

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

**Chimica.** — *Sui nitrati doppi dei metalli del gruppo del cerio col rame e col cadmio* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. G. CAROBBI, presentata dal Socio F. ZAMBONINI <sup>(2)</sup>.

Fra i sali dei metalli i cui ossidi costituiscono le così dette « terre rare », una delle serie più interessanti è costituita, senza dubbio, dai nitrati doppi che i metalli del gruppo del cerio ed il gadolinio formano con quelli del gruppo del magnesio (Mg, Zn, Mn, Co, Ni, ecc.) e che hanno la formula generale  $2R''(NO_3)_3 \cdot 3R'(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ , dove  $R'' = Ce, La$  ecc.,  $R' = Mg, Zn$ , ecc. <sup>(3)</sup>.

La serie è nota da lungo tempo: i primi termini furono preparati, infatti, già da M. Holzmann <sup>(4)</sup> nel 1858. Gli altri furono conosciuti in base ai lavori di L. Carius <sup>(5)</sup>, A. Damour e Sainte Claire-Deville <sup>(6)</sup>, Th. Lange <sup>(7)</sup>, H. Ziesche <sup>(8)</sup> ed altri ancora.

I primi studi cristallografici su questi sali sono dovuti a Des Cloizeaux <sup>(9)</sup> ed a Carius <sup>(10)</sup> e portarono a riconoscere l'isomorfismo esistente fra i termini della serie fino allora preparati.

Le ricerche furono riprese più di recente da Geipel <sup>(11)</sup> e da Fock <sup>(12)</sup>.

I nitrati doppi in questione cristallizzano nel sistema trigonale, classe scalenoedrica, sono solubilissimi in acqua ed in alcool, difficilmente solubili in acido nitrico concentrato.

L'importanza di questi nitrati doppi deriva dall'applicazione che, in special modo quelli col magnesio, hanno trovato sulla fine del secolo passato, per opera soprattutto di Drossbach <sup>(13)</sup>, alla separazione delle terre del cerio.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Napoli, diretto dal prof. F. Zambonini.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 6 settembre 1924.

<sup>(3)</sup> Urbain e Lacombe hanno preparato dei sali di questo tipo contenenti il B al posto delle terre rare.

<sup>(4)</sup> J. prakt. Chem., 75, 350 (1858).

<sup>(5)</sup> J. prakt. Chem., 75, 354 (1858).

<sup>(6)</sup> J. 135 (1858).

<sup>(7)</sup> J. prakt. Chem., 82, 138 (1861).

<sup>(8)</sup> J. prakt. Chem., 107, 65 (1869).

<sup>(9)</sup> Annales des mines (5), 14, 352 (1858).

<sup>(10)</sup> Loc. cit.

<sup>(11)</sup> Z. für Krystall., 35, 625 (1902).

<sup>(12)</sup> Z. für Krystall., 22, 37 (1894).

<sup>(13)</sup> Ber., 35, 2826 (1902).

È noto, infatti, come la cristallizzazione frazionata dei nitrati doppi col magnesio, ed eventualmente col manganese, sia, fino ad oggi, uno dei metodi migliori, fra i diversi che si conoscono, per la separazione del lantanio, del neodimio, del praseodimio e del samario.

Il metodo è stato, poi, perfezionato da Urbain <sup>(1)</sup> e da altri.

Un ampio lavoro sistematico sui nitrati doppi in questione è stato pubblicato, alcuni anni or sono, da G. Jantsch <sup>(2)</sup>, il quale, con accurate ricerche, ha studiato le relazioni che passano fra la solubilità, il punto di fusione, il volume molecolare ecc. e la natura dei metalli che entrano nella costituzione di quei nitrati.

Ma, anche con questo lavoro così importante e fondamentale, la serie dei nitrati, dei quali ci occupiamo, non risulta completa. Mancano, infatti, quelli che, come metallo bivalente, contengono il rame ed il cadmio: elementi che, come è ben noto, fanno appunto parte del gruppo isomorfo del magnesio <sup>(3)</sup>. Non solo nessuno li ha descritti, ma Jantsch dice esplicitamente di non averli potuti ottenere.

Eppure la preparazione dei nitrati doppi dei metalli del gruppo del cerio col rame e col cadmio presenta un particolare interesse, perchè, dati i risultati trovati dallo Jantsch nelle sue ricerche sulla solubilità, appare prevedibile che la sostituzione del Cu e del Cd al Mg ed agli altri elementi con questo isomorfo darà luogo a nitrati doppi ancora più solubili, e, quindi, di probabile utilizzazione nella separazione dei metalli del gruppo del cerio.

