

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

Sciolta in acqua, questa anidride fornisce l'acido che fonde a 88°.

gr. 0,1762 diedero 0,3328 di CO₂ e 0,1096 di H₂O.

	Trovato	Calcolato per C ₁₀ H ₁₆ O ₆
C . . .	51,51	51,77
H . . .	6,91	6,90

Per fusione con idrato sodico, quest'acido si trasforma in un isomero che fonde a 127°.

gr. 0,2948 diedero 0,5582 di CO₂ e 0,1854 di H₂O.

	Trovato	Calcolato per C ₁₀ H ₁₆ O ₆
C . . .	51,64	51,77
H . . .	6,98	6,90

L'acido eptantetracarbonico, ossidato con acido cromico in presenza di acido solforico diluito, fornisce un acido sciropposo che venne identificato per mezzo del sale d'argento:

gr. 0,2084 di sale diedero 0,1395 di CO₂ e 0,0410 di H₂O;
 " 0,1763 » 0,1082 di Ag.

	Trovato	Calcolato per C ₈ H ₈ O ₆ Ag ₃
C . . .	18,26	18,28
H . . .	1,71	2,20
Ag . . .	61,37	61,71

Ne segue che all'acido spetta la composizione C₈H₁₂O₆.

Chimica. — *La struttura atomica secondo Bohr e l'isomorfogenismo dei metalli delle terre rare con quelli del gruppo del calcio* ⁽¹⁾. Nota del Socio FERRUCCIO ZAMBONINI ⁽²⁾.

È ben noto che i metalli delle terre rare presentano, nel loro comportamento chimico, un complesso di somiglianze tali, con i metalli alcalino-terrosi, che i chimici, fino a Mendeleev, considerarono come bivalenti. Il celebre investigatore russo ritenne, invece, che fossero per lo più trivalenti, salvo il torio, nettamente tetravalente, ed il cerio, con due serie di sali CeX₃ e CeX₄, nelle quali è, rispettivamente, trivalente e tetravalente. Le idee

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 3 luglio 1924.

del Mendeleev non furono accolte dalla generalità dei chimici se non lentamente, ed ancora negli ultimi anni del secolo passato e nei primi di questo il Wyrouboff si fece paladino, per quanto sfortunato, della bivalenza dei metalli delle terre rare.

L'avere ammessa la tri- o la tetravalenza degli elementi in questione ha, senza dubbio, contribuito a mettere un poco nell'ombra le innegabili analogie con i metalli alcalino-terrosi, per dare, invece, particolare rilievo e ricercare quelle con gli elementi trivalenti del gruppo dell'alluminio.

Alcuni anni or sono, però, mediante una serie di estese ricerche, io ho potuto dimostrare che i metalli delle terre rare sono isomorfogeni col calcio, con lo stronzio, col bario e col piombo in molti composti, sicchè si è indotti a pensare che, senza minimamente porre in dubbio la trivalenza degli elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio nei loro composti più comuni, le somiglianze, che tanto avevano colpito i chimici del secolo passato, fra questi elementi ed i metalli alcalino-terrosi, dovevano dipendere da qualche causa intima e profonda, rimasta sconosciuta.

Ora, a me sembra che i mirabili lavori di N. Bohr sulla struttura degli atomi dei vari elementi ci permettono, appunto, di darci ragione dello speciale comportamento chimico dei metalli delle terre rare, che uno studioso geniale, A. Werner, ebbe a chiamare « metalli alcalino-terrosi trivalenti ».

Come è noto, uno dei concetti fondamentali di Bohr è che il carattere chimico di un elemento è determinato in prima linea dal numero e dalla disposizione degli elettroni, specialmente degli esterni. E, precisamente, sono le variazioni nel gruppo di elettroni più esterno quelle che si manifestano in prima linea nel comportamento chimico dell'atomo. Ed invero, il Bohr spiega le grandissime somiglianze, che esistono fra gli elementi il cui numero d'ordine sale dal 57 (lantanio) al 71 (lutezio o cassiopeio), con l'ipotesi che per tutti questi elementi rimangano invariati i due involucri più esterni di elettroni, e che l'elettrone che successivamente si aggiunge, man mano che da un elemento si passa ad un altro col numero d'ordine immediatamente più elevato, non si disponga, come avviene per gli altri elementi, nelle orbite più esterne, ma si insinui, invece, in una di quelle più profonde, determinando, così, una variazione tenuissima delle proprietà chimiche.

