

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

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 novembre 1924.

V. VOLTERRA, Presidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI

Chimica. — *I solfati doppi dei metalli delle terre rare e dei metalli alcalini: I. Solfati doppi di lantanio e potassio* ⁽¹⁾. Nota del Socio F. ZAMBONINI e del dott. G. CAROBBI ⁽²⁾.

I solfati doppi dei metalli delle terre rare e dei metalli alcalini sono conosciuti da lungo tempo, ed hanno, come è noto, una grande importanza pratica, perchè, grazie alle forti differenze di solubilità che presentano nelle soluzioni sature dei solfati alcalini, permettono, ricorrendo, come generalmente si fa, al solfato di potassio od a quello di sodio, una facile separazione dei metalli delle terre rare in tre gruppi. Anzi, i solfati doppi col potassio si usano normalmente, nella analisi dei minerali, per separare quantitativamente i metalli del gruppo del cerio, che danno solfati doppi praticamente insolubili nelle soluzioni sature di K_2SO_4 , da tutti gli altri, costituenti i gruppi del terbio e dell'ittrio.

Parecchie ricerche, naturalmente, sono state eseguite sui solfati doppi in questione, a cominciare da Berzelius, e particolare menzione meritano, fra gli altri, in tempi ormai lontani, i lavori di Czudnowicz ⁽³⁾, di Marignac ⁽⁴⁾, di Jolin ⁽⁵⁾, di Cleve ⁽⁶⁾, al quale ultimo si devono investiga-

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 6 settembre 1924.

⁽³⁾ Journal prakt. Chem., 1860, LXXX, 16; 1861, LXXXII, 277.

⁽⁴⁾ *Oeuvres complètes*, I, 331 seg.

⁽⁵⁾ Bull. soc. chim. [2], XXI, 533; Jahresber., 1874, pag. 255.

⁽⁶⁾ Bull. soc. chim. [2], XXI, 196, 246. *New researches on the compounds of Didymium* present. to the Roy. Soc. of Sciences of Upsala, 20 March 1885.

zioni assai estese ed esatte. Più recentemente, Wyruboff ⁽¹⁾ ha preparato dei solfati doppi di cerio (ceroso) e tallio talloso, e Baskerville ⁽²⁾, invece, ne ha ottenuti alcuni di La e Rb, La e Cs, Pr e Rb, Pr e Cs, Nd e Cs. Barre ⁽³⁾, poi, dal canto suo, ha pubblicato i risultati di alcune ricerche sistematiche sui solfati doppi del lantanio e del cerio con i solfati di potassio, di ammonio e di sodio.

In complesso, i sali doppi finora descritti risultano i seguenti ⁽⁴⁾:

Con	SOLFATI DOPPI DEL								
	Ce	La	Pr	Nd	Didimio	Sm	Gd	Y	Er
K ₂ SO ₄	1-1-2	1-1-2	—	—	1-1-2	—	1-1-2	—	1-1-4 ²
	1-2-2	—	—	—	—	—	—	—	—
	1-2-3	—	—	—	—	—	—	—	—
	2-3	—	—	—	—	—	—	2-3	—
	2-3-8	—	—	—	—	—	—	—	—
	1-3	1-3	1-3-1	—	1-3	—	—	—	1-3
	—	1-4	—	—	1-4	—	—	—	—
Rb ₂ SO ₄	—	1-4 ½	—	—	1-4 ½	—	—	—	—
	—	1-5	—	—	—	—	—	—	—
	—	1-1-2	—	—	—	—	—	—	—
	—	3-2	—	—	—	—	—	—	—
Cs ₂ SO ₄	—	1-1-2	1-1-2	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	1-1-3	—	—	—	—	—
	—	—	1-1-4	—	—	—	—	—	—
Tl ₂ SO ₄	—	3-2	—	—	—	—	—	—	—
	1-1-4	—	—	—	—	—	—	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	1-3-1	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	1-1-8	1-1-8	1-1-8	—	1-1-8	1-1-8	—	—	1-1-4
	—	—	—	—	—	—	—	—	1-1-8
	1-5	1-5	—	—	—	—	—	1-2-9	—
Na ₂ SO ₄	1-1-2	1-1-2	—	—	1-1-2	1-1-2	1-1-2	1-1-2	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	1-5-7

Come si vede, i solfati doppi dei metalli delle terre rare e dei metalli alcalini finora descritti sono in numero considerevole. Non è, però, da tacere che, per non pochi dei composti indicati, è assai incerto il reale stato

⁽¹⁾ Bull. soc. franç. min., 1891, XIV, 83.

