

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

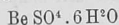
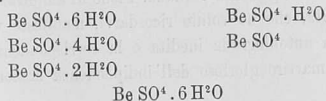
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

Chimica. — *Gli idrati del solfato di berillio*. Nota di MARIO LEVI-MALVANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

C. L. Parsons trattando dell'equilibrio nel sistema $\text{BeO-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾, fa la storia del solfato di berillio, dalla quale apparisce che tutti i chimici che lavorarono con cotesto sale ebbero tra mano il tetraidrato, che si prepara, secondo Berzelius, trattando il carbonato con acido solforico; aggiungendo alla soluzione ottenuta alcool forte il sale si separa in una massa che ha l'aspetto del miele. Questa sciolta in acqua, dà luogo per evaporazione a grandi ottaedri, i quali, secondo Debray ⁽²⁾, scaldati, fondono nella loro acqua di cristallizzazione, e, secondo Atterberg ⁽³⁾, a 100° perdono due molecole d'acqua, a 150° la terza, la quarta a temperatura più alta. Klatzo ⁽⁴⁾ dice che ottenne da soluzioni fortemente acide prismi monoclini, cui attribuisce la formola $\text{BeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$, perchè perdono sei equivalenti d'acqua a 150° e l'ultimo a temperatura più alta. Ma Marignac ⁽⁵⁾ dopo aver notato i gravi errori contenuti in altre parti del lavoro di Klatzo, dice che ha ottenuto una volta sola, concentrando nel vuoto una soluzione soprassatura di solfato di berillio e di solfato di sodio, il sale già segnalato da Klatzo a sei equivalenti d'acqua: erano cristalli prismatici molto efflorescenti che appena usciti dalle acque madri perdevano il loro splendore, sicchè l'autore non poté determinarne la forma. C. L. Parsons ripetendo le esperienze di Klatzo non poté ottenere che il tetraidrato. Le presenti ricerche sulle condizioni di stabilità degli idrati del solfato di berillio comprendono la seguente serie:



Un campione di solfato di berillio, proveniente dalla Casa De-Haen, esente di alluminio e ferro, era costituito da esaidrato in grandi cristalli, non perfettamente trasparenti, di abito ottaedrico, stabili all'aria

	Trovato		Calcolato
Be O	11.72	11.76	11.78
SO ³	37.57	37.51	37.54
H ² O	50.59	50.61	50.68

(1) Zeitschr. An. Ch., 42, pag. 250.

(2) Ann. Chim. Phys (3), 44, pag. 5.

(3) Bull. Soc. Chim. (2), 19, pag. 497 e (2), 21, pag. 157.

(4) Jahresber. d. Ch. f. 1868, pag. 204.

(5) Ann. Chim. Phys. (4), 30, pag. 45.

L'ossido di berillio fu dosato versando nella soluzione acquosa portata all'ebollizione alcune gocce di solfuro d'ammonio; l'ossido calcinato proveniente dall'analisi del tetraidrato è bianchissimo, quello fornito dall'esaidrato è nettamente azzurro. Dopo l'ossido di berillio si dosava l'acido solforico. L'acqua si determina comodamente col metodo di Debray, sciogliendo ed evaporando il sale in presenza di un dato peso di calce proveniente dalla calcinazione di carbonato e portando il tutto al bianco.

