ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

la quale opera soltanto sulle $x_{r+1} \dots x_n$ e quindi non muta la forma già assegnata per la Yf nel teorema del n. 2, si potrà portare la $Y^{(t)}f$ nella forma

$$Y^{(t)}f = H_1^{(t)} p_1 + \dots + H_r^{(t)} p_r + \eta_{r+1} p_{r+1} + \dots + \eta_{r_1} p_{r_1} + \dots$$

i termini tralasciati essendo di ordine $> s$, dove le $H_1^{(t)} \dots H_r^{(t)} \eta_{r+1} \dots \eta_{r_1}$ sono funzioni indipendenti di $x_{r_1+1}, x_{r_1+2}, \dots, x_n, t$. Si noti che dovrà quindi essere $r_1 \leq n - r_1 + 1$.

È chiaro ormai che allo stesso modo si può procedere qualora fossero più di due le operazioni di ordine s di G, quindi si può conchiudere col teorema annunciato:

Se un gruppo transitivo G *nello spazio ad n dimensioni possiede* τ_s *operazioni di ordine massimo* $s > 4$, *si può con una trasformazione lineare portare tali operazioni contemporaneamenete nella forma*

$$Yf = \xi_1 p_1 + \xi_2 p_2 + \dots + \xi_r p_r + \dots$$

dove i termini tralasciati sono di ordine $> s$ *e le* $\xi_1 \xi_2 \dots \xi_r$ *sono solo funzioni di* $x_{r+1} x_{r+2} \dots x_n$. *Sarà quindi necessariamente* $r < n$. *Di più* r *soddisfarà alla diseguaglianza* $r \leq n - r + \tau_s$ *ossia* $\leq r \left[\frac{n + \tau_s}{2} \right]$.

Si noti che lo stesso si può dire per le operazioni di ordine s' tali che $2s' - 4 > s$.

Osservazione. — Per $n = 2, 3$ il teorema vale appena $s > 2$ (o $2s' - 2 > s$).

Mineralogia. — *L'acqua nell'heulandite di Montecchio Maggiore* (1). Nota di Angelo Antonio Ferro, presentata dal Socio G. Struever.

Prima del 1896 le numerose ricerche intorno alla quantità d'acqua contenuta nelle heulanditi, alla sua eliminazione e ripresa per riscaldamento e abbassamento di temperatura, e gli studî sul contegno ottico del minerale non avevano conseguito ancora tali risultati che stabilissero in modo definitivo e con tutta sicurezza la natura dei legami fra l'acqua e il sale anidro (2).

(1) Lavoro incominciato nel Gabinetto di Mineralogia della R. Università di Genova ed ultimato nel Gabinetto di Scienze naturali del R. Liceo di Sondrio.

(2) Fra le principali pubblicazioni in merito a queste ricerche sono a notarsi: M. A. Damour, (Ann. de Ch. et Ph. 1858, 53, 438; P. Jannasch, (Neues Jahrb. f. Min. Geol. und P. 1881, 2); E. Mallard, *De l'action de la chaleur sur la heulendite* (Bull. Soc. Min. de France, 1882, 5); P. Jannasch, *Ueber die Bestimmung des aus Mineralien durch Trockenmittel* ect. (Neues Jahrb. für Min. Geol. u. P. 1884, 2); P. Jannasch, *Die Zusammersetzung des Herlendit's von Andreasberg* ect. (Neues Jahrb. für Min. Geol. u. P. 1887, 39); C. Hersch, *Der Warzergehelt der Zeolithe* (Zeitsch. f. Kr. u. Min. 1887, 17, 216).

Ma nel 1896 un interessante e dettagliato lavoro di E. Friedel [1] venne a portare luce nuova sull'argomento. Le ricerche che egli intraprese e i risultati cui potè arrivare gli permisero di stabilire alcune norme generali intorno ai rapporti, nelle zeoliti, fra l'acqua e il sale anidro. In un suo lavoro pubblicato due anni dopo [2] potè confermare, mediante considerazioni di termodinamica, i risultati che già aveva conseguito in precedenza. I suoi esperimenti, fatti in ispecial modo sull'analcime, cabasite ed armotomo, dimostrano che *l'acqua delle zeoliti è semplicemente inclusa e non già combinata chimicamente.*

Dopo tali esperimenti e conclusioni io ritenni opportuno ed interessante fare alcune ricerche sull'heulandite di Montecchio Maggiore (studiata, come è noto, dal punto di vista cristallografico, ottico e chimico dall'Artini e dal Negri) [3] allo scopo:

1° di determinare la quantità d'acqua che essa va perdendo per l'azione di sostanze disidratanti e per l'aumento di temperatura;

2° di ripetere per la detta heulandite gli esperimenti fatti da Friedel sopra altre zeoliti;

3° di dedurre, dai risultati delle ricerche sperimentali, quanta dell'acqua contenuta nell'heulandite sia da ritenersi acqua d'imbibizione e quanta altra invece sia eventualmente da considerarsi come acqua di cristallizzazione o di combinazione.

