

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

Saponificazione del composto acetilico. — Gr. 2 di composto acetilico fu addizionato con potassa alcoolica e riscaldato a bagno-maria in un palloncino con refrigerante a ricadere per 1/2 ora. Dopo pochi minuti la sostanza era tutta disciolta con intensa colorazione rossa, e come tale si mantenne sino alla fine

La soluzione venne poscia svaporata per scacciare l'eccesso di alcool, e addizionata con acqua venne in seguito acidificata con acido solforico diluito, col quale si produsse un precipitato che fu sottoposto a distillazione in corrente di vapore d'acqua. Nel liquido distillato fu confermata la presenza dell'acido acetico con le note reazioni. Durante la distillazione la sostanza prese l'aspetto di un olio leggermente colorato in bruno nuotante alla superficie del liquido, e che solidificò con raffreddamento; quindi facilmente si potè raccogliere sopra un filtro, lavare e cristallizzare dall'alcool diluito. Tale sostanza, che io speravo identificare per artemisina, presenta invece delle proprietà acide, che conserva anche dopo il riscaldamento sino al punto di fusione, e quindi si scioglie facilmente nei carbonati alcalini e riprecipita allo stato cristallino per aggiunta di acido solforico. Fonde alla temperatura di 220°.

Questo fatto dimostra che per saponificazione del composto acetilico non si riproduce l'artemisina, ma viene disciolto il legame lattonico esistente nella sua molecola, formandosi una nuova sostanza di natura acida, assai stabile.

Lo studio di tale sostanza, che ritengo importante per confermare la formola di costituzione da me assegnata all'artemisina, sarà argomento di una prossima comunicazione.

Chimica. — *Ricerche analitiche sulla scheelite di Traversella* (1). Nota del dott. G. CAROBBI, presentata dal Socio F. ZAMBONINI (2).

La scheelite di Traversella è stata già oggetto di ricerche chimiche da parte di vari studiosi; ma il suo studio, dal punto di vista chimico, non può dirsi ancora esaurito.

La prima analisi della scheelite di Traversella è dovuta a F. A. Bernouilli (3), il quale non dosò altro che triossido di tungsteno ed ossido di calcio:

WO ₃	80,70
CaO	19,25
	<hr/>
	99,95

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

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

(3) Pogg, Ann., 61, 573.

Nel 1873 Horner ⁽¹⁾ trovò nella nostra scheelite, mediante lo spettroscopio, il didimio, e questa osservazione fu la spinta a ricerche molto più complete del Cossa. Questo distinto chimico ⁽²⁾ stabilì che la scheelite di Traversella oltre al didimio ⁽³⁾, contiene anche cerio e lantanio, e determinò anche la quantità complessiva degli ossidi di questi tre elementi, che trovò eguale, in media, a 0,22%. In un'analisi completa, il Cossa ottenne i seguenti valori:

WO ₃	80,79
Terre rare	0,19
CaO	19,46
	<hr/>
	100,44

Molti anni dopo H. Traube ⁽⁴⁾ scoprì che le scheeliti contengono sempre molibdeno, in quantità variabili da tracce minime fino all'8,23% nella varietà bruno-rossa di Zinnwald, cristallizzata, ed al 7,63% e 8,09% in quella massiccia grigia della Pot Mine, nell'Africa australe.

Per i cristalli rispettivamente grigio-giallastri (I) e giallo-miele (II) di Traversella, il Traube trovò la composizione seguente:

	I	II
WO ₃	78,57	79,68
MoO ₃	1,62	0,76
CaO	19,37	19,29
(Ce, La, Di) ₂ O ₃	tr.	tr.
	<hr/>	<hr/>
	99,56	99,73

Altre analisi sono state pubblicate, ancor più di recente, dal Colomba ⁽⁵⁾, il quale avrebbe osservato che quantità abbastanza notevoli di magnesio possono sostituire il calcio. Le analisi del Colomba sono le seguenti:

	WO ₃	MoO ₃	CaO	MgO	
Varietà incolore	77,03	3,15	19,73	—	99,91
" bruno-rossiccia	77,35	2,46	18,33	1,67	99,81
" bruno-verdastra	78,75	1,47	19,23	0,55	100,00
" giallo-arancio	79,68	0,72	19,43	tr.	99,83

Nuove indagini apparivano, però, necessarie per completare le ricerche intorno alla composizione chimica della scheelite di Traversella. Nessuno di

⁽¹⁾ Chem. News, 28, 282 (1873).

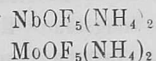
⁽²⁾ *Ricerche chimiche e microscopiche su rocce e minerali d'Italia*, pag. 283.