La preparazione dell'esaidrato riuscì solo dopo molti tentativi infruttuosi. Da una soluzione di tetraidrato per quanto concentrata e per quanto evaporata alle temperature più diverse, a bagno-maria a temperatura ordinaria, nel vuoto in essiccatore su acido solforico, in cantina o in ghiacciaia, non cristallizza mai spontaneamente. Tanto l'esaidrato quanto il tetraidrato sono insolubili in alcool: una soluzione satura di tetraidrato, congelata in miscuglio di ghiaccio e sale, coperta d'una certa quantità d'alcool assoluto e scaldata per fondere il ghiaccio, fornisce un precipitato abbondante di tetraidrato puro, finamente cristallino. L'aggiunta di più o meno grande quantità di acido solforico alle soluzioni di tetraidrato non esercita influenza favorevole alla produzione dell'esaidrato. Questo non si può ottenere neanche seminandone dei cristalli nelle soluzioni di tetraidrato, perchè si depongono i cristalli di tetraidrato a formare un miscuglio coi cristalli di esaidrato che esistono in fondo al vaso. Così avendo introdotto in una soluzione di tetraidrato una certa quantità di esaidrato, il deposito cristallino conteneva il 13,6% di ossido di berillio. Il tetraidrato polverizzato finissimo e inumidito appena, innestato con esaidrato pure in polvere fina e conservato a temperature basse, anche a 0°, agitolandolo frequentemente, non indurisce per niente, nè il termometro immerso mostra alcun aumento di temperatura che sia sintomo di idratazione. L'esaidrato si ottiene spontaneamente solo da soluzioni fortemente sopsature, sciroppose e gialliccie, preparate sciogliendo carbonato o idrossido di berillio in eccesso di acido solforico pochissimo diluito; quando si riesce a conservare queste soluzioni fino a temperatura ordinaria e si solidifichino rapidamente scuotendole, se ne ha dell'esaidrato puro.

Di un simile comportamento si hanno alcuni esempi notevoli nella letteratura. Il solfato di sodio studiato da H. Loewel, ha due idrati, il sale di Glauber con dieci molecole d'acqua e un eptaidrato il quale si depone in grandi cristalli trasparenti dalle soluzioni sopsature di decaidrato conservate a temperatura bassa.

Nella serie degli idrati del solfato di torio studiata dal Roozeboom⁽¹⁾, s'incontra una enneaidrato e un octoidrato; da soluzioni sopsature si ottiene ora l'uno ora l'altro; il fatto appariva così strano al Nilsson che per

(1) Zeitschr. phys. Ch. 5, pag. 198.

primo li aveva preparati che egli lo attribuiva alla diversa origine del solfato di torio che gli aveva servito per preparare le soluzioni. La cosa invece si spiega facilmente coll'andamento parallelo delle curve di solubilità dei due idrati, che non giungono a tagliarsi tanto pel solfato di torio quanto per quello di sodio.

L'eptaidrato del solfato di cadmio e l'idrato $\text{Cd SO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ offrono curve di solubilità che senza avere andamento parallelo non giungono però a tagliarsi, e l'eptaidrato che è il meno solubile fu ottenuto da Mylius e Funk ⁽¹⁾ congelando soluzioni soprassature.

Raccoglio qui questi tre esempi, che sono i più notevoli fra gli idrati a curve di solubilità senza punto di transizione, perchè insieme col solfato di berillio rappresentano una eccezione rimarchevole al comportamento normale degli idrati dei sali. Infatti, in regola generale ogni idrato di un dato sale è stabile in un dato intervallo di temperatura, al di là dei cui limiti diventa labile in confronto con un idrato di costituzione diversa. Pei quattro suddescritti solfati invece abbiamo che nello stesso intervallo di temperatura possono precipitare o l'uno o l'altro di due diversi idrati. In questo caso, quindi, per determinare la precipitazione dell'uno o dell'altro dei due idrati stabili nello stesso intervallo di temperatura, la temperatura non è più la condizione necessaria e sufficiente, ma occorre una seconda condizione. Questa seconda condizione è la soprassaturazione che provoca la cristallizzazione dell'idrato più solubile. Ne viene che la preparazione di soluzioni soprassature deve essere uno dei metodi di ricerca degli idrati.