Per circostanze indipendenti dalla mia volontà, non potei fare tutte le ricerche che mi proponevo di eseguire; il presente lavoro era già quasi del tutto ultimato quando venni in ritardo a conoscenza di quello di Rinne pubblicato nel 1899 [4]; egli studiò l'heulandite di Berufjord e venne a conclusioni che non si accordano in tutto con quelle di Friedel i cui lavori non sono citati dal Rinne; questi dopo d'avere discusso dell'opportunità di assegnare alla formula dell'heulandite sei molecole d'acqua piuttosto che cinque, conclude che l'acqua ed il sale stanno fra loro nei rapporti di una soluzione solida (loc. cit., pagg. 30, 31).

Ciò premesso, espongo in breve i risultati delle mie ricerche.

Perdita d'acqua per l'azione di sostanze disidratanti. Una data quantità di minerale, diligentemente scelto e ridotto in minuta polvere, venne posta per molto tempo, alle volte per oltre quattro mesi, in un essiccatore a

(1) G. Friedel, (Bull. Soc. Franc. Min. 1896-99).

(2) G. Friedel, (Bull. Soc. Franc. Min. 1898, 5).

(3) E. Artini, *Ricerche cristallografiche sull'heulandite di Montecchio Maggiore* (R. Acc. Lincei, Rend. 1884, 4); G. B. Negri, *Studio chimico di alcune Natroliti venete* (Riv. di Min. e crist. ital., 1890).

(4) Rinne, Beitrag z. Kenntniss der Natur des Krystallwassers (Neues Jahrb. f. Min. Geol. und Pal. 1899, I). Al prof. Luigi Brugnatelli che gentilmente mi ha favorito tale pubblicazione ed altri appunti bibliografici, i miei vivissimi ringraziamenti.

cloruro di calcio, disponendo le cose in modo che fosse possibile sottrarre il minerale dall'azione dell'aria tutte le volte che veniva tolto dall'essiccatore; la sostanza quasi ogni giorno veniva pesata per prendere nota della graduale perdita d'acqua. L'esperimento fu da me ripetuto parecchie volte nelle stesse condizioni, solo variando la quantità di cloruro di calcio nell'essiccatore. Fra tutti i risultati espongo soltanto quelli che vennero ottenuti esperimentando con una quantità di cloruro di calcio ben secco, del peso di circa gr. 120, per un tempo superiore a quattro mesi e con un peso di heulandite equivalente a gr. 1,2163.

Durata dell'esperimento	Peso dell'acqua perduta	Percentuale dell'acqua perduta
dopo 1 giorno	gr. 0,0184	1,51 %
" 2 giorni	" 0,0270	2,22
" 3 "	" 0,0332	2,73
" 4 "	" 0,0358	2,94
" 5 "	" 0,0375	3,08
" 6 "	" 0,0385	3,16
" 7 "	" 0,0395	3,24
" 8 "	" 0,0404	3,32
" 9 "	" 0,0413	3,39
" 10 "	" 0,0422	3,47
" 12 "	" 0,0440	3,62
" 18 "	" 0,0487	4,00
" 25 "	" 0,0531	4,36
" 30 "	" 0,0553	4,54
" 45 "	" 0,0635	5,22
" 60 "	" 0,0702	5,77
" 72 "	" 0,0738	6,07
" 84 "	" 0,0766	6,30
" 120 "	" 0,0838	6,89
" 125 "	" 0,0845	6,95
" 130 "	" 0,0850	6,99
" 135 "	" 0,0853	7,01

I miei risultati non sono perfettamente d'accordo con quelli ottenuti dagli altri sperimentatori e per altre heulanditi; mi parve quindi in primo luogo opportuno cercarne le cause e nello stesso tempo stabilire possibilmente le leggi che regolano il processo di disidratazione dell'heulandite per l'azione del cloruro di calcio.