⁽²⁾ Journ. Am. Chem. Soc., 1904, XXVI, 67 (con Moss), 71 (con Holland).

⁽³⁾ Compt. rend., 1910, CLI, 871.

⁽⁴⁾ Le formule sono rappresentate mediante i coefficienti indicanti ordinatamente il numero delle molecole di solfato del metallo raro, di solfato alcalino e di acqua. Così, p. es., 1-1-2 rappresenta la formula R₂'''(SO₄)₂ · R₂'SO₄ · 2H₂O; 1-5 la formula R₂'''(SO₄)₃ · 5R₂'SO₄, e così via.

d'idratazione, essendo stata l'analisi eseguita sul materiale precedentemente disidratato, nè si hanno dati sicuri sulla omogeneità della sostanza analizzata.

Così, per esempio, lo stesso Marignac, tanto preciso ed accurato, ha analizzato il solfato doppio di didimio e di potassio dopo averlo lavato a lungo o averlo fatto bollire con acqua. È evidente, che trattamenti del genere possono benissimo condurre a dei miscugli (1).

Ma, soprattutto, ciò che colpisce è il carattere frammentario delle nostre conoscenze intorno a questi composti. Per alcuni elementi, come il neodimio, il samario ed il gadolinio non si sa quasi nulla: il che è tanto più notevole, se si pensa che il neodimio si può avere, anche sufficientemente puro, con discreta facilità a propria disposizione. Per tutti, poi, mancano ricerche sistematiche, dirette a stabilire quali tipi di solfati doppi i diversi metalli delle terre rare sono capaci di formare con i vari metalli alcalini. Eppure un tale studio si presenta come particolarmente interessante, perchè da ricerche abbastanza complete si potrebbero trarre delle conclusioni intorno alle relazioni che passano fra il numero d'ordine dei metalli rari e la loro capacità a formare i differenti tipi di solfati doppi con i metalli alcalini. L'interesse teorico di una tale indagine è evidente, nè va dimenticato che, molto probabilmente, i risultati ottenuti potranno anche essere utilizzati per la separazione delle terre rare.

Naturalmente, perchè i risultati delle ricerche possano servire per risolvere i problemi teorici su accennati, occorre servirsi di composti delle terre rare in istato di grande purezza. È molto verosimile, infatti, che la presenza di piccole quantità di un dato elemento possa stabilizzare particolari tipi di combinazioni, che non si otterrebbero qualora quell'elemento fosse assente (2). Il non aver tenuto conto di una tale possibilità, che, come vedremo, risulta ampiamente provata dalle nostre esperienze, diminuisce assai il valore di molti dei lavori precedenti, eseguiti, per lo più, con materiali non puri.

Avendo a nostra disposizione una sufficiente quantità di composti puri di alcuni dei metalli delle terre rare, abbiamo intrapreso lo studio sistematico, per l'isoterma di 25°, dei vari sistemi ternarii costituiti, ciascuno, da un solfato di metallo raro, da un solfato di metallo alcalino e dall'acqua. In realtà, non si è mai fatto l'esame completo di tutto il sistema ternario,

(1) In realtà, nel caso speciale, il composto indicato da Marignac, $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, esiste effettivamente, ma non è, come vedremo quando ci occuperemo dei solfati doppi di neodimio e potassio, quello che ha la maggiore tendenza a formarsi, nè possiede un campo esteso di esistenza in contatto con soluzioni di K_2SO_4 .