Ho istituito perciò delle ricerche nella speranza di essere più fortunato dei miei predecessori e di potere, così, completare le nostre cognizioni intorno a questa serie di composti così interessanti.

I primi tentativi di preparazione, fatti alla temperatura ordinaria, riuscirono del tutto negativi.

Si ottenevano dei liquidi vischiosi che non si riusciva a far cristallizzare.

Pensai allora che il composto puro avesse un campo di esistenza così limitato, da rendere infruttuosi i miei tentativi.

Era, però, molto probabile che i sali in questione si stabilizzassero nei cristalli misti coi nitrati doppi del magnesio col cerio, lantanio ecc., e perciò ne iniziai la preparazione.

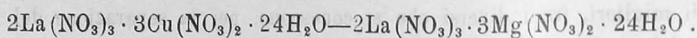
<sup>(1)</sup> J. Chim. phys., 4, 324 (1906).

<sup>(2)</sup> Z. Anorg. Allgem. Chem., 76, 303 (1912).

<sup>(3)</sup> Basterà ricordare la famosa serie monoclinica  $R \cdot SO_4 \cdot R' \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$  (dove  $R = Co, Ni, Mg, Fe, Zn$ , ecc.;  $R' = K, Rb, Cs, NH_4$ ) ed i vetrioli, specialmente la serie eptaidrata.



*Cristalli misti*



Ad una soluzione satura di  $2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , preparata a parte, furono aggiunti nitrato di lantanio e nitrato di rame nelle quantità stechiometriche per formare il composto 2 a 3. Saporando il tutto lentamente a blando calore e poi raffreddando rapidamente in acqua e nitrato ammonico, mentre il liquido veniva seminato con qualche cristallino di nitrato doppio La-Mg, si ottenne un primo deposito che, spremuto alla pompa e asciugato fra carta, dette all'analisi 6,24 % di  $2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

Un secondo deposito ed un terzo dettero, rispettivamente, 8,11 e 12,67 % di nitrato doppio La-Cu.

Ciascun deposito veniva rigorosamente osservato al microscopio, prima di essere sottoposto all'analisi, per assicurarsi della forma cristallina e della omogeneità del prodotto.

Operando il raffreddamento della soluzione con acqua e ghiaccio, si ottennero altri depositi che, analizzati, dettero successivamente il 40,47 %, 45,36 % e finalmente un ultimo dette l'80,84 % di composto puro.

NITRATI DOPPII DELLE TERRE DEL GRUPPO DEL CERIO CON IL RAME.

*Nitrato di lantanio e rame*  $2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . — Considerata l'alta percentuale di sale di rame contenuto nei cristalli misti sopradescritti, tentai la preparazione del sale puro, che fu ottenuto concentrando la soluzione dei due nitrati a blando calore e raffreddandola, poi, rapidamente con ghiaccio, mentre veniva innescata con qualche particella dei cristalli misti ottenuti precedentemente.

Si ottennero minutissimi cristallini trigonali di un colore celeste pallido, solubilissimi in acqua, assai igroscopici, che fondono nell'acqua di cristallizzazione al solo calore della mano.

I cristalli ottenuti, spremuti alla pompa ed asciugati bene fra carta, furono sottoposti all'analisi, che fu condotta determinando il rame elettroliticamente in soluzione acida per acido solforico, neutralizzando il liquido, da cui si era separato il rame, con  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  e precipitando, poi, il lantanio con acido ossalico.

Per  $2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ :

	Cu %	La %
calcolato . . . . .	11,59	16,90
trovato . . . . .	11,38	16,79

Svaporando su  $H_2SO_4$  conc. a pressione ridotta il miscuglio delle soluzioni dei due nitrati, si ottiene il composto in questione, purchè si operi in ambiente al disotto di  $12^\circ C.$  circa. Con questo metodo io ho ottenuto bellissimi cristalli a contorno esagonale <sup>(1)</sup> (fig. 1), ora con tre lati alterni molto più estesi, ora con i sei lati presso a poco uguali.