Già si sapeva che la facilità maggiore o minore di perdere acqua da parte delle zeoliti era dovuta al loro grado di polverizzazione, inoltre si poteva pur prevedere che la più facile o difficile tendenza di perdere acqua dipendesse dalla composizione chimica delle zeoliti e forse anche, per una data specie, dall'essere tratta da una o da altra località. Io ho riconosciuto per l'heulandite di Montecchio Maggiore che la causa principale, nei suoi effetti quantitativi, della disidratazione per opera del cloruro di calcio consiste nel rapporto reciproco di peso fra il minerale idrato e la sostanza disidratante e nel reciproco potere igroscopico dipendente dalla quantità d'acqua già assorbita.

Infatti, in seguito alle molteplici serie di esperimenti da me eseguiti, io constatai:

1° che dopo l'azione del cloruro di calcio, l'heulandite riprendeva dall'aria atmosferica tutta l'acqua ceduta in precedenza, salvo piccole differenze in più o in meno secondo la temperatura e lo stato igrometrico dell'aria;

2° che, sottoposto nell'essiccatore a cloruro di calcio il minerale idrato, la perdita di peso per eliminazione d'acqua in un dato intervallo di tempo, è maggiore o minore secondo che maggiore o minore è il rapporto ponderale fra il cloruro di calcio e l'heulandite, e secondo che minore o maggiore è il contenuto d'acqua nel cloruro di calcio;

3° che la disidratatazione dell'heulandite tende ad arrestarsi dopo un breve o lungo periodo di tempo secondo i detti rapporti, e che la percentuale complessiva d'acqua perduta cresce, entro certi limiti, col crescere della durata dell'esperimento pur non essendovi, per quanto si disse, proporzionalità diretta;

4° che la massima perdita d'acqua dell'heulandite per opera del cloruro di calcio, si ottiene sperimentando con quantità in peso delle due sostanze nel rapporto di 1 a 100 circa; che tale perdita corrisponde a circa 6,90-7,10 % del peso dell'heulandite idrata, e che l'aumento in quantità del cloruro di calcio oltre quella anzidetta (cioè 100 volte il peso dell'heulandite) determina soltanto una più rapida disidratazione.

I risultati che io ho ottenuto vengono così a completare quelli del Friedel, perchè non solo mettono meglio in evidenza la natura dei legami fra l'acqua eliminatasi dall'heulandite e il sale anidro, e dimostrano appunto che essa deve considerarsi acqua igroscopica trattenuta dal minerale in rapporto al coefficiente di capillarità e di adesione, ma stabiliscono pure che lo stato d'equilibrio nel grado igroscopico d'un mezzo ambiente dipende dal potere assorbente delle sostanze igroscopische che vi si trovano e dalla loro quantità.

Inoltre, siccome la massima perdita d'acqua per opera del cloruro di calcio è eguale a circa 6,90-7,10 % e poichè, come apparirà in seguito dai risultati ottenuti col riscaldamento, l'heulandite da me studiata per divenire completamente anidra deve cedere una quantità d'acqua corrispondente a 16,46 %, consegue che dopo l'eliminazione massima d'acqua per mezzo del cloruro di calcio, ne rimane nel minerale da 9,56 a 9,36 %, ossia ne restano, in modo assai approssimativo, tre molecole. Si può puindi concludere per l'heulandite di Montecchio Maggiore che *la quantità d'acqua corrispondente a tre molecole è unita al silicato più intensamente dell'altra la quale rappresenta anzi acqua igroscopica e quindi tale da considerarsi chimicamente affatto indipendente dal minerale.*

Dopo gli esperimenti col cloruro di calcio, mi occupai brevemente della determinazione dell'aumento di peso che avrebbe conseguito l'heulandite nel lasciarla, per un tempo vieppiù crescente, in un ambiente saturo di vapore acqueo e constatai notevoli aumenti di peso per avvenuto assorbimento dell'acqua; il minerale esposto poi all'aria atmosferica perdette, poco più o poco meno, l'acqua che aveva acquistato.

Questo dimostra che l'heulandite si comporta infatti come una sostanza igroscopica e conseguentemente il suo grado completo d'idratazione dipende, oltrechè dalla temperatura, dall'umidità dell'aria ambiente. Inoltre dimostra pure che non è affatto razionale l'assegnare ad essa una formula in cui siano con numeri interi rappresentate le molecole d'acqua.

