

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

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.

ricco in samario, di peso atomico 147,01 ⁽¹⁾ (media di sei determinazioni, comprese tra 147,23 e 146,65), e più tardi un altro di peso atomico 142.

I composti preparati dai due illustri chimici sono i seguenti:

MARIIGNAC	CLEVE
Di = 143,7	Di = 147,01 Di = 142
$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ $2\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{K}_2\text{SO}_4$
	(dato come incerto)

Marignac accenna nettamente alla probabilità che i due solfati (di didimio e di potassio) possano combinarsi in diverse proporzioni: quello da lui analizzato era stato ottenuto facendo bollire a più riprese con acqua un sale doppio preparato in presenza di un eccesso di solfato potassico.

Per le nostre ricerche ci siamo serviti di un solfato di neodimio assai puro, preparato tempo indietro da uno di noi (F. Zambonini) mediante un numero grandissimo di cristallizzazioni frazionate dei nitrati doppi dei metalli delle terre rare con quelli del gruppo del magnesio.

Abbiamo dapprima eseguite alcune esperienze preliminari, ponendo a cristallizzare sotto una campana, in piccoli cristallizzatori, alla temperatura di 10-12°, delle miscele di due soluzioni di $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ e di K_2SO_4 , in proporzioni tali che il rapporto dei due solfati nella mescolanza fosse uguale a 1:0,67 ; 1:1 ; 1:1,5 ; 1-2 ; 1:3 ; 1:4 ; 1:4,5 ; 1:5, giusta la tabella seguente:

N.	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$	K_2SO_4
1	cc. 25 (pari a gr. 0,0798)	cc. 1,79 (conten. gr. 0,1606 K_2SO_4)
2	"	2,68 " " 0,2410 "
3	"	3,48 " " 0,3131 "
4	"	5,37 " " 0,4820 "
5	"	6,96 " " 0,6262 "
6	"	10,70 " " 0,9640 "
7	"	12,08 " " 1,0845 "
8	"	13,42 " " 1 2050 "

Il liquido, ottenuto mescolando le due soluzioni, s'intorbidò rapidamente, e col riposo si separarono dei bei cristallini, che si raccolsero dopo cinque giorni.

Si constatò che il neodimio si era separato quantitativamente nei cristallizzatori nn. 6, 7 e 8, mentre ne erano rimaste in soluzione tracce, visibili appena allo spettroscopio, nel n. 5, e quantità dosabili, invece, nei nn. 1, 2, 3, 4.

L'esame microscopico permise di stabilire che i vari depositi cristallini, ad onta delle proporzioni molto diverse dei due solfati, erano perfettamente identici ed omogenei, costituiti, quindi, da un medesimo sale doppio.

(¹) Il peso atomico del neodimio è 144,3; quello del samario 150,4. Per La e Pr si ha, rispettivamente, 138,9 e 140,9.

Le analisi eseguite hanno dato i seguenti risultati:

	n. 3	n. 4	n. 6	n. 8	per $2\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
H_2O	7.63	7.69	8.36	7.94	7.91
Nd_2O_3	36.91	36.80	36.89	37.06	36.98
SO_3	39.77	39.82	39.73	39.90	39.58
K_2O	15.69	15.69	15.63	15.10	15.52
	(per diff.)	(dosaggio diretto)		(per diff.)	

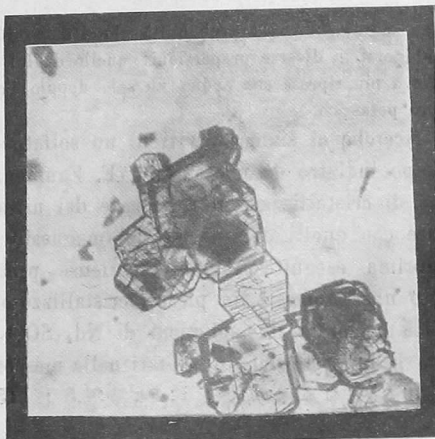


FIG. 1.

