

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

Daremo alcuni brevi cenni descrittivi intorno ai composti ottenuti.

a) $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. È stabile, a 25°, in contatto di soluzioni contenenti, in 100 gr., $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ da 0 a 0,04 %, K_2SO_4 da 11,18

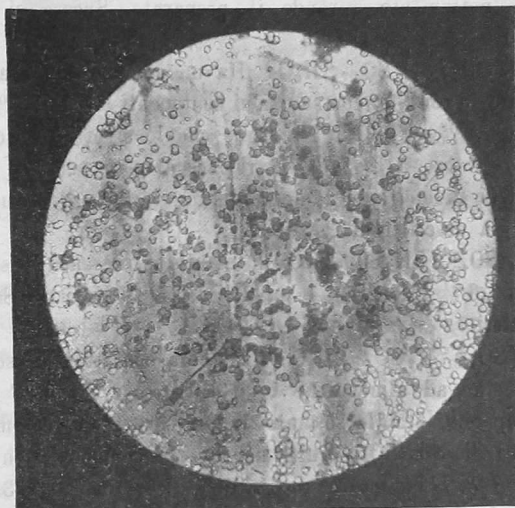


FIG. 5.

a 10,5 %. Si presenta sotto forma di una polvere di colore roseo, molto chiaro, solubile, a 15°, in circa 150 parti d'acqua. Perde a 200° metà della sua acqua: può essere portato a fusione senza che si decomponga. Al microscopio, la polvere risulta costituita da globuletti minutissimi (fig. 5) (2), che hanno un diametro medio di 0,006 mm., e raramente raggiungono i 0,009 mm. La struttura sferulitica è abbastanza nitida. Data la piccolezza dei globuletti e la quantità non grande di sostanza disponibile, per il peso specifico non si è potuto ottenere se non un valore approssimativo: 2,74 circa.

(1) Pervenuta all'Accademia il 6 settembre 1924. Vedi parte precedente a pag. 308.

(2) La fotografia è stata eseguita senza nicols.

b) $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. È stabile, a 25° , in contatto di soluzioni contenenti, in 100 gr., $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ da 0,04 a 0,07 %, K_2SO_4 da 10,5 ad un po' più del 5 %. È una polvere rosea, un po' meno solubile in acqua che non il composto precedente. Perde la metà dell'acqua a 170° . Forma degli aggregati sferulitici, ordinariamente a rosette, che presentano la croce nera caratteristica molto più nitida che non nel composto precedente. Misurano, in genere, 0,01 mm. Col picnometro, adoperando il toluene, si è trovato, per il peso specifico, 2,86.

c) $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il monoidrato del composto 1-4 è stabile in contatto di soluzioni contenenti $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,08 %, K_2SO_4 da 3,8 ad alquanto più del 5 %. Ha, perciò, un campo di esistenza molto minore che non il diidrato. Perde l'acqua totalmente a 200° . Al microscopio, presenta polarizzazione d'aggregato con nitida croce nera, che negli aggregati meno piccoli si apre nettamente, girando il preparato. Spesso si ha contorno pseudoesagonale.

d) $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ha un campo di esistenza molto ristretto: è stabile in contatto con soluzioni contenenti circa 0,2 % $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ e circa 3 % (3-3,2 %) K_2SO_4 . Ne segue che lo si ottiene facilmente mescolato a 1-4-1 ovvero a 2-3-8. Si riconosce, però, bene al microscopio, perchè forma delle tavolette, nettamente distinguibili dagli sferuliti di 1-4-1 e dai cristalli già descritti di 2-3-8.

e) $2\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. È stabile in presenza di soluzioni contenenti da 0,2 a 1,6 % $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ e da 2,8 a 0,5 % K_2SO_4 . Se ne sono già indicati i caratteri.

f) $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esiste in contatto con soluzioni contenenti da 1,7 sino ad almeno 2,8 % $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ e da 0,47 sino a 0 % di K_2SO_4 . È, perciò, stabile soltanto in presenza di soluzioni contenenti quantità notevoli di $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$; altrimenti si decompone, con formazione del composto 2-3-8. È una polvere cristallina, di peso specifico 3,305 (determinato col metodo della sospensione). Perde metà dell'acqua, a 200° . Si presenta, al microscopio, sotto forma di piccoli cristallini tabulari; le forme più comuni sono rappresentate nelle figure 6-7. Dalla faccia più estesa

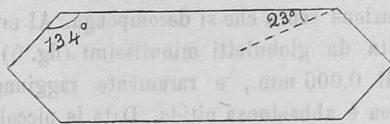


FIG. 6.