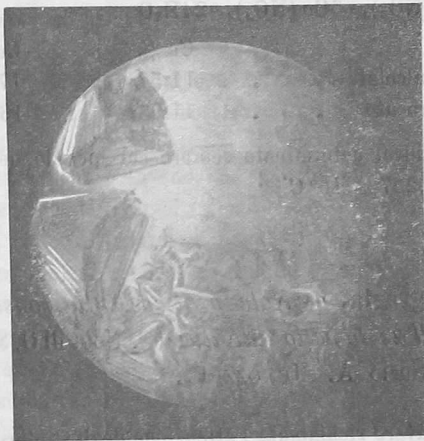


FIG. 1.

L'esistenza di tre zone più colorate, dovute ad inclusioni di acque madri, è una interessante conferma del carattere trigonale di questi cristalli.

Tutti erano tabulari secondo la base, e presentavano la combinazione  $c\{111\} \quad r\{100\} \quad s\{110\}$ . In qualche cristallino è presente, molto esile, anche  $t\{11\bar{1}\}$ ;  $r$  e  $s$  hanno, per lo più, grandezza poco diversa. La birifrangenza è negativa. (Nessuna anomalia ottica è stata riscontrata).

Di un frammento di questi cristalli fu determinato il peso specifico col metodo della sospensione, usando ioduro di metilene successivamente diluito con toluene e la bilancia di Westphal. Esso risultò eguale a 2,227 a  $10^\circ$ .

*Nitrato di cerio e rame*  $2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Cu(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ . — Fu ottenuto concentrando su acido solforico a pressione ridotta e in ambiente al disotto di  $12^\circ$  il miscuglio delle soluzioni dei due nitrati.

Anch'esso si presenta di un bel colore celeste chiaro, deliquescentissimo; basta il calore della mano perchè fonda nella sua acqua di cristallizzazione. L'*habitus* cristallino è sempre lo stesso: prevalgono i cristalli con tre lati più estesi, su quelli a contorno quasi regolare. Caratteristiche le tre zone più scure dovute ad inclusioni di acque madri.

(1) In alcune preparazioni si sono avuti cristalli perfino con 3 cm. di lato.

L'analisi fu eseguita determinando il rame come per il composto precedente ed il cerio precipitandolo con  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pesandolo come  $\text{CeO}_2$ .

I cristalli, prima di essere sottoposti all'analisi, venivano pestati ed asciugati bene fra carta, per asportare le inclusioni ora descritte.

Risultati analitici:

Per  $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

	Cu %	Ce %
calcolato . . . .	11,57	17,02
trovato . . . .	11,95	16,54

Il peso specifico, determinato sempre col metodo della sospensione, risultò uguale a 2,237 a  $10^\circ\text{C}$ .

**Chimica agraria.** — *Note pratiche sulla conservazione e trasformazione dell'azoto nello stallatico* <sup>(1)</sup>. Nota di G. SANI e V. GRILLI, presentata dal Socio A. MENOZZI <sup>(2)</sup>.

Il merito di avere richiamata l'attenzione degli studiosi intorno all'azione dei fiori di zolfo sulla vegetazione spetta al Boulanger (E. Boulanger, Comptes Rendus de l'Acad. des sciences, tom. 154, pag. 369, anno 1912, febbraio 5) che ha messo in rilievo innanzi tutto un fatto di indole generale, cioè, che « lo zolfo esercita un'azione molto favorevole alla vegetazione », affermando in seguito che « questa azione probabilmente è indiretta, cioè si porta sulla flora batterica del terreno favorendo la vita e l'azione di alcuni microrganismi, impedendo quella di altri o paralizzandola: tanto che in un terreno sterilizzato è pressochè nulla ».

Con la scorta di queste cognizioni uno di noi ha pensato che la cosa poteva avere una grande importanza ancora, se lo zolfo favorisse la metamorfosi delle sostanze azotate dello stallatico ed ha intrapreso per proprio conto esperienze in proposito in scala industriale, trattando il concime prodotto in una stalla di trenta capi bovini (vacche da latte, vitelli e due buoi), con zolfo e perfosfato, mentre parallelamente ha dato incarico all'altro, allora laureando, di provare comparativamente l'azione dello zolfo, dello zolfo e del perfosfato insieme, sullo stallatico in piccole proporzioni (5 a 6 quintali ciascuna) in confronto a molte altre sostanze, in parte già antecedentemente consigliate e provate per la conservazione dello stallatico, in parte non

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria del R. Istituto superiore agrario di Perugia.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1924.