⁽³⁾ In realtà, come fu stabilito poi, il didimio era un miscuglio di neodimio e di praseodimio.

⁽⁴⁾ Neues Jahrbuch für Gem. Geol. u. s. w., 1890, VII, 372.

⁽⁵⁾ Rend. Acc. Lincei, 1906, XV, 1° sem., 281.

coloro che l'hanno analizzata ha fatto cenno della presenza eventuale del niobio e del tantalio; sembra, anzi, che questi elementi non siano stati nemmeno ricercati; eppure la presenza di questi elementi è possibile, se si pensa che il Carnot⁽¹⁾ trovò 0,4 % Ta₂O₅ nella scheelite di Meymac, nel Corrèze. D'altra parte è ben noto che il minerale più importante del tungsteno, la wolframite, contiene spesso niobio e tantalio: il pentossido di quest'ultimo elemento, nella varietà di Meymac, arriva, secondo Carnot, a 1,10 %. Sono, inoltre, ben note le intime relazioni cristallografiche, conosciute grazie alle ricerche di Marignac e di Mauro (sussidiate, quest'ultime, dagli studi cristallografici di E. Scacchi), fra composti di niobio e di molibdeno (o di tungsteno) di eguale formula generale, relazioni che permettono di considerare come possibile una sostituzione, per lo meno molto limitata, del niobio al molibdeno (ed al tungsteno), senza variazione notevole della struttura cristallina. Basterà ricordare, come esempio tipico, i due composti rombici:



preparati il primo da Marignac⁽²⁾ ed il secondo dal nostro Mauro⁽³⁾. Le costanti cristallografiche di questi due composti sono vicinissime:

	<i>a</i>	:	<i>b</i>	:	<i>c</i>
NbOF ₅ (NH ₄) ₂ . . .	0,4184	:	1	:	1,058
MoOF ₅ (NH ₄) ₂ . . .	0,4214	:	1	:	1,0200

Anche gli elementi rari contenuti nella scheelite di Traversella meritano un più attento esame, diretto non soltanto a stabilire esattamente la loro natura, ma anche le loro proporzioni quantitative, se e per quanto è possibile. Soprattutto interessante appariva l'accertare se, oltre ai metalli del gruppo del cerio, erano presenti, ed in quali quantità, quelli dei gruppi del terbio e dell'ittrio.

Infine meritava di essere indagata la presenza o meno dello stronzio. Quest'ultima ricerca era tanto più opportuna dopo gli studi recenti del Porlezza sulla scheelite di Sardegna, nella quale è stata appunto constatata la presenza dello stronzio. Bario e stronzio possono benissimo rinvenirsi nella scheelite, se si pensa all'isomorfismo perfetto esistente fra molibdati e tungstati di calcio, stronzio e bario, isomorfismo messo in luce per i molibdati da Hiortdahl⁽⁴⁾, per i tungstati da Zambonini⁽⁵⁾.

(1) Compt. rend., 1874, LXXIX, 637.

(2) *Oeuvres complètes*, II, 268.

(3) Gazz. chim. ital., 1889, XIX, 190.

(4) Z. für Kryst., 12, 411 (1887).

(5) Z. für Kryst., 41, 61 (1905).

Per tutte queste ragioni io ho creduto opportuno sottomettere a ricerche, per quanto dipendeva da me accurate, un bel cristallo di scheelite di Traversella, di colore da giallo-bruno a giallo-miele, posseduto dal prof. Zambonini. Procedetti con tutto lo scrupolo alla eliminazione delle poche particole di sostanze estranee aderenti alla scheelite; mi assicurai, mediante una forte lente ed un minuto esame dei singoli frammentini cerniti, della perfetta purezza del materiale preparato per l'analisi.

