

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 cromati doppi delle terre rare coi metalli alcalini: I. Cromati doppi di lantanio e potassio* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. G. CAROBBI, presentata dal Socio F. ZAMBONINI <sup>(2)</sup>.

Recentemente il prof. Zambonini, con me ed altri collaboratori, ha intrapreso lo studio sistematico dei solfati doppi delle terre rare con i metalli alcalini e già è terminato lo studio dei sistemi  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (isoterma a 25°) <sup>(3)</sup> e  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (isoterma a 25°) <sup>(4)</sup>.

Nello studio dei solfati doppi sopracitati sono state constatate notevoli diversità di comportamento fra il lantanio ed il neodimio, tanto per il numero dei composti suscettibili di esistenza, quanto per l'estensione del loro rispettivo campo di esistenza. Questi risultati sono molto notevoli, perchè possono portare a differenziare fra loro gli elementi di uno stesso gruppo delle terre rare ed anche ad una eventuale loro separazione.

L'uniformità apparente di comportamento, in molti casi, dei metalli delle terre rare deriva in gran parte, senza dubbio, dal fatto che la maggior parte degli sperimentatori hanno operato non sui composti puri, difficili assai ad ottenere, ma su miscele. È intuitivo che bastano, per esempio, piccole quantità di lantanio per stabilizzare nel neodimio un composto che, effettivamente, col neodimio puro non si otterrebbe. Cleve, con un didimio impuro di lantanio, aveva ottenuto il composto  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  che effettivamente esiste per il lantanio (però diidrato) (Zambonini e Carobbi, loc. cit.); ma viceversa non è stato possibile di ottenerlo col neodimio puro (Zambonini e Caglioti, loc. cit.).

Negli ultimi tempi appare una tendenza nel campo scientifico a collocare i metalli delle terre rare nel sistema periodico in modo normale. Così ha fatto recentemente Prandtl <sup>(5)</sup>, allo scopo di convalidare la supposta non esistenza dell'elemento 61. Secondo questa disposizione, i metalli delle terre rare assumerebbero ciascuno una posizione definita nei gruppi 3-6 del sistema periodico. Per es. il praseodimio è posto sotto al vanadio e Prandtl inter-

<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> Zambonini e Carobbi, Rend. Acc. Lincei, 1924, 2° sem., pp. 301 e ss.

<sup>(4)</sup> Zambonini e Caglioti, Rend. Acc. Lincei, 1924, 2° sem., pp. 308 e 385.

<sup>(5)</sup> Z. anorg. Chem., 136, 283 (1924).

preta l'ossido  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  come  $2\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_5$  nel quale è ammessa l'esistenza di un ossido del praseodimio pentavalente.

Io ho voluto portare un contributo a questo processo di chiarificazione, con lo studio dettagliato e sistematico delle reazioni fra i cromati alcalini ed i cromati dei metalli delle terre rare, tanto più che le nostre conoscenze in proposito sono assai scarse.

Per quanto io sappia, si conoscono i seguenti cromati doppi, tutti preparati da Cleve:

- a)  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 4\text{K}_2\text{CrO}_4$  (formula probabile) (1)
- b)  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot n(\text{OH})$  (loc. cit.).
- c)  $\text{Di}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$  (loc. cit.).
- d)  $\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$  e  $\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2).
- e)  $\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (3).
- f)  $2\text{K Yb} \cdot 2\text{CrO}_4 \cdot \text{Yb}(\text{OH})_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?) (4).
- g)  $2\text{K Yb} \cdot 2\text{CrO}_4 \cdot \text{Yb}(\text{OH})_3 \cdot 15\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?) (loc. cit.).

Sono ben note le analogie fra solfati e cromati (e anche seleniati, molibdati e tungstati) messe in luce specialmente dal Retgers (5), che constatò brillantemente l'isomorfismo o l'isopolimorfismo di tutti questi composti. Riuscirà quindi interessante un confronto dei risultati ottenuti nelle mie esperienze, con quelli ottenuti nello studio dei solfati doppi. Ed a questo scopo ho seguito esattamente la stessa tecnica e lo stesso metodo di rappresentazione grafica.