(2) Ricordiamo, a questo proposito, la ben nota influenza che quantità anche piccole di lantanio esercitano sulla composizione dell'ossido di praseodimio (vedasi, in proposito, fra gli altri, R. J. Meyer, Zeitschr. anorg. Chem., 1904, XLI, 116), e le importanti osservazioni di Biltz, il quale ha accertato che, se si riscalda il solfato di praseodimio *purq* in corrente di H_2S , si ottiene l'ossisolfuro Pr_2SO_2 , mentre in presenza di tenuissime quantità di cerio si forma, invece, il sesquisolfuro Pr_2S_3 o addirittura il disolfuro PrS_2 .

ma ci si è limitati a quella parte che interessava più particolarmente il nostro lavoro. Ed anche in questa non abbiamo tenuto a delimitare rigorosamente i vari campi di esistenza, essendo sufficiente per il nostro scopo una delimitazione approssimativa, importando, invece, di accertare *quali* composti si formavano.

Le nostre indagini sono state eseguite con una tecnica uniforme, in modo da ottenere risultati sempre perfettamente confrontabili fra di loro.

Si è sempre partiti da una soluzione di solfato del metallo raro col quale si voleva sperimentare, alla quale si aggiungeva il solfato alcalino solido nelle proporzioni desiderate. Le bevute chiuse contenenti il miscuglio venivano tenute, in continua rotazione, in un grande termostato per parecchi giorni (fino a 15), finchè l'equilibrio era raggiunto. Per una parte del sistema, si adoperò anche solfato del metallo raro solido, il che era necessario per ottenere, a reazione finita, una fase liquida abbastanza ricca in solfato raro.

Raggiunto l'equilibrio, si toglievano le bevute dal termostato, e si separava rapidamente il corpo di fondo, che si spremeva alla pompa, si asciugava fra carta, ecc.

I metodi analitici impiegati, quando si aveva a che fare con solfati alcalini non volatili, ed in modo speciale con K_2SO_4 , sono i seguenti:

Per la fase liquida si procedeva in modo diverso, a seconda del contenuto in metallo raro. Se questo era scarso, si prelevava un campione in crogiuolo coperto, si tirava a secco a bagno maria, si teneva, quindi, in stufa a 170° , e poi si riscaldava al forno elettrico sino a disidratazione completa del solfato del metallo raro. Si otteneva, così, il peso complessivo dei due solfati. Si portava, quindi, in soluzione, e si precipitava il metallo raro come ossalato, per pesarlo, quindi, come ossido. Si avevano, così, i dati per calcolare i due solfati.

Per le soluzioni più ricche in solfato raro, si prelevava un campione di circa 10 gr. in *becker* coperto. Si precipitava il metallo raro come ossalato, e nelle acque si dosava il metallo alcalino come solfato in capsula di platino, coi comuni metodi analitici.

Nel corpo di fondo l'acqua si dosava in campioni di grammi 0,4-0,5 (tenuti prima tre giorni sul cloruro di calcio, allo scopo di verificare che ogni traccia d'umidità era stata eliminata) riscaldati in stufa successivamente a 130° - 170° - 200° e, quindi, a fiamma volante o nel forno elettrico. Nello stesso campione si determinava il residuo solforico; e così veniva anche verificato che non si era formato nessun sale basico per riscaldamento, solfato che sarebbe rimasto insolubile.

Il metallo raro si determinava in un altro campione, prelevato contemporaneamente a quello per l'acqua; si precipitava come ossalato e si pesava come ossido.

Il metallo alcalino si dosava, generalmente, per differenza: per ogni composto, però, si è sempre eseguita almeno una determinazione diretta.

I risultati ottenuti sono riuniti nella seguente Tabella I:

TABELLA I.