Confrontiamo, ora, le strutture atomiche proposte dal Bohr per il calcio, lo stronzio, il bario e gli elementi con numero d'ordine dal 57 al 71 ⁽¹⁾:

(¹) *n* indica il numero di *quanta* principali, *k* quello degli accessori, *N* è il numero d'ordine.

N	n_k	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ 6 ₄ 6 ₅ 6 ₆
13	Al	2	4 4	2 1			
20	Ca	2	4 4	4 4	2		
31	Ga	2	4 4	6 6 6	2 1		
38	Sr	2	4 4	6 6 6	4 4	2	
39	Y	2	4 4	6 6 6	4 4 1	2	
56	Ba	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	2
57	La	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	2
58	Ce	2	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 1	2
59	Pr	2	4 4	6 6 6	6 6 6 2	4 4 1	2
60	Nd	2	4 4	6 6 6	6 6 6 3	4 4 1	2
71	Lu	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	2
81	Tl	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2 1

Uno sguardo su questa tabella ci dà subito ragione delle somiglianze di comportamento fra i metalli alcalino-terrosi e quelli delle terre rare.

Sia negli uni, sia negli altri, noi vediamo che nell'involucro esterno esistono due soli elettroni, sicchè, a prima giunta, sembra aversi a che fare con tutti elementi bivalenti. Il carattere trivalente dell'ittrio e degli elementi dal lantanio al lutezio risulta dal fatto che, nella orbita immediatamente interna, oltre i due gruppi formati ciascuno da quattro elettroni, come nel calcio, nello stronzio e nel bario, se ne ha un altro isolato, il quale, per tanto, può funzionare da « elettrone di valenza ». Ma è evidente, così stando le cose, che la trivalenza dei metalli delle terre rare non può essere pronunciata come quella dell'alluminio, del gallio, dell'indio, del tallio ecc., nei quali elementi, come si scorge dalla tabella, si hanno tre elettroni di valenza in una stessa sfera, che è la più esterna, dimodochè il carattere trivalente risulta assolutamente tipico. Si comprende, perciò, come le analogie tra i metalli delle terre rare e quelli trivalenti del gruppo dell'alluminio debbano essere limitate. Ed è precisamente quanto si verifica. L'alluminio e gli altri elementi tipicamente trivalenti sono tutti facili formatori di allumi, ed è questa, anzi, considerata a ragione come una loro caratteristica importante. Per i metalli delle terre rare, invece, allumi non si conoscono. Non voglio, certamente, con questo accertamento, negare la possibilità di ottenere allumi aventi, come elemento trivalente, alcuni metalli delle terre rare. Sta di fatto, però, che, oltre quelle già note, anche molte ricerche da me eseguite hanno condotto a risultati negativi. Non solo, ma io ho cercato di ottenere allumi, nei quali una parte dell'alluminio fosse sostituita dal neo-

dimio: or bene, per quanto io abbia variato le condizioni sperimentali, non sono mai riuscito ad ottenere allumi potassici che contenessero almeno una traccia di neodimio. È noto, invece, che il tallio, pur differenziandosi dall'alluminio specialmente per le sue proprietà basiche, conseguenza dell'elevato peso atomico e della posizione che ne risulta nel sistema periodico, può, come hanno fatto conoscere Piccini e Fortini con le loro belle ricerche, rimpiazzare una parte notevole dell'alluminio negli allumi tipici.

E questa capacità del tallio di formare allumi, sia pure soltanto in cristalli misti, è spiegata dalla struttura che a questo elemento assegna Bohr: nell'involucro più esterno si trovano, appunto, tre elettroni di valenza, come nell'alluminio. Ma, sempre a proposito di solfati doppi, un'altra differenza notevole si ha tra i metalli tipicamente trivalenti e quelli delle terre rare.

Mentre i solfati dei primi danno, col solfato di potassio, dei sali doppi nel rapporto 1:1 (come negli allumi), che sono particolarmente stabili, da ricerche eseguite in questo Istituto risulta che, a 25°, i solfati doppi di lantanio o neodimio e potassio che possiedono un più esteso campo di esistenza nel sistema $R_2 \cdots (SO_4)_3 - K_2SO_4 - H_2O$, sono quelli nei quali i due solfati stanno nel rapporto di 1:4 (anche 1:4,5 nel caso del lantanio) e di 2:3.