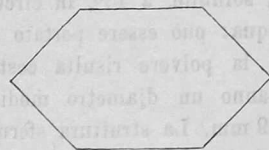
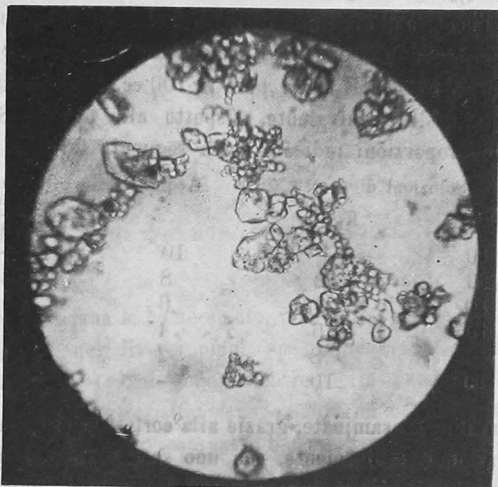


FIG. 7.

emerge un asse ottico. Una direzione di massima estinzione forma un angolo di 23° circa, per la luce bianca, così come è indicato nella fig. 6. Ma molto più frequenti sono cristallini tozzi, a contorno molto variabile ed irregolare (fig. 8).

Mediante l'esame microscopico fu controllato che i corpi di fondo delle esperienze nn. 1, 12, 13, 15, 16, 17 e 22 erano eterogenei, e risultavano precisamente costituiti dai composti indicati dalla fig. 4.



Va ricordato che tutti i solfati doppi da noi preparati si possono riscaldare fino a fusione, senza che subiscano decomposizione; salvo 1-1-2, che si decompone parzialmente.

* * *

Un confronto fra i risultati ottenuti nello studio del sistema $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ con quelli, ai quali si è pervenuti con l'altro sistema $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, mostra subito l'interesse grande delle ricerche sistematiche iniziate. Si sono potute, infatti, porre in evidenza differenze considerevoli di comportamento tra il lantanio e il neodimio, differenze che si manifestano sia con la presenza di composti o di idrati in uno solo dei due elementi, sia con variazioni caratteristiche nei campi di esistenza di alcuni dei composti comuni.

Soprattutto notevole è l'assenza, nel neodimio, del composto 1-4 $\frac{1}{2}$ -2, che ha un così esteso campo di esistenza nel lantanio. In sua vece, compare, nel neodimio, il sale 1-4-2, che non siamo riusciti ad ottenere per il lantanio puro. Un'altra differenza importante risiede nel fatto che il composto 2-3-8 ha un ampio campo di esistenza nel neodimio, ed uno molto ristretto, invece, nel lantanio. È anche interessante l'osservare che il composto 1-3 è anidro nel lantanio, diidrato nel neodimio. Noi vediamo, perciò, apparire, nei solfati doppi col potassio, delle differenze di comportamento, fra La e Nd, che meritano molta attenzione.

Ci è sembrato utile indagare se i composti da noi studiati vadano considerati come sali doppi ovvero quali sali complessi. E, precisamente, ab-

biamo, per ora, esaminato se l'aggiunta di K_2SO_4 determinava delle modificazioni sensibili nello spettro di assorbimento del solfato di neodimio. Come è noto, con tale mezzo, Jones (1) era riuscito a stabilire l'esistenza di complessi fra $Nd(NO_3)_3$ e HNO_3 , ed a mostrare l'esistenza, in soluzione, di combinazioni fra l'acetato di neodimio e gli acidi cloridrico, bromidrico, nitrico.

Furono preparate due soluzioni: una contenente gr. 1,2852 $Nd_2(SO_4)_3$ in 100 cc., l'altra gr. 1,9415 K_2SO_4 , pure in 100 cc. Quest'ultima era a concentrazione cinque volte equivalente, rispetto alla prima. Si mescolarono le soluzioni nelle proporzioni indicate dalla seguente tabella:

Soluzioni di		Acqua	Rapporto
$Nd_2(SO_4)_3$	K_2SO_4		$Nd_2(SO_4)_3$ K_2SO_4
cc. 10	—	10	—
10	2	8	1 : 1
10	4	6	1 : 2
10	6	4	1 : 3
10	8	2	1 : 4
10	10	—	1 : 5

Le soluzioni furono esaminate, grazie alla cortesia del collega prof. Giordani, che ringraziamo cordialmente, con uno spettrografo Hilger, del Laboratorio di Elettrochimica della R. Scuola di Ingegneria, mediante un tubo di Baly, naturalmente sempre sotto lo stesso spessore (2).