Numero nell'esperienza	Composizione della fase liquida				Composizione del corpo di fondo					Costituenti il corpo di fondo
	K ₂ SO ₄	La ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ O	$\frac{K_2SO_4}{H_2O}$	La	SO ₄	H ₂ O	K	$\frac{La_2(SO_4)_3}{K_2SO_4}$	
1	11.02	0.00	88.98	0.123	14.29	53.49	1.89	30.33	0.42	1-5-2 + K ₂ SO ₄
2	11.11	0.00	88.89	0.124	18.83	51.51	2.45	27.21	0.65	1-5-2
3	10.16	0.00	89.84	0.113	20.27	52.13	2.23	25.37	0.73	1-4 1/2-2
4	8.80	0.00	91.20	0.0965	19.71	51.59	2.76	25.94	0.70	
5	8.67	0.00	91.33	0.095	20.52	52.26	2.14	25.08	0.74	1-4-1
6	6.92	0.00	93.08	0.074	20.45	52.68	2.20	24.67	0.73	
7	4.78	0.00	95.22	0.050	20.33	52.23	1.87	25.57	0.73	1-3
8	4.24	0.00	95.76	0.044	21.65	52.67	1.42	24.26	0.81	
9	3.57	0.00	96.43	0.037	21.69	52.35	1.24	24.72	0.81	1-3 + 2-3-8
10	2.00	0.00	98.00	0.024	21.84	53.56	1.10	23.50	0.81	
11	1.69	0.00	98.31	0.017	22.42	52.47	1.28	23.83	0.86	1-1-2
12	1.51	0.00	98.49	0.015	21.92	53.86	1.18	23.04	0.82	
13	1.62	0.00	98.38	0.0165	22.97	53.57	1.12	22.34	0.98	1-3
14	0.87	0.24	98.89	0.009	25.35	53.03	0.40	21.22	1.08	
15	0.74	0.26	99.00	0.0075	28.56	52.18	2.34	16.92	1.47	2-3-8
16	0.79	0.28	98.93	0.008	31.91	49.11	7.82	11.16	2.39	
17	0.45	0.41	99.14	0.0045	35.66	—	6.21	—	3.43	1-1-2
18	0.23	0.77	99.00	0.002	35.88	50.09	4.75	9.28	8.30	
19	0.23	0.87	98.90	0.002	35.97	50.26	4.81	8.96	3.35	

Composizione teorica dei composti ottenuti.

	La	SO ₄	H ₂ O
La ₂ (SO ₄) ₃ · 5 K ₂ SO ₄ · 2H ₂ O . . .	18.87	52.18	2.45
La ₂ (SO ₄) ₃ · 4 1/2 K ₂ SO ₄ · 2H ₂ O . . .	20.05	51.97	2.60
La ₂ (SO ₄) ₃ · 4 K ₂ SO ₄ · H ₂ O . . .	21.70	52.49	1.41
La ₂ (SO ₄) ₃ · 3 K ₂ SO ₄ · — . . .	25.53	52.93	—
2La ₂ (SO ₄) ₃ · 3 K ₂ SO ₄ · 8H ₂ O . . .	30.91	48.06	8.01
La ₂ (SO ₄) ₃ · K ₂ SO ₄ · 2H ₂ O . . .	35.81	49.49	4.64

La rappresentazione grafica di questi risultati non riesce evidente col solito metodo del triangolo di Gibbs o di quello di Roozeboom, perchè, dato che nella composizione della fase liquida il lantanio non entra affatto o solo in quantità assai piccole, e che anche il solfato di potassio non giunge se non all' 11%, i punti rappresentativi delle fasi liquide verrebbero a trovarsi nell'immediata vicinanza di uno dei vertici, sicchè, a meno di ricorrere a triangoli di dimensioni enormi, non apparirebbero chiari i vari campi di esistenza. Anche altri metodi comunemente usati, come, per es., quello di Jänecke, non si prestano al nostro caso. Abbiamo, perciò, fatto ricorso ad un metodo, proposto da Lash Miller e Kenrick (1) e da Allan (2),

(1) Journ. Phys. Chem., 1903, VII, 259.

(2) Amer. Chem. Journ., 1901, XXV, 307. Vedasi A. Findlay, *The phase rule and its applications*, fifth edit. 1923, pag. 242.

adoperato per i nitrati basici di bismuto, e che riesce molto evidente. Sulle ordinate abbiamo riportati i rapporti $\frac{\text{La}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{K}_2\text{SO}_4}$ dei corpi di fondo, sulle ascisse quelli $\frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}}$ della fase liquida.

