di sodio, di litio, di potassio e di bario. Nei composti I e II si deve essere formato anche carbonato di lantanio. È possibile, poi, che fossero presenti anche dei carbonati doppi, ma è più probabile che la lunga digestione a bagnomaria ne abbia determinato la decomposizione, anche se si erano in un primo tempo formati.

Anatomia. — *Sulla natura degli elementi coltivati da espianti di cuore di embrioni di pollo dal 3° al 10° giorno d'incubazione* (1). Nota del Corrisp. GIUSEPPE LEVI (2).

Fra i tessuti suscettibili di essere coltivati « in vitro », il miocardio di embrioni di pollo non dà quasi mai risultato negativo; ciononostante ben pochi hanno precisato la natura delle cellule che tanto rigogliosamente emigrano e si moltiplicano nelle colture di quell'organo. Fra gli autori che hanno sicuramente ottenuto colture di elementi muscolari ricorderò Burrows, Braus, Congdon, W. ed M. Lewis, G. Levi.

Secondo Congdon il miocardio di embrioni sino al 5° giorno può crescere nel coagulo; ma quello di embrioni più inoltrati è poco probabile, secondo quest'A., che abbia tale proprietà.

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

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