In questa prima Nota espongo brevemente lo studio di una parte del sistema  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  e precisamente dell'isoterma a  $25^\circ$ .

Il cromato di lantanio, da cui sono partito per ottenere i sali doppi, fu ottenuto precipitando con cromato potassico una soluzione di nitrato di lantanio (6).

Le esperienze venivano condotte come segue. In bevute a tappo smerigliato si poneva il  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , l'acqua, ed infine il cromato di lantanio disidratato e finemente polverizzato. Quindi le bevute, chiuse e paraffinate, venivano poste in termostato dove ruotavano continuamente in modo che la massa interna veniva continuamente agitata. Dopo circa 15 giorni, l'equilibrio era raggiunto. Le bevute venivano tolte dal termostato ed i liquidi filtrati su filtro di *alundum* alla pompa. L'analisi della fase liquida si condu-

(1) G. Melin Kraut, II, 366.

(2) J. [I], 491 (1885).

(3) G. Melin Kraut, II, 366.

(4) Z. anorg. Chem., 32, 151; C. II, 981 (1902); J. I, 499 (1902).

(5) Z. physik. Chem., 8, 51 (1891); Z. für Krystall., 22 (598).

(6) Il cromato di lantanio si può ottenere, sia per precipitazione, sia per fusione a  $650-700^\circ$  di una miscela, nei rapporti stechiometrici, di  $\text{LaCl}_3$  e  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . In una Nota di prossima pubblicazione, il prof. Zambonini ed io descriveremo ampiamente i cromati delle terre rare.

ceva pesando una porzione del liquido e scacciando l'acqua prima a bagno maria, poi in stufa ed infine al forno elettrico a circa 400°. In nessuno dei liquidi era presente lantanio.

I precipitati, accuratamente spremuti fra carta da filtro, venivano analizzati come segue: Un campione di gr. 0,2-0,3 si discioglieva in acqua e qualche goccia di acido cloridrico. Dalla soluzione, neutralizzata con ammoniaca, si precipitava il lantanio con acido ossalico. In un'altra porzione del prodotto si dosava il cromo fondendo con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in crogiuolo di platino e pesando poi il cromo come Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'acqua veniva dosata su di un terzo campione in crogiuolo di porcellana scaccian-dola su piccola fiamma.

I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

TABELLA I.

Numero dell'esperienza	Composiz. della fase liquida			Composizione del corpo di fondo					Costituenti del corpo di fondo
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	$\frac{K_2CrO_4}{H_2O}$	La	CrO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	K	$\frac{La_2(CrO_4)_3}{K_2CrO_4}$	
1	3,37	96,63	0,034	32,12	53,58	4,29	10,01	3,03	1-1-2
2	4,43	95,57	0,046	31,65	53,47	4,64	10,24	2,96	
3	6,33	93,67	0,067	32,36	53,54	3,13	10,97	3,04	1-1-2+1-3-2
4	7,56	92,44	0,081	31,32	54,98	3,37	10,33	2,68	
5	7,58	92,42	0,082	22,68	55,99	3,07	13,26	1,11	1-3-2
6	9,76	90,24	0,108	23,10	56,55	3,48	16,87	1,17	
7	10,58	89,42	0,118	20,00	56,48	2,49	21,03	0,86	1-4-2
8	12,79	87,21	0,146	17,91	56,80	2,00	23,29	0,70	
9	14,60	85,40	0,170	17,96	56,75	1,92	23,37	0,70	1-4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> -2
10	15,09	84,91	0,177	17,83	56,73	1,94	23,50	0,69	
11	17,83	82,17	0,217	17,38	56,71	2,38	23,53	0,67	1-4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> -2+1-5-2
12	19,31	80,69	0,239	17,31	57,47	1,90	23,32	0,66	
13	20,49	79,51	0,257	17,07	57,33	2,77	22,83	0,65	1-5-2
14	22,22	77,78	0,285	16,43	57,42	2,08	24,07	0,61	
15	23,13	76,87	0,300	17,25	57,44	2,30	23,01	0,66	1-5-2
16	25,85	74,15	0,348	17,33	57,38	2,63	22,66	0,66	
17	27,01	72,99	0,370	16,75	57,09	2,60	23,56	0,63	1-5-2
18	27,54	72,46	0,380	17,07	56,89	3,00	23,14	0,66	
19	32,33	67,67	0,477	17,21	56,66	2,55	23,58	0,66	1-5-2+K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
20	36,64	63,36	0,578	16,23	57,24	2,36	24,17	0,60	
21	39,43	60,57	0,651	2,97	65,32	3,31	28,40	0,074	