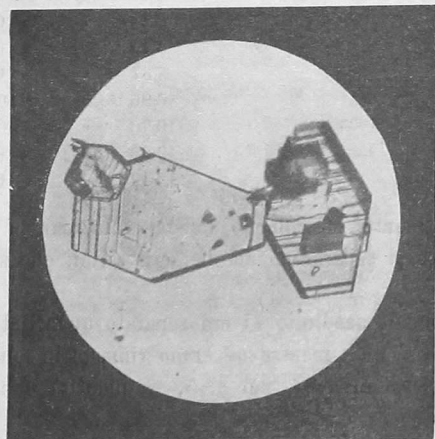


FIG. 2.

Dai risultati concordanti delle analisi appare evidente che il composto formatosi nelle condizioni indicate risponde sicuramente alla formula



che potremo indicare brevemente con 2-3-8, intendendo, una volta per tutte, di riferire il primo coefficiente a $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, il secondo a K_2SO_4 ed il terzo all'acqua. Il composto 2-3-8 non era stato osservato nè da Marignac, nè da Cleve, nei loro studi sui sali di didimio.

Il solfato doppio 2-3-8 si presenta, ottenuto come si è detto, in cristallini tabulari, molto piccoli, per lo più riuniti in rosette, risultanti da parecchi cristalli sovrapposti, ma non paralleli (fig. 1). Si osservano, però, anche dei cristallini isolati e nitidi (fig. 2).

L'aspetto più comune è quello ben evidente nella fig. 2; sovente si incontrano quelli come nella fig. 3a e non mancano cristalli a contorno pseudoesagonale, essendo tutti gli spigoli di lunghezza poco diversa (fig. 3b). Abbastanza comuni sono anche i cristalli rappresentati nella fig. 3c.

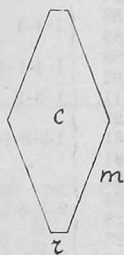


FIG. 3 a

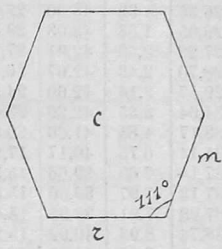


FIG. 3 b.

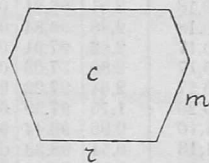


FIG. 3 c.

Il composto 2-3-8 è monoclinico: i cristalli sono tabulari secondo un pinacoide $c\{001\}$, e limitati da un prisma $m\{110\}$ e da un pinacoide $r\{h0l\}$. Su c una direzione di massima estinzione è parallela allo spigolo di combinazione con r . In luce convergente si ha un asse ottico all'orlo del campo. Il piano degli assi ottici è parallelo a $\{010\}$.

La polvere cristallina è di un bel colore roseo, un po' violaceo.

Il peso specifico fu determinato col metodo della sospensione a $+15^\circ$, impiegando lo ioduro di metilene, che si diluiva con toluene. Si ebbero i seguenti valori, ben concordati: 3.026 (n. 2); 3.023 (n. 4); 3.029 (n. 5); 3.024 (n. 7). La media è di 3.026.

Lo studio sistematico di una parte del sistema $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ fu eseguito come si è già indicato per i solfati doppi di lantanio e potassio. Le bevute si tennero sempre per parecchi giorni in termostato a 25° , in modo da essere certi di aver raggiunto l'equilibrio. I precipitati formati venivano raccolti rapidamente e spremuti alla pompa: si procedeva, poi, separatamente, all'analisi della fase liquida e del corpo di fondo con essa in equilibrio. I metodi analitici furono gli stessi già descritti nello studio dei solfati di lantanio e potassio.

I risultati ottenuti sono riuniti nella seguente Tabella I:

TABELLA I.

