

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



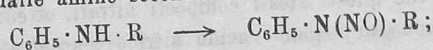
ROMA

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

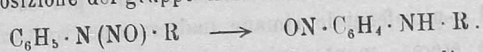
1924

Non è però forse improbabile che in un primo tempo si formi un labile etere nitroso all'ossidrilico fenolico (1); che successivamente il residuo —NO migri al carbonio situato nelle posizioni orto- o para- e il nitrosoderivato venga in ultimo ossidato a nitrocomposto.

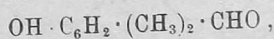
La formazione dell'etere nitroso può essere paragonata a quella delle fenilnitrosoamine dalle amine secondarie aromatiche



i composti che ne risultano sono stabili; però (e questo a conferma di quanto abbiamo ammesso per i fenoli) l'acido cloridrico alcoolico opera in esse con facilità la trasposizione del gruppo nitroso dall'azoto al carbonio in para- (2):



Non va però dimenticato che nei casi più favorevoli per l'esistenza di un etere nitroso all'ossigeno (come nel mesitolo e nel tribromofenolo, in cui le posizioni orto- e para-, rispettivamente occupate da metili e bromo, impedirebbero una trasposizione in esse del gruppo —NO) non se ne è ancora verificata la formazione; Thiele e Eichwede (3), impiegando nitrito di etile, hanno trasformato il mesitolo in aldeide,



e il tribromofenolo in dibromonitrofenolo.

Chimica. — *Sui nitrati doppi dei metalli del gruppo del cerio col rame e col cadmio* (4). Nota del dott. G. CAROBBI, presentata dal Socio F. ZAMBONINI (5).

Nitrato di neodimio e rame $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. — Si ottenne questo sale con lo stesso metodo seguito per il corrispondente composto del cerio. I cristalli, per tutto identici ai precedenti, presentavano le caratteristiche inclusioni azzurre.

Peso specifico a 15° C. 2,248. Il colore è bleu-lilla.

L'analisi fu condotta, come precedentemente si è detto, per il composto col lantano.

Risultati analitici:

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

	Cu %	Nd %
calcolato	11,51	17,43
trovato	11,04	18,38

(1) Angeli, Bigiavi, Carrara, loc. cit.

(2) Fischer, Hepp, Ber., 19, 2991 (1886).

(3) Ann., 311, 366 (1900).

(4) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Napoli, diretto dal prof. F. Zambonini.

(5) Vedi Nota prec. in questi Rendiconti, 2° sem., pag. 246.

Nitrato di praseodimio e rame $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. — Di questo sale furono preparati solo pochissimi e minutissimi cristallini verdi che, osservati al microscopio, apparivano nettamente dello stesso tipo di quelli dei sali precedenti.

La quantità di sale ottenuto non permise l'analisi.

Nitrato di samario e rame $2\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. — Fu preparato nello stesso modo ed ha gli stessi caratteri dei sali sopradescritti.

Risultati analitici:

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

	Cu %	Sm %
calcolato	11,43	18,03
trovato	11,42	18,50

NITRATI DOPPI DELLE TERRE DEL GRUPPO DEL CERIO
CON IL CADMIO.

Malgrado il tempo che il metodo richiede, questi sali si preferì ottenerli svaporando il miscuglio delle soluzioni dei due nitrati su acido solforico a pressione ridotta in ambiente al disotto di 12°C ., giacchè, svaporando a blando calore e raffreddando rapidamente in ghiaccio, si ottengono cristalli minutissimi, dei quali non è possibile determinare il peso specifico. Preparai solo i composti con il cerio, lantanio e neodimio.

Nitrato di lantanio e cadmio $2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. — Si presenta in cristalli tabulari incolori uguali a quelli dei composti col Cu.

L'analisi fu eseguita precipitando il cadmio, con H_2S , filtrando e sciogliendo il precipitato di solfuro in HCl , svaporando e portando a secco con acido solforico. Il solfato di cadmio così ottenuto si scioglieva in acqua e poi si precipitava con idrato sodico, ridisciogliendo il precipitato con KCN . La soluzione si portava all'elettrolisi per dosare il cadmio.

Il lantanio si determinava precipitandolo come ossalato dopo neutralizzazione della soluzione filtrata dal solfuro di cadmio.