*Composizione teorica dei composti ottenuti.*

	La	CrO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
La <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	32,46	54,10	4,20
La <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 3K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	22,35	55,88	2,89
La <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 4K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	19,33	56,43	2,50
La <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	18,10	56,66	2,34
La <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 5K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O . . . . .	17,02	56,82	2,20

Nella fig. 1 sono graficamente esposti i risultati ottenuti. Come metodo di rappresentazione grafica mi sono servito di quello descritto da Lash Miller e Kenrick (1) e da Allan (2). Sulle ordinate si riportano i valori del rapporto  $\frac{\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3}{\text{K}_2\text{CrO}_4}$  e sulle ascisse i valori del rapporto  $\frac{\text{K}_2\text{CrO}_4}{\text{H}_2\text{O}}$ .

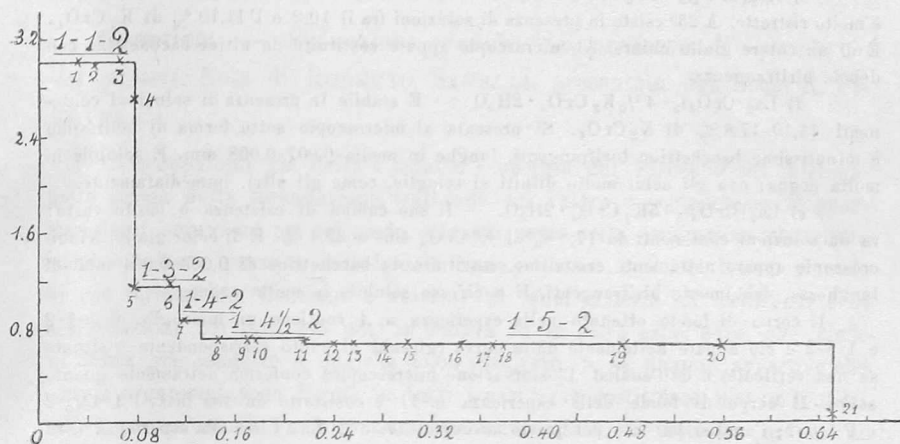
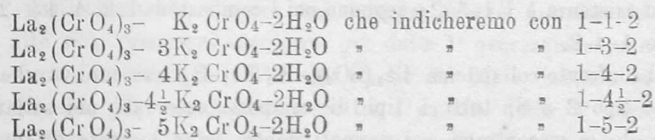


FIG. 1.

I metodi del triangolo di Gibbs o di Roozeboom, tanto usati nei sistemi ternari, non danno risultati soddisfacenti nel caso dei composti in questione.

Dall'esame della fig. 1 risulta che, nelle condizioni sperimentali in cui ho operato io, sono suscettibili di esistenza i seguenti composti:



Darò una breve descrizione dei composti ottenuti.

a)  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Questo composto è stabile a 25° in presenza di una soluzione contenente da 7,5 sino a 3,4 % ed anche meno di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Si presenta sotto forma di una massa gialla pastosa, difficilmente filtrabile, ed al microscopio appare costituita da minutissimi granuletti di appena 0,001 mm. di diametro. Cleve (loc. cit.) ritenne questo composto amorfo; si tratta invece di un sale microcristallino e solubile in circa 100 parti di acqua.