Da quanto siamo venuti esponendo emerge chiaro che gli elementi delle terre rare non possono essere isomorfogeni se non in grado molto limitato con quelli trivalenti tipici del gruppo dell'alluminio. E questa conclusione trova un appoggio validissimo nelle osservazioni finora eseguite sui minerali. Come esempio di sostituzione isomorfa scambievole in vaste proporzioni dell'alluminio, del ferro ferrico e dei metalli delle terre rare, non si può citare, infatti, se non quello offerto dal gruppo epidoto, importante certo, ma che impressiona per essere così isolato, tanto più che, cristallizzando i più comuni minerali delle terre rare, appartenenti, come è noto, ai niobati e tantalati ed ai titano-niobati (-tantalati), da magmi contenenti quantità notevoli di alluminio, esisterebbero le condizioni favorevoli ad una sostituzione, sia pure molto limitata, dell'alluminio ai metalli delle terre rare. Ma di essa non si ha traccia: il che è tanto più sintomatico, se si pensa alla miscibilità considerevole, da me accertata sia con ricerche sperimentali, sia nei minerali, dei composti corrispondenti dei metalli delle terre rare e di quelli del gruppo isomorfogeno del calcio.

Si potrebbe obiettare che l'alluminio è un elemento anfotero e, come tale, poco indicato per sostituirsi isomorficamente ai metalli della cerite, che hanno proprietà basiche ben più spiccate. Ma devo dire che le cose non migliorano gran fatto, come risulterà da ricerche sperimentali che saranno pubblicate tra breve insieme col dott. G. Carobbi, se, invece dell'alluminio, si prende in esame un elemento più basico, quale il tallio trivalente. Anche in questo caso la struttura atomica proposta dal Bohr — che è per il tallio trivalente simile a quella dell'alluminio, e, pertanto, nettamente diversa, nel-

l'involucro esterno, da quella dei metalli delle terre rare — spiega perfettamente i risultati sperimentali.

Le strutture indicate dal Bohr spiegano bene anche il comportamento del torio. Questo elemento, come è noto, è stato a lungo considerato come bivalente, ed al suo ossido si è assegnata la formula ThO , fino a quando fu collocato nel gruppo IV del sistema periodico. Anche questo elemento nell'orbita più esterna non possiede se non due soli elettroni di valenza, mentre gli altri due si trovano in un'orbita più interna. Abbiamo, perciò, nel torio una certa concordanza di struttura atomica, per quel che riguarda la parte più superficiale, con i metalli bivalenti e con quelli delle terre rare. Si comprende, perciò, come le sue proprietà debbano in prima linea ricordare quelle del calcio, dello stronzio, del bario e degli elementi delle terre rare, tanto più che, essendo il torio l'elemento a peso atomico più elevato nel IV gruppo, possiede proprietà basiche spiccate. Così stando le cose, si spiegano i risultati ottenuti da Wyrouboff, il quale ha accertato la sostituzione isomorfa del torio al calcio e del torio al cerio ceroso in alcuni silicotungstati, e quelli fatti conoscere da me, l'anno passato, sulle relazioni di isomorfismo fra i molibdati normali di torio e quelli di cerio ceroso. Posso, anzi, ora aggiungere che il torio è in grado di sostituirsi parzialmente anche al lantanio nel molibdato $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Ma, poichè già nel secondo gruppo di tipi di orbite (dall'esterno) si trovano nel torio due elettroni di valenza, che mancano completamente nei metalli del gruppo del calcio, mentre non ve ne è se non uno negli elementi delle terre rare, è evidente che le relazioni di isomorfismo del torio con i due gruppi di metalli ora ricordati non possono essere se non limitate. Ed è quanto si verifica effettivamente, come mostrerò in un lavoro di prossima pubblicazione.

Con le considerazioni esposte sono in pieno accordo i risultati noti intorno alla composizione dei gas che si originano per azione dell'acqua sui carburi del calcio, dei metalli delle terre rare e del torio. Si sa, infatti, dalle ricerche assai esatte di Damiens, che i carburi di cerio, di lantanio, di praseodimio e di samario danno, con l'acqua, dei gas che contengono dal 67,19 al 72,16 % di carburi acetilenici, il che rende evidente la somiglianza di comportamento col carburo di calcio. Il carburo di torio, invece, produce, reagendo con l'acqua, un gas che contiene, secondo P. Lebeau e A. Damiens, soltanto 15,16 e 15,22 % di carburi acetilenici.

È andato sempre crescendo, dal principio di questo secolo ad oggi, il numero degli esempî di isomorfismo fra composti corrispondenti di elementi con valenza differente. Le strutture atomiche proposte dal Bohr ci permettono, come mi sembra di aver dimostrato per vari elementi col presente lavoro, di darci ragione di un fatto rimasto finora inesplicabile.