Come è noto, col metodo di rappresentazione in questione, punti collocati su una stessa verticale corrispondono a miscugli di due composti, mentre su una medesima orizzontale si trovano i punti corrispondenti ad un solo composto.

Nella fig. 1 sono riuniti i risultati della Tabella I.

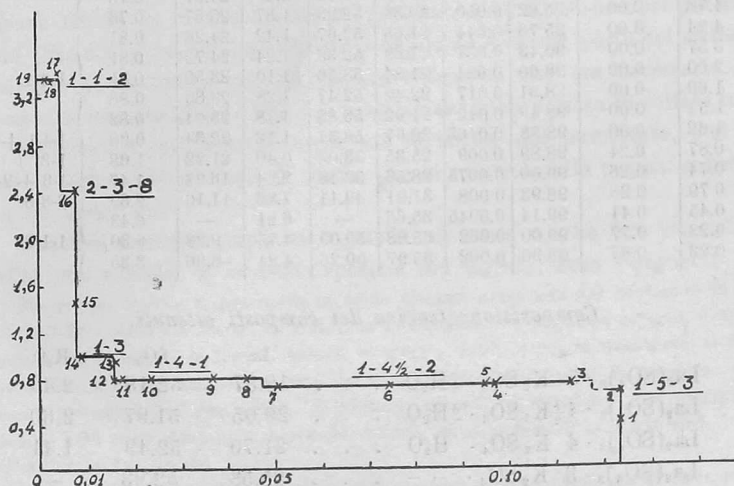


FIG. 1.

Come si vede, i composti ottenuti sono i seguenti:

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ovvero	1-5 -2
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	1-4 $\frac{1}{2}$ -2
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	1-4 -1
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{SO}_4$	"	1-3
$2\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	"	2-3 -8
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	1-1 -2

Di questi, il composto 2-3-8 non era stato finora descritto da coloro che si sono occupati dei solfati doppi di lantanio e potassio, ed inoltre i composti 1-4, 1-4 $\frac{1}{2}$, 1-5 erano stati indicati come anidri, mentre, in realtà, sono monoidrato il primo, diidrati gli altri due. È notevole il fatto che il Barre (l. cit.), sperimentando a « temperatura ordinaria », quindi in condizioni poco diverse dalle nostre, non ha ottenuto che due solfati doppi: 1-1-2 e 1-5.

È chiaro, che il più esteso campo di esistenza lo hanno i due composti $1-4\frac{1}{2}-2$ e $1-4-1$: tutti gli altri sono stabili in contatto con soluzioni,

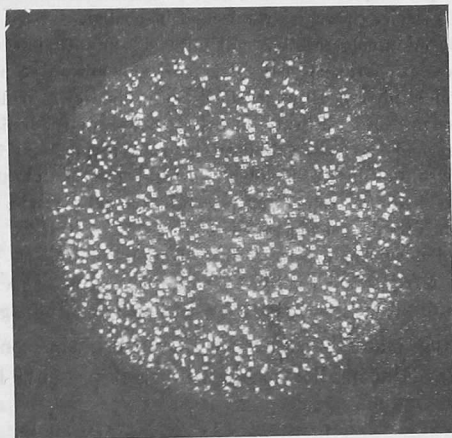


FIG. 2.

la composizione delle quali non può variare che entro limiti molto ristretti.