L'esaidrato di solfato di berillio una volta preparato mostra una certa inerzia a trasformarsi in tetraidrato, e da soluzioni anche poco concentrate per evaporazione a temperature diverse se ne ottengono dei cristalli più o meno grandi. Così da una soluzione contenente 20 mol. d'acqua per una di solfato di berillio, ottenni varie volte tra i 50° e i 20° un precipitato cristallino di esaidrato; altre volte ottenni l'esaidrato in grandi cristallizzazioni per evaporazione di soluzioni anche più diluite. Anche da una soluzione scaldata a 90° e precipitata con alcool bollente ottenni dell'esaidrato. Il criodrato della soluzione di esaidrato ottenuto verso i — 30° e ricoperto con alcool assoluto per conservare il sale mentre il ghiaccio fondeva, si mostrò costituito di cristallini fini di esaidrato, cosicchè pare debba escludersi nella serie degli idrati del solfato di berillio l'esistenza d'un idrato superiore a quello a sei molecole d'acqua.

Preparato in questi vari modi, l'esaidrato era uguale a quello avuto dalla ditta De-Haen: in cristalli di abito ottaedrico, assai irregolari, a faccie poco lucenti e non molto trasparenti, perfettamente stabili all'aria a temperatura ordinaria. Le soluzioni di esaidrato concentrate e fatte bollire per

⁽¹⁾ Ber. d. Deutsche Ch. G. 30, pag. 821, 1897.

un certo tempo, mostrano un leggero intorbidamento dovuto alla formazione in seno al liquido di cristallini minutissimi aghiformi che si raccolgono in fondo al vaso, e che spariscono col raffreddamento della soluzione. D'altra parte l'esaidrato solido polverizzato e scaldato, fonde in un liquido torbido che tiene in sospensione un precipitato abbondante di cristallini fini. Per osservare il punto di fusione, un quindici grammi di esaidrato polverizzato finissimo erano scaldati in tubo da saggio entro bagno d'acqua con agitatore e termometro diviso in decimi di grado immersi nel sale. Il termometro subiva costantemente un arresto sui 78°.8 e seguitando a scaldare il liquido torbido e sciropposo diveniva limpido per soluzione del precipitato sospeso. Ma nel tubo da saggio lasciato raffreddare lentamente nel bagno d'acqua, oppure avvolto in ovatta e agitato continuamente, il termometro immerso non si arrestava più a 78°.8; il liquido rimaneva sciropposo e limpido sin presso i 67°, punto in cui si solidificava in una massa mentre il termometro risaliva sino ai 68°.4. Questo ritardo nella solidificazione non permette di osservare bene la trasformazione sotto il microscopio; in una goccia di liquido proveniente dalla fusione dell'esaidrato si vedono nuotare dei rari cristallini prismatici aghiformi, mentre il raffreddamento provoca la solidificazione subitanea in un conglomerato.

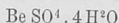
Non è possibile separare il prodotto della fusione dal liquido denso che lo tiene in sospensione e che non filtra alla pompa; ma a due o tre gradi sotto il punto di fusione, l'esaidrato si dissecca perdendo in poche ore quattro molecole d'acqua e fornendo così del biidrato stabile a quella temperatura.

La seguente serie di soluzioni stabili in equilibrio coll'esaidrato permette di descriverne la curva di solubilità.

31°	Be SO ⁴ . 11.02 H ² O	} 11.18
31°	Be SO ⁴ . 11.34 H ² O	
50°	Be SO ⁴ . 9.73 H ² O	} 9.62
50°	Be SO ⁴ . 9.52 H ² O	
72°.2	Be SO ⁴ . 7.67 H ² O	} 7.79
72°.2	Be SO ⁴ . 7.91 H ² O	
77°.4	Be SO ⁴ . 7.05 H ² O	} 7.13
77°.4	Be SO ⁴ . 7.22 H ² O	