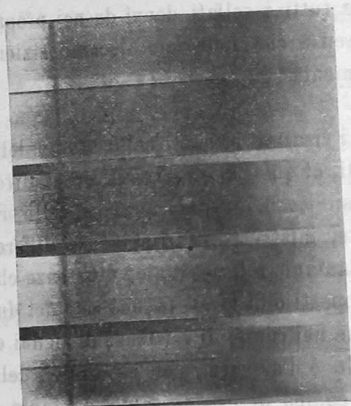


FIG. 9.

La fotografia riprodotta nella fig. 9 mostra che la banda di assorbimento con $\lambda = 520-522$ non subisce alcuna modificazione per l'aggiunta di solfato di potassio (3).

(1) *The absorption spectra of solution*. Carnegie Institution of Washington. Publications n. 110 and 130 (1909 e 1910).

(2) Il metodo usato da Adinolfi, molto elegante e preciso, non si può applicare nel nostro caso, causa la debole solubilità dei solfati doppi, che dà luogo a precipitati.

(3) I vari spettri, dall'alto in basso, si succedono nell'ordine dei miscugli riportati nella tabella.

Allo stesso risultato si è giunti con misure dirette, eseguite con soluzioni contenenti $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ e K_2SO_4 nei rapporti 1:3, 1:4 e 1:5, determinando le lunghezze d'onda degli estremi delle bande appena mescolate le due soluzioni, dopo 5', 10' e 15' e, finalmente, dopo 4 ore. Non si è mai osservata una variazione sensibile nell'estensione delle bande od un loro spostamento.

Almeno per quanto può dedursi da queste esperienze, sembra che complessi non se ne formino. Ad ogni modo, le esperienze verranno continuate.

Geologia. — *Una Nummulite sdoppiata.* Nota del Corrisp. FEDERICO SACCO.

La regione istriana è, come è noto, una delle regioni più riccamente nummulitifere d'Italia, nei diversi piani, specialmente nei medii, della sua potente serie eocenica⁽¹⁾; solo che, mentre nella parte medio-inferiore dell'eocene tali fossili caratteristici sono essenzialmente inglobati (assieme con Assiline, Alveoline, ecc.) in compatti banchi calcarei (il cosiddetto *Calcarea nummulitico principale* o *Hauptnummulitenkalk*), invece più in alto, cioè nell'eocene medio-superiore, gli orizzonti nummulitiferi sono spesso marnosi o marnoso-arenacei, più o meno alterati alla superficie, per modo che i fossili che vi sono inglobati possono talora esservi facilmente raccolti sciolti in straordinaria quantità⁽²⁾.

Fra questi orizzonti nummulitiferi, particolarmente interessante è appunto quello dell'eocene medio-superiore che è quasi caratterizzato dall'immensa abbondanza della grande *Nummulites (Paronaea) complanata* (o *millecaput*) anche di 6-7 cm. di diametro, assieme con numerose Nummuliti minori (*Paronaea Guettardi*, *Gumbelia obtusa*, ecc.), rarissime Assiline (ultimi residui di forme tanto comuni nel piano sottostante), rare *Rotularia spirulaea*, e svariati Corallari, Echinidi, Brachiopodi, ecc. assieme a numerosi Litotamni.

Le regioni che si prestano più facilmente a tali raccolte sono le vicinanze di Albona, di Pedena-Gallignana-Pisino, di Pinguento (specialmente

⁽¹⁾ Vedi F. Sacco, *L'Istria* (Mem. descr. Carta geol. Italia, XIX, Roma, 1924); e *Schema geologico dell'Istria* (Rivista « L'Universo », anno V, Firenze, 1924).

⁽²⁾ Ricordo qui incidentalmente che il *Septifer eoitalicus* Sacc. descritto nella Nota « Sul gigantismo di alcune forme eoceniche dell'Istria » (1922), come proveniente dall'Eocene di Sapiane, ma in una Nota successiva « Sul gig. di alc. forme foss. dell'Istria » indicato (per erronea successiva informazione) come del Cretaceo di Sapiane-Zejane, è realmente dell'Eocene e fu raccolto dal dott. C. Marchesetti su di un dosso che si trova a circa 2 chilom. a nord di Sapiane, oltre il M. Gradina (con Castelliere) in terreno marnoso-arenaceo assai fossilifero.