Il composto $1-5-2$ è una polvere bianca, che, al microscopio, appare costituita da globuletti, talvolta a struttura concentrica, col diametro massimo di 0,01 mm. Il solfato

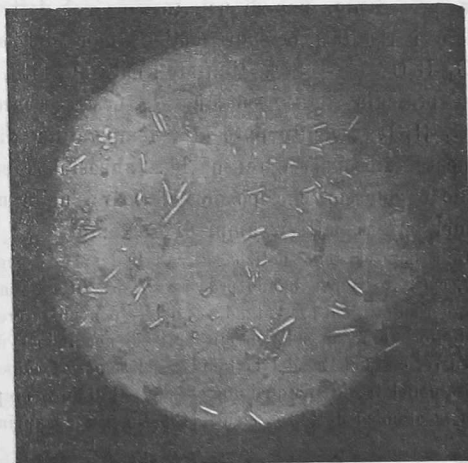


FIG. 3.

doppio $1-4\frac{1}{2}-2$ è pure una polvere, che al microscopio si risolve in globuletti come il precedente. In tutti e due questi composti si ha una birifrangenza minima, tanto che per avvertirla occorre impiegare la lamina di gesso.

Il composto 1-4-1 è una polvere bianca, che al microscopio presenta una bellissima struttura sferulitica, con la caratteristica croce nera assai nitida (fig. 2). Le sferuliti isolate misurano, per lo più, 0,01 mm. di diametro, ma se ne hanno anche di alquanto più grandi o di più piccole. Spesso si riuniscono in gruppi.

1-3 forma delle minuscole rosette, costituite da minutissimi cristallini tabulari, a birifrangenza abbastanza forte, ciascuno dei quali non misura se non 0,002-0,003 mm.

2-3-8 forma dei nitidi cristallini, perfettamente identici a quelli che verranno descritti in una successiva Nota, dedicata ai solfati doppi di neodimio e potassio. Sono monoclini, tabulari secondo la base, e limitati lateralmente da un prisma $\{110\}$ e da un pinacoide $\{h0l\}$. Di solito, questo pinacoide è assai poco sviluppato e, spesso, manca anche del tutto: raramente ha estensione poco diversa dalle faccie del prisma, sicchè il contorno della base diventa pseudoesagonale.

1-1-2 appare al microscopio sotto forma di cristallini isolati, tabulari-prismatici, di solito senza nette terminazioni (fig. 3). Una direzione di massima estinzione è ora parallela, ora inclinata di alcuni gradi rispetto alla direzione di allungamento.

Ci è grato ringraziare la signorina E. Sartori, che con grande cura ha eseguito una parte delle analisi occorrenti per il presente lavoro.

Chimica. — *I solfati doppi dei metalli delle terre rare e dei metalli alcalini: II. Solfati di neodimio e potassio* ⁽¹⁾. Nota del Socio FERRUCCIO ZAMBONINI e del dott. V. CAGLIOTI ⁽²⁾.

Nella Nota precedente, uno di noi, insieme col dott. G. Carobbi ⁽³⁾, ha fatto conoscere i risultati ottenuti nello studio del sistema ternario $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, a $+25^\circ$, limitato, naturalmente, alla parte più essenziale. Nella presente Nota esponiamo le nostre ricerche sul sistema $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, eseguite pure alla temperatura di $+25^\circ$, e che sono sufficientemente estese per darci un'idea abbastanza esatta dei solfati doppi di neodimio e potassio che possono formarsi nelle nostre condizioni sperimentali, e dei loro rispettivi campi di esistenza.

Nella letteratura non esistono notizie sui solfati doppi di neodimio e potassio. Marignac ⁽⁴⁾ prima, e Cleve ⁽⁵⁾ poi, hanno preparato e descritto alcuni solfati di didimio e potassio; ma i loro risultati non presentano, per noi, se non un interesse assai limitato, perchè il loro « didimio » era non solo un miscuglio di neodimio e di praseodimio, ma doveva anche contenere, certamente, del lantanio e del samario, come si scorge chiaramente già dai pesi atomici trovati da quei due chimici. Il didimio adoperato da Marignac aveva, infatti, un peso atomico di 143,7, mentre Cleve ne usò dapprima uno, certamente

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 6 settembre 1924.

⁽³⁾ F. Zambonini e G. Carobbi, Rend. R. Acc. Lincei, 1924, 2° sem., pag. 301.

⁽⁴⁾ *Oeuvres complètes*, I, 334.

⁽⁵⁾ Bull. soc. chim., 1874 [2], XXI, 196; ibidem [2], XLIII, 359.