Risultati analitici:

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

	Cd %	La %
calcolato	18,82	15,51
trovato	19,19	16,22

Il peso specifico fu determinato col solito metodo, e risultò eguale a 2,226 a 12°C .

Nitrato di cerio e cadmio $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. — Le sue proprietà chimiche sono eguali a quelle del sale di lantanio, come pure l'aspetto dei cristalli.

Il cadmio, in questo composto, fu dosato come nel sale di lantanio.

Il cerio preferii dosarlo in un campione a parte, precipitandolo come ossalato in soluzione neutra.

Risultati analitici:

Per $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$		
	Cd %	Ce %
calcolato	18,79	15,63
trovato	19,03	15,74

Il peso specifico dei cristalli, determinato col metodo della sospensione, risultò 2,294 a 12° C.

Nitrato di neodimio e cadmio $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. — I cristalli di questo sale sono di un bel colore rosa; osservati al microscopio, appaiono cristallograficamente eguali a quelli dei sali precedenti. La piccola quantità del prodotto preparato non permise l'analisi.

Nel lavoro di Jantsch, precedentemente citato, è descritta la curva dei volumi molecolari dei composti da lui ottenuti.

Da essa appare un netto parallelismo fra i sali di Mg, Mn, Zn, Co, ecc.

I volumi molecolari crescono in questo senso: sali di Ni, Zn, Co, Mg, Mn. Inoltre si riscontra che, al crescere del peso atomico, nei metalli del gruppo del cerio, i volumi molecolari diminuiscono; solo quelli dei sali di Nd sono maggiori dei corrispondenti di Pr.

Avrei voluto completare i dati con i valori dei sali di cadmio e di rame; ma non sempre ho potuto determinare il peso specifico dei cristalli ottenuti, data la loro grande solubilità, talvolta la loro piccolezza o la esigua quantità.

In ogni modo, i pochi dati che si è potuto sicuramente controllare, essendo le medie di varie determinazioni eseguite su diversi frammenti di cristalli, permettono di constatare che l'andamento delle curve dei volumi molecolari per i sali di rame e di cadmio conserva il parallelismo esistente fra i sali di Mg, Mn, ecc.

Possiamo aggiungere che, come risulta dalla tabella che segue, i volumi molecolari dei sali di rame sono minori di tutti quelli dei sali della serie finora studiati; mentre i volumi molecolari dei sali di cadmio sono maggiori di tutti quanti.

Secondo quanto ha osservato Tutton, per i solfati doppi dei metalli alcalini con quelli del gruppo isomorfo del magnesio ⁽¹⁾, disponendo i composti di una stessa serie in ordine decrescente di volume molecolare, si ha questa successione: sali di Cd, Mn, Fe, Cu, Co, Mg, Zn, Ni.

⁽¹⁾ Groth, *Chemische Krystallographie*, II, 490.

TABELLA I.

Sali doppi del	Pesi specifici					Volumi molecolari					Autore
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	
Cadmio . . .	2,223	2,294	—	—	—	790,6	782,1	—	—	—	G. Carobbi
Manganese . .	2,080	2,102	2,100	2,114	2,188	778,6	771,6	769,3	771,0	750,3	G. Jantsch
Magnesio . . .	1,988	2,002	2,019	2,020	2,088	763,3	764,2	758,0	761,2	742,4	G. Jantsch
Cobalto	2,131	2,157	2,176	2,195	2,237	765,5	757,5	751,1	743,0	739,2	G. Jantsch
Zinco	2,161	2,188	2,215	2,208	2,283	763,3	755,5	751,0	750,0	732,8	G. Jantsch
Nichel	2,146	2,173	2,195	2,237	2,315	759,7	751,5	744,3	745,3	727,7	G. Jantsch
Rame	2,227	2,237	—	2,248	—	738,7	736,0	736,5	—	—	G. Carobbi

Dalle misure dello Jantsch e dalle mie risulterebbe, per i nitrati doppi con le terre rare, l'ordine Cd, Mn, Mg, Co, Zn, Ni, Cu (come appare dalla tabella I), notevolmente diverso dal precedente.

Ci troveremmo quindi in presenza di una eccezione notevole, dato che non è stata mai sinora osservata una serie di sali contenenti i metalli del gruppo del magnesio, i cui volumi molecolari seguano un ordine diverso da quello osservato da Tutton.