(1) J. physical chem., 7, 259 (1903).

(2) Amer. chem. Journal, 25, 307 (1901). Vedi anche A. Findlay, *The Phase Rule and its applications*. London, 1923.

b)  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Questo composto è stabile a 25° in presenza di soluzioni contenenti fra 7,5 e 10,2 % di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; è solubile in circa 100 parti di acqua. Il composto, che appena filtrato appare pastoso, osservato al microscopio si presenta sotto forma di minuscoli cristalli tozzi, le cui dimensioni sono inferiori a 0,003 mm. Anche con la lamina di gesso non si scorge la minima traccia di birifrangenza, ma ciò può dipendere dalle minutissime dimensioni dei cristalli.

c)  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 4\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Il campo di stabilità di questo sale doppio è molto ristretto. A 25° esiste in presenza di soluzioni fra il 10,2 e l'11,10 % di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . È di un colore giallo chiaro. Al microscopio appare costituito da nitide bacchettine con debole birifrangenza.

d)  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — È stabile in presenza di soluzioni contenenti 11,10–17,8 % di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Si presenta al microscopio sotto forma di bellissime e minutissime bacchettine birifrangenti, lunghe in media 0,007–0,008 mm. È solubile in molta acqua; con gli acidi molto diluiti si scioglie, come gli altri, immediatamente.

e)  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 5\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Il suo campo di esistenza è molto vasto: va da soluzioni contenenti da 17,8 % di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  sino a 39,4 %. È di color giallo. Al microscopio appare nettamente cristallino, costituito da bacchettine di 0,003–0,004 mm. di lunghezza, debolmente birifrangenti. È anch'esso solubile in molta acqua.

Il corpo di fondo ottenuto nella esperienza n. 4 contiene un miscuglio di 1-1-2 e 1-3-2 e ciò appare nettamente dalla curva (giacchè il punto corrispondente è situato su una verticale) e dall'analisi. L'osservazione microscopica conferma nettamente quanto sopra. Il corpo di fondo della esperienza n. 11 è costituito da due fasi: l'1-4 $\frac{1}{2}$ -2 e l'1-5-2; l'analisi ha dato per questo miscuglio 17,38 % La. Che nella esperienza n. 12 si abbia a che fare col composto 1-5-2 puro e non con un miscuglio di 1-4 $\frac{1}{2}$ -2 e 1-5-2 ce lo dimostra il valore dell'ascissa che è molto diversa da quella dell'esperienza precedente; mentre, se si trattasse anche qui di un miscuglio, i due punti dovrebbero trovarsi su una stessa verticale.

Il corpo di fondo della esperienza n. 21 è costituito da un miscuglio di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  e del composto 1-5-2. E ciò è anche confermato dall'esame macroscopico del prodotto.

Dall'esame della fig. 1 appare subito che il composto che ha maggior campo di esistenza è l'1-5-2; seguono poi i composti 1-1-2, 1-4 $\frac{1}{2}$ -2, 1-3-2 ed infine 1-4-2.

Dal confronto col sistema  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  si osserva che, all'infuori del tipo 2-3-8, tutti i tipi di composti osservati nei solfati doppi di La e K si riscontrano nei cromati doppi, salvo lo stato di idratazione che in alcuni sali è diverso. E precisamente: il composto 1-3 è anidro nei solfati, diidrato nei cromati; il sale 1-4 è monidrato nei solfati, diidrato nei cromati.

Più interessanti ancora saranno i confronti che si potranno fare fra i risultati ottenuti nello studio dei cromati doppi dei singoli elementi delle terre rare, coi vari metalli alcalini. E ciò mi propongo di fare in successive note.

Mi è grato di ringraziare la signorina M. Grassilli per il valido aiuto datomi nella esecuzione delle analisi.