Perdita d'acqua per riscaldamento. Cominciai a scaldare la sostanza ponendola in stufa ad aria ed aumentando gradatamente la temperatura. Mantenni dapprima la temperatura a 50° per circa mezz'ora, parendomi tal tempo sufficiente a permettere la completa eliminazione di quella quantità d'acqua che a quella temperatura doveva svolgersi; ma per meglio assicurarmene, fatta una prima pesata e rimesso dipoi il minerale nella stufa alla stessa temperatura di 50° per circa un'ora e ripesando, constatai invece che la perdita in peso andava continuando. Mi risolvetti quindi, non solo per la temperatura di 50°, ma altresì per le temperature successive, ad eseguire in modo definitivo le relative pesate quando ripetute prove mi accertavano che il peso rimaneva costante pur prolungando la durata dell'esperimento.

Nella tabella seguente è segnato il *maximum* di eliminazione d'acqua alle varie temperature secondo i risultati dei miei esperimenti; tali risultati corrispondono alle pesate fatte in tempo asciutto e fatte in modo da eliminare, per quanto fosse possibile, una parziale idratazione od aumento di peso per opera dell'aria atmosferica nell'intervallo di tempo che passava dal momento del cessato riscaldamento al momento della pesata.

a 50°	60°	70°	80°	90°	100°	100-104°	110°
2,59 %	3,12	3,93	4,50	4,88	5,33	7,02	8,41
a 120°	130°	140°	150°	200°	250°	rosso nascente	rosso vivo
9,71 %	9,87	10,07	10,44	11,24	12,01	16,04	16,46

Dal complesso dei risultati ottenuti, constatai: che ad una data temperatura l'eliminazione d'acqua procede tanto più lentamemte quanto più bassa è la temperatura; che prolungando sufficientemente la durata dell'esperimento, mantenendo inalterata la temperatura, si ottiene una costante percentuale d'acqua perduta sul cui valore però influisce l'igroscopicità dell'aria; che il *maximum* d'acqua che il minerale può cedere alle varie temperature aumenta coll'aumentare della temperatura stessa senza che vi sia proporzionalità di-

retta e fino ad un limite massimo che è naturalmente rappresentato dalla completa disidratazione.

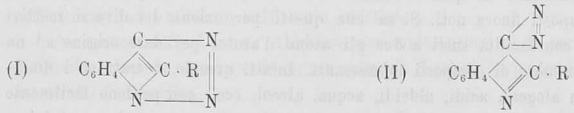
È poi notevole il fatto della eliminazione di circa il 7 % d'acqua alla temperatura di 104° perchè la quantità rimanente nell'heulandite equivale a tre molecole d'acqua e quindi conforta la conclusione annunciata nella prima parte della presente Nota.

Anche qui i risultati di altri sperimentatori (Damour, Jannasch, Rinne, ecc.) per altre heulanditi, non sono punto concordanti coi miei e nemmeno tra loro. Per l'heulandite di Montecchio Maggiore è notevole la grande quantità di acqua (oltre il 3 %) che si svolge nel breve intervallo di temperatura compreso fra 100° e 110°. Forse tali differenze dipendono da una differenza di composizione chimica (come è noto, il calcio può essere sostituito in quantità maggiore o minore, dallo stronzio e dal sodio).

Per questo motivo io credo che sarebbe assai interessante intraprendere su vasta scala delle accurate ricerche, per stabilire l'influenza della composizione chimica delle varie heulanditi sul loro comportamento ottico e sul processo della loro disidratazione che si effettua, sia per opera di sostanze disidratanti, sia per l'aumento di temperatura.

Chimica. — *Sopra alcuni diazoindoli* [1]. Nota di V. Castellana e di A. D'Angelo, presentata dal Corrispondente A. Angeli.

Le interessanti ricerche sull'azione dell'acido nitroso sull'amminofenilindolo e sull'amminometilindolo, appena iniziate nello scorso anno, e che condussero alla scoperta di nuovi derivati diazoici ai quali possono spettare una o l'altra delle strutture [2],



(dove R indica il fenile od il metile), confermano i concetti teorici che Angeli espose ancora dodici anni or sono [3].

Egli aveva infatti posto in rilievo come la prossimità di certi gruppi negativi:

$$NH_2 \cdot CH \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot \;,\; NH_2 \cdot CH \cdot \underset{\underset{N}{\|}}{C} \cdot \;,\; NH_2 \cdot CH \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{S} \cdot \;,\; NH_2 \cdot CH \cdot \underset{\underset{C..}{\|}}{C} \cdot \;;$$

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

[2] Acc. Lincei, XIII, 1° sem. 258.

[3] Gazz. Ch. It., 1893, II, 345.