Le determinazioni di solubilità eran fatte o in un comune termostato di Ostwald con apparecchio di rotazione per agitare il tubetto contenente la soluzione, o per le temperature più alte in un termostato più piccolo in cui il tubetto stava fermo e la soluzione era rimescolata da un agitatore di vetro messo in moto da un motorino elettrico. La temperatura era tenuta entro due decimi di grado da un termoregolatore a mercurio, la durata delle determinazioni variava da otto a dieci ore per le temperature più basse e

da tre a cinque per le più alte. Dopo di ciò la boccetta che per ogni determinazione conteneva sempre da dieci a venti grammi di sale, restava mezza ora in riposo perchè la soluzione divenisse limpida, poi la si aspirava filtrando traverso ovatta in un pesafiltro in cui s'era fatto il vuoto. Oltre i 70° la tensione di vapore della soluzione era così forte che, per evitare un rapido disseccamento, occorreva coprirli di un sottile strato d'olio di paraffina. Perchè la bocca del tubetto aspirante potesse traversare lo strato d'olio e giungere pulita nel seno della soluzione, la si proteggeva con un tubetto di caoutchouc fissato per l'altra estremità ad una bacchettina di vetro ricurva, che serviva per staccarlo quando il tubetto aspirante era disceso nel liquido. Pesata la soluzione, dosavo l'ossido di berillio. La curva di solubilità dell'esaidrato taglia quella del biidrato verso i 77°.4, che è quindi da considerarsi come il punto di trasformazione sotto la pressione ordinaria, nel quale possono stare in equilibrio i due idrati in presenza della soluzione. La determinazione dilatometrica di questo punto fu tentata un paio di volte, ma non riuscì, perchè quando il dilatometro verso 101° pieno di soluzione limpida proveniente dalla fusione completa dell'esaidrato si lasciava raffreddare lentamente, invece di riprodursi l'esaidrato si aveva una cristallizzazione di tetraidrato.



Il tetraidrato, che cristallizza normalmente dalle soluzioni preparate con idrossido o carbonato di berillio e un leggero eccesso di acido solforico diluito, si presenta in grandi cristalli poco regolari di abito ottaedrico, e assai analoghi a quelli dell'esaidrato.

	Trovato		Calcolato
	13.95	14.05	
Be O	13.95	14.05	14.17
SO ³	54.27	54.19	54.20
H ² O	31.71	31.56	31.63

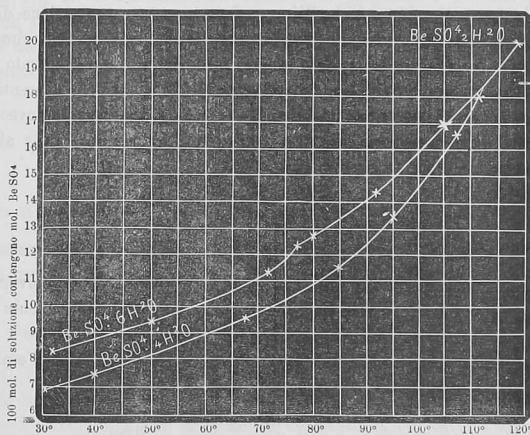
Le sue soluzioni precipitate con alcool o evaporate lentamente sotto i 100° forniscono costantemente del tetraidrato, ma sottoposte ad evaporazione in stufa ad acqua ed essiccate completamente a temperatura un po' superiore, lasciano un residuo di biidrato puro. Le soluzioni concentrate fatte bollire s'intorbidano e depongono un precipitato di cristallini aghiformi.

Il sale solido polverizzato e scaldato alla fiamma su lamina di platino, fonde parzialmente in una soluzione che tiene sospeso un precipitato molto abbondante. Scaldato poi in tubo da saggio, in cui è immerso un termometro il tutto a bagno di acido solforico, oltre i 110° soffre una fusione parziale; la polvere bianca non si muta in una vera massa sciropposa, ma apparisce appena come una pasta umida e subito rigonfia, il termometro non ha an-

cora raggiunto i 115° che la soluzione ha già bollito e la massa è di nuovo secca. Scaldando nelle stesse condizioni il sale polverizzato fino inumidito con poca acqua, si forma una soluzione che comincia a bollire appena sopra i 100°; ma il termometro immerso sale tosto sopra i 110°. Il tetraidrato si è sciolto completamente, ma il liquido è intorbidato da un precipitato fioccoso; continuando per due o tre minuti l'ebollizione, mentre il termometro si arresta palesemente sui 113°.6, si forma nel liquido un precipitato abbondante. In una goccia di liquido portata sotto il microscopio si osservano molti cristalli minutissimi assai regolari di abito prismatico; seguitando l'osservazione, per poco si vedono comparire nel campo del microscopio i grandi ottaedri acuminati caratteristici del tetraidrato, che si agglomerano rapidamente in una massa cristallina.