Nell'analisi definitiva furono adoperati 24 gr. circa di scheelite. La polvere finissima del minerale fu decomposta con acido nitrico in una capsula di porcellana. Si tirò, poi, a secco e si tenne la massa residua per alcune ore a circa 100°, dopo di che si riprese con acqua ed acido cloridrico. L'idrato tungstico, giallo, raccolto sul filtro, fu trattato con idrossido di ammonio. Il residuo insolubile fu ritrattato ancora con acido nitrico, tirato a secco ecc. come ora si è detto, e la parte insolubile fu digerita con idrossido di ammonio. La porzione indisciolta fu calcinata e pesata, ma conteneva, evidentemente, ancora tungsteno. Fu perciò fusa con carbonato sodico puro e il prodotto della fusione venne decomposto come al solito. La parte indisciolta nell'acqua acidulata con acido solforico fu, questa volta, trattata con solfuro di ammonio. La parte rimasta indisciolta venne calcinata e pesata: non conteneva più tungsteno, nè molibdeno. Venne fusa con solfato acido di potassio: il prodotto della fusione ripreso con soluzione di acido solforico al 5%, dette, come prodotto d'idrolisi, gl'idrogeli degli acidi niobico e tantalico. Fu facile stabilire che, contrariamente a quanto aveva osservato il Carnot nella scheelite di Meymac, nel cristallo studiato di Traversella si trovava in modo predominante, se non esclusivamente, il niobio e non il tantalio. Una piccola parte degl'idrogeli trasformata in fluosali di potassio dette con zinco e acido cloridrico in modo nitidissimo la reazione colorata caratteristica del niobio. Col resto degl'idrogeli, novamente pesati e fusi con bisolfato, si tentò una separazione del niobio dal tantalio mediante il metodo di Marignac, così com'è descritto nel bel libro di R. J. Meyer e O. Hauser⁽¹⁾. Data, però, la quantità molto tenue di acidi metallici disponibili, i risultati ottenuti non possono dirsi quantitativi, ma rappresentano soltanto una prova qualitativa dell'esistenza del tantalio. La quale fu messa fuori di ogni dubbio, del resto, grazie alla formazione del sale basico insolubile $K_4(Ta_4O_5F_{14})$, che, come è noto, costituisce dai tempi di Marignac⁽²⁾ la più sicura reazione del tantalio.

Quanto al niobio, si riconobbero, al microscopio, in modo non equivoco i caratteristici cristallini del composto $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, sotto forma di tavolette a contorno rettangolare o di quadrato, in quest'ultimo caso con estinzione secondo le diagonali. Furono confrontati i cristallini da me ottenuti con quelli di un preparato tipico. Non è possibile, perciò, il minimo dubbio

(1) *Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren*. Stuttgart, 1912.

(2) *Ann. chim. phys.*, 1866 (4), VIII, 5, 49, 68.

sulla reale esistenza nel cristallo di scheelite di Traversella, da me analizzato, di tenui quantità di niobio e di tracce di tantalio.

Quanto al resto dell'analisi non vi è molto da dire. Per separare molibdeno e tungsteno si preferì, tutto sommato, il vecchio metodo di Rose. Per le terre rare si ripeté molte volte la precipitazione con idrossido di ammonio, in modo da esser certi di averle separate dal calcio. Dopo pesati, gli ossidi rari furono trasformati in solfati e gli elementi del gruppo del cerio furono separati da quelli del terbio e dell'ittrio mediante il solfato di potassio. Si è, così, stabilito il risultato interessante, che nel nostro cristallo le terre ceriche e quelle ittriche sono all'incirca nella stessa quantità. Nelle prime si determinò il cerio volumetricamente col permanganato in soluzione alcalina. Quanto alla proporzione relativa del lantanio, del praseodimio e del neodimio, si può solo dire che il primo domina e che il secondo è scarsissimo. Dati i mezzi dell'Istituto Chimico di Napoli, non è possibile, per ora, eseguire uno studio spettrografico degli ossidi rari isolati dalla scheelite di Traversella, allo scopo di controllare se le conclusioni alle quali è giunto nel 1914 Ch. De Rohden ⁽¹⁾ intorno alla costante presenza di certe terre rare nelle scheeliti valgono anche per i cristalli di Traversella: mi riservo di compiere questi studi in seguito.

Per quel che riguarda il bario e lo stronzio, questi elementi si sono osservati soltanto allo spettroscopio: la determinazione quantitativa non è riuscita, date le quantità minime di essi. I risultati dell'analisi completa sono i seguenti:

	%	Rapporti molecolari	
H ₂ O	0,01		
WO ₃	79,51	0,343	} 0,347 I
MoO ₃	0,58	0,004	
Nb ₂ O ₅	0,08		
Ta ₂ O ₅	0,02 ⁽²⁾		
CaO	19,57	0,349	0,349 I
BaO	tracce sensibilissime		
SrO	tracce minime		
MgO	0,05		
Terre ittriche	0,06		
Ce ₂ O ₃	0,03		
La ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Pr ₄ O ₇	0,05		
	<u>99,96</u>		

Come progresso rispetto agli studi precedenti, le mie ricerche hanno accertato l'esistenza nella scheelite di Traversella del niobio, del tantalio, delle terre ittriche, del bario e dello stronzio: si è poi, per la prima volta, determinata la quantità del cerio rispetto agli altri metalli del suo gruppo.

⁽¹⁾ Compt. rend., [4] 159, 316 (1914).

⁽²⁾ Questo numero ha il solo valore di un indizio.