Numero dell'esperienza	Composizione della fase liquida				Composizione del corpo di fondo					Costituenti il corpo di fondo
	Nd ₂ (SO ₄) ₃	K ₂ SO ₄	H ₂ O	$\frac{K_2SO_4}{H_2O}$	Nd ₂ O ₃	H ₂ O	SO ₃	K ₂ O	$\frac{Nd_2(SO_4)_3}{K_2SO_4}$	
1	—	11,18	88,82	0,125	18,55	2,21	43,58	35,66	0,48	1-5-2 + K ₂ SO ₄
2	0,04	10,90	89,06	0,122	22,79	2,68	43,49	31,04	0,68	
3	0,04	10,78	89,18	0,120	23,09	2,36	43,50	31,05	0,68	1-5-2
4	0,04	10,01	89,95	0,112	25,63	2,96	43,14	28,27	0,84	
5	0,04	9,43	90,53	0,104	25,96	2,63	43,39	28,02	0,85	1-4-2
6	0,04	8,54	91,42	0,096	26,13	2,64	42,60	28,63	0,84	
7	0,05	7,53	92,42	0,081	26,05	2,83	43,10	28,02	0,86	
8	0,07	6,87	93,06	0,074	26,02	2,52	42,98	28,48	0,85	
9	0,07	6,20	93,73	0,066	26,18	2,76	43,15	27,91	0,84	
10	0,08	4,94	94,98	0,052	26,35	1,39	43,00	29,26	0,83	1-4-1
11	0,08	4,06	95,86	0,042	26,05	1,36	43,03	29,56	0,83	
12	0,17	3,50	96,33	0,036	27,22	2,13	42,91	27,74	0,88	1-4-1 + 1-3-2
13	0,17	3,39	96,44	0,036	28,70	2,43	42,67	26,11	1,02	
14	0,18	3,01	96,81	0,031	29,57	3,14	42,60	24,69	1,11	1-3-2
15	0,18	2,98	96,84	0,031	31,04	3,35	42,20	23,43	1,22	
16	0,17	2,82	97,01	0,029	33,17	4,85	41,66	20,32	1,51	1-3-2 + 2-3-8
17	0,17	2,80	97,03	0,023	35,14	6,73	40,17	17,96	1,81	
18	0,17	2,61	97,22	0,027	37,14	7,69	39,66	15,54	2,21	
19	0,26	1,75	97,99	0,018	37,13	7,97	39,60	15,30	2,24	
20	1,10	0,96	98,44	0,010	37,08	7,91	39,95	15,06	2,28	
21	1,13	0,54	98,33	0,005	36,74	8,03	40,02	15,21	2,23	2-3-8
22	1,62	0,47	97,91	0,005	39,60	7,20	40,25	12,95	2,83	
23	1,69	0,30	98,04	0,003	43,19	4,88	40,75	11,18	3,57	2-3-8 + 1-1-2
24	2,02	0,15	97,83	0,0015	43,12	4,77	40,79	11,32	3,53	
25	2,76	0,00	97,24	0,0000	42,85	4,63	41,27	11,25	3,53	

Composizione teorica dei composti osservati.

	Nd ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	H ₂ O
Nd ₂ (SO ₄) ₃ · 5K ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	22,68	31,73	43,16	2,48
Nd ₂ (SO ₄) ₃ · 4K ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	25,70	28,76	42,79	2,75
Nd ₂ (SO ₄) ₃ · 4K ₂ SO ₄ · H ₂ O	26,05	29,17	43,39	1,39
Nd ₂ (SO ₄) ₃ · 3K ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	29,64	24,88	42,30	3,17
2Nd ₂ (SO ₄) ₃ · 3K ₂ SO ₄ · 8H ₂ O	36,98	15,52	39,58	7,91
Nd ₂ (SO ₄) ₃ · K ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	42,80	11,97	40,69	4,58

Come metodo di rappresentazione grafica si ricorre, anche per facilitare i confronti, a quello già usato per il sistema La₂(SO₄)₃-K₂SO₄-H₂O, segnando sulle ascisse il rapporto $\frac{K_2SO_4}{H_2O}$ della fase liquida, e sulle ordinate quello $\frac{Nd_2(SO_4)_3}{K_2SO_4}$ del corpo di fondo in equilibrio con quella fase liquida.