Verso i 113°.6 si ha dunque il limite superiore di esistenza del tetraidrato, il quale può esistere a temperature inferiori fin verso i — 21°, punto in cui la sua soluzione congela completamente in un criodrato.

La sua curva di solubilità ha un andamento parallelo a quello della curva dell'esaidrato, come si deduce dalla seguente serie di soluzioni stabili in equilibrio col tetraidrato.



30°	Be SO ⁴ · 13.21 H ² O)	13.33
30°	Be SO ⁴ · 13.45 H ² O)	
40°	Be SO ⁴ · 12.47 H ² O)	12.49
40°	Be SO ⁴ · 12.52 H ² O)	
68°	Be SO ⁴ · 9.20 H ² O)	9.42
68°	Be SO ⁴ · 9.83 H ² O)	

85°	Be SO ⁴ . 7.45 H ² O	}	7.65
85°	Be SO ⁴ . 7.85 H ² O		
95° 4'	Be SO ⁴ . 6.21 H ² O	}	6.44
95° 4'	Be SO ⁴ . 6.67 H ² O		
107° 2'	Be SO ⁴ . 4.94 H ² O	}	3.06
107° 2'	Be SO ⁴ . 5.18 H ² O		
111°	Be SO ⁴ . 4.32 H ² O	}	4.55
111°	Be SO ⁴ . 4.78 H ² O		

La curva di solubilità del tetraidrato è nel diagramma inferiore a quella dell'esaidrato. Le soluzioni sature di quest'ultimo sono quindi soprasure rispetto a quelle del tetraidrato, perciò la cristallizzazione di quest'ultimo rappresenta il caso normale. D'altra parte s'è visto che l'esaidrato una volta formato si mantiene volentieri e cristallizza facilmente dalle sue soluzioni; perciò non si può dire che l'esaidrato sia propriamente labile in paragone del tetraidrato, e questo concorda bene col fatto che la differenza delle solubilità dei due sali non è grande e che i due hanno analoga forma cristallina.

Be SO⁴. 2H²O

Il biidrato di solfato di berillio precipitato per concentrazione di una soluzione bollente di tetraidrato non si può filtrare dal liquido sciroposo che lo tiene sospeso. Il precipitato umido tolto dal filtro e asciugato rapidamente tra carta indurisce subito e lascia delle incrostazioni aderenti alla carta che hanno la composizione Be SO⁴. 3.55 H²O. Si prepara invece dal tetraidrato per essiccazione in stufa a 100°, il biidrato pure stabile all'aria a temperatura ordinaria.

	Trovato		Calcolato
Be O	17.61	17.95	17.78
SO ³	56.92	56.46	56.69
H ² O	25.44	25.62	25.53

L'idratazione di questo sale non subisce nessun ritardo: polverizzato finissimo e inumidito con due molecole d'acqua, indurisce rapidamente cambiando in tetraidrato mentre il termometro immerso sale oltre i 113°. Perciò le determinazioni di solubilità furono eseguite fondendo dell'esaidrato e aggiungendovi un eccesso di biidrato.

80°	Be SO ⁴ . 6.97 H ² O	}	6.89
80°	Be SO ⁴ . 6.82 H ² O		
91° 4'	Be SO ⁴ . 5.72 H ² O	}	5.97
91° 4'	Be SO ⁴ . 6.22 H ² O		
105°	Be SO ⁴ . 5.07 H ² O	}	4.93
105°	Be SO ⁴ . 4.79 H ² O		
119°	Be SO ⁴ . 4.05 H ² O	}	3.91
119°	Be SO ⁴ . 3.78 H ² O		

La curva di solubilità del biidrato comincia a 77°.4 punto in cui sta in equilibrio coll'esaidrato in presenza di soluzione, passa per 111°.5, punto di trasformazione del tetraidrato e dovrebbe prolungarsi fin verso i 158°, temperatura alla quale fonde parzialmente per cambiarsi in monoidrato.