Ma, date le difficoltà che si incontrano nella determinazione dei pesi specifici di cristalli di sostanze enormemente igroscopiche, non è il caso di trarre, per ora, deduzioni di carattere definitivo.

Applicazione dei nitrati doppi col rame alla separazione del lantanio dal praseodimio. — Come è noto, e come ho ricordato in principio di questo lavoro, uno dei metodi di separazione delle terre del cerio è quello della cristallizzazione frazionata dei nitrati doppi col magnesio. Con questo metodo si arriva però ad un punto dove praticamente il frazionamento si arresta o progredisce con estrema lentezza.

Giunti a questo punto, conformemente a quanto ho esposto nella prima parte di questo lavoro, è molto conveniente di proseguire il frazionamento facendo i nitrati doppi col rame.

Io ho sperimentato questo metodo di frazionamento su un miscuglio di La e Pr dove, coi nitrati doppi col magnesio, non si riusciva assolutamente a progredire. Gli ossidi recuperati furono trasformati in nitrati. Dopo aggiunta la quantità necessaria di nitrato di rame, il liquido venne sottoposto ad una cristallizzazione frazionata. Si fecero sei porzioni che poi venivano successivamente frazionate seguendo il solito schema « a triangolo » (vedi Perrin, *Les principes*). Le cristallizzazioni si facevano avvenire, al solito, in bagno di ghiaccio e innescando il liquido.

I risultati di questo frazionamento furono eccellenti. Partito da un ossido marrone (miscela di La_2O_3 e Pr_4O_7), ottenni dalle frazioni meno solubili un ossido quasi bianco (La_2O_3 quasi puro). Le frazioni più solubili (ricche in Pr), riunite e sottoposte ad un nuovo frazionamento, dettero: per le frazioni ricche in La, meno solubili, un ossido leggermente marrone (come era da prevedersi), e, per quelle ricche in Pr, un ossido marrone scuro (Pr_4O_7 impuro per poco La_2O_3) (1).

Data la poca differenza fra i pesi atomici del La e del Pr, non era il caso di fare una determinazione di peso di combinazione. Del resto il colore degli ossidi permette assai bene di seguire i progressi nel frazionamento.

Concludendo, si può affermare che, sostituendo nel frazionamento delle terre del cerio i nitrati doppi col rame a quelli col magnesio, si hanno notevolissimi vantaggi.

Ringrazio il dott. A. Dionisio per l'aiuto efficace ed intelligente datomi nella esecuzione delle esperienze.

Geologia. — *Appunti geologici sull'Istria montana: II. La tectonica e la morfologia.* Nota del dott. GUSTAVO CUMIN, presentata dal Socio F. MILLOSEVICH (2).

Il motivo tectonico fondamentale dell'Istria montana è dato da pieghe correnti in direzione da nord-ovest a sud-est. Tali pieghe sono normali nella parte est della regione mentrechè verso ovest esse si addensano, rovesciandosi man mano verso tale direzione sino a presentare dei ricoprimenti e dei carreggiamenti d'importanza esclusivamente locale, dando così l'aspetto di un'alternanza quasi regolare di rocce calcaree e rocce arenaceo-scistose.

A nord e a sud, e cioè in corrispondenza alla Valle della Rosandra, del bacino del Quarnero e della depressione di Castua-Mattuglie, appaiono delle faglie trasversali che hanno però età e significato molto diverso.

Le faglie della Val Rosandra risalgono al finire dell'oligocene e sul principio del miocene durante l'ultimo e definitivo corrugamento della regione e sono state causate dai movimenti orogenetici la cui spinta proveniva da est. Il tavolato del Carso Triestino, dove le assi delle anticlinali corrono in direzione analoga a quella dell'Istria montana, è stato spinto nel suo intero complesso più ad ovest, mentre invece la massa dell'Istria montana, per avere incontrato una notevole resistenza, non ha potuto seguire il tavolato settentrionale nel suo movimento. Conseguenza diretta di questa impossibilità è stata da un lato la formazione delle faglie con spostamento in

(1) Le righe dello spettro a scintilla dimostravano che questo ossido di praseodimio conteneva ancora La.

(2) Pervenuta all'Accademia il 14 ottobre 1924.