Nella fig. 4 sono raccolti i risultati.

L'esame della fig. 4 e della Tabella I ci mostra che, nelle nostre con-

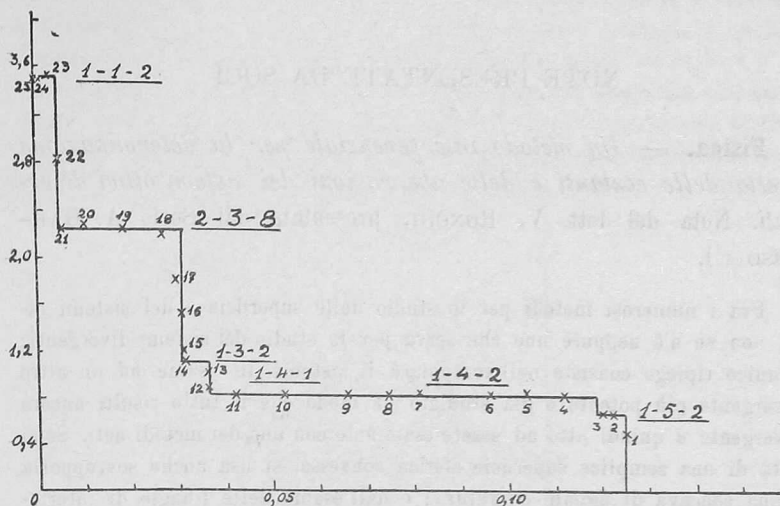


FIG. 4.

dizioni sperimentali, sono suscettibili di esistenza i composti seguenti:

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

Di questi composti, solo l'ultimo, 1-1-2, era conosciuto nel « didimio » grazie alle ricerche di Marignac: 1-3 e 1-4 erano stati indicati da Cleve come anidri, ed erano stati ottenuti in un didimio molto ricco in samario. Cleve, poi, con un didimio a basso peso atomico (142), contenente, quindi, presumibilmente lantanio, ha ottenuto una volta un composto $1-4\frac{1}{2}-1\frac{1}{2}$, che noi, nelle nostre ricerche, non abbiamo potuto preparare. Come risulta dalla Nota precedente ⁽¹⁾, il composto $1-4\frac{1}{2}-2$ ha un campo di esistenza abbastanza esteso nel sistema $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, ed è probabile che il rapporto $1:4\frac{1}{2}$ dei due solfati si sia stabilizzato nel « didimio » di Cleve appunto a causa della presenza del lantanio. Noi abbiamo ripetuto le nostre esperienze cercando, per quanto era in noi, di stabilire se era possibile accertare l'esistenza del composto $1-4\frac{1}{2}-2$ nel neodimio, ma senza risultato positivo. È da notare che un tal composto richiede Nd_2O_3 24.10 %, K_2O 30.34 %, SO_3 42.98 %, H_2O 2.58 %. Ora, il confronto di questi numeri con quelli che rappresentano la composizione dei corpi di fondo (Tabella I) fa vedere subito come in nessuna delle nostre esperienze si sia formato, quale corpo di fondo puro, il composto $1-4\frac{1}{2}-2$. Non può nemmeno pensarsi, in qualcuna delle esperienze 4-9, ad un miscuglio di 1-5-2 con 1-4-2, sia perchè i punti rappresentativi di quelle esperienze si trovano su una orizzontale, sia perchè la composizione del corpo di fondo è troppo costante per dar luogo a dubbi sulla esistenza di un miscuglio. Infine, l'esame microscopico ha confermato pienamente la perfetta omogeneità dei depositi formati nelle esperienze dal n. 4 al n. 9.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, 2° semestre 1924, pag. 301.