Be SO⁴ · H²O

La fusione del biidrato si può appena osservare, perchè il sale polverizzato fino quando il termometro immerso segna 158° si cambia in una massa pastosa che subito si dissecca; dopo il raffreddamento si trova nel tubo da saggio una massa durissima, prova dell'avvenuta fusione. Avendo provato a eseguire la fusione in tubo chiuso, tenendo il tubo immerso in acido solforico, in cui pescava un termometro, vidi avvenire bene la fusione verso i 145°, e il sale pestato finissimo raggrumarsi e fondere, poi verso i 150° bollire violentemente. Quest'abbassamento del punto di transizione da biidrato a monoidrato forma eccezione alla regola generale che vuole che l'aumento di pressione innalzi il punto di fusione dei liquidi e analogamente il punto di decomposizione dei cosiddetti sistemi condensati, idrati e sali doppi. Per la fusione l'esempio classico di eccezione è dato dal ghiaccio, pei sali doppi dall'acetato di rame e di calcio, per gli idrati non ne conosco finora nessun esempio. Il fenomeno è spiegato dalla nota equazione termodinamica

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \frac{T(\sigma - \tau)}{4247}$$

in cui il segno di $\frac{dT}{dp}$ cambia con quelli di $\sigma - \tau$, cioè la temperatura di trasformazione aumenta quando σ volume del prodotto della trasformazione è più grande grande di τ , volume del corpo primitivo (1).

Be SO⁴

C. L. Parsons cita l'opinione di Nilson e Petterson che a 250° si ottenga il sale anidro per disseccamento degli idrati, ma dice che invece, secondo lui, non esiste un limite definito tra il punto in cui tutta l'acqua se n'è andata e il punto in cui il sale comincia a decomporsi svolgendo anidride solforosa e ossigeno. Io ho disseccato completamente il sale a 218°-220°. Il peso del saggio adoperato era gr. 0,6352; dopo varie ore di stufa a quella

(1) Van t'Hoff, *Bildung und Spaltung von Doppelsalzen*, pag. 57.

temperatura mantenuta da termoregolatore a mercurio, le successive pesate mostrarono ancora durante altre tre ore le seguenti perdite in peso:

gr. 0,0096	gr. 0,0010
gr. 0,0042	gr. 0,0002
gr. 0,0026	gr. 0,0002
gr. 0,0008	

Dopo di che calcinai il residuo in crogiolo di platino al bianco e ottenni gr. 0,0911 di ossido di berillio, cioè il 23,91 % mentre il teorico sarebbe 23,88 %.

Questo lavoro fu cominciato per consiglio del dott. Arturo Rosenheim, cui devo molta riconoscenza per la cordiale ospitalità nel suo laboratorio della Chausséeestr. a Berlino e per i buoni consigli.

Chimica. — *Reazioni per determinare la posizione dei gruppi $-NO_2$ e $-NH_2$ nei mononitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici* (1). Nota di EPISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In questa seconda Nota, descriverò le reazioni cui ho già accennato nella Nota precedente (2), e che mi sono servite per stabilire la posizione dei nitro- ed amino-gruppi nei corrispondenti derivati del piperonal e dell'acido piperonilico.

Seguirò nella parte sperimentale l'ordine già indicato, dividendo le reazioni in tre serie, a seconda dei gruppi funzionali a cui esse si riferiscono.

a) Reazioni sul gruppo aldeidico o sul carbossilico:

1. Ossidazione del nitropiperonal.
2. Decomposizione col calore dell'acido nitropiperonilico.
3. Trasformazione del nitropiperonal in nitrometilenpirocatechina.

b) Reazione sul gruppo nitro:

4. Riduzione dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari. Giugno 1905.

(2) V. questi Rendiconti pag. 424.