

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Sul lattato di berillio* ⁽¹⁾. Nota I di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNO.

È noto già da molto tempo che i sali di berillio sono capaci di sciogliere grandi quantità di idrato e di carbonato e la solubilità di questi dipende dalla concentrazione di quelli. Le soluzioni evaporate danno masse gommose, dalle quali è impossibile in generale ottenere sostanze cristalline.

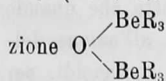
A questo modo si prepararono sali di molti acidi, specialmente organici, i quali avevano lo scopo di definire se il berillio fosse un elemento bivalente o tetravalente. Però gli autori che si sono occupati di ciò non pare abbiano ottenuti risultati soddisfacenti, poichè la preparazione di detti sali non è precisa e sicura. Ciascuno di essi poi ha espressa in proposito una sua propria opinione, che non è purtroppo confortata da fatti sperimentali molto attendibili.

Glassmann, Tanatar e Kurowsky hanno lungamente discusso sulla bivalenza o tetravalenza del berillio e hanno preparato molti sali di acidi organici i quali si possono quasi tutti riportare a due tipi: $\text{Be}_2\text{R}_2\text{O}$ e $\text{Be}_4\text{R}_6\text{O}$ in cui R è il radicale acido.

Il secondo tipo è stato riscontrato per la prima volta nel sale dell'acido acetico $\text{Be}_4\text{Ac}_6\text{O}$, da M. Urbain e H. Lacombe ⁽²⁾. Quest'ultimo ⁽³⁾ poi ha ottenuto sali identici con l'acido formico, propionico, isobutirrico, butirrico e isovalerianico. È notevole che egli non riuscì ad ottenere degli acidi organici adoperati i sali normali (berillio bivalente) come quello dell'acido acetico $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Be}$, nè i sali del tipo dell'acetato basico con acidi minerali.

S. Tanatar ⁽⁴⁾ riprese le esperienze di Lacombe e Urbain (loc. cit.) e venne alla conclusione che il berillio è da ritenersi come elemento tetravalente col peso atomico 18,2.

Quindi ai composti che ottenne $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$; $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_6$; $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_6$ e $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_6$, si dovrebbe dare la seguente costituzione



In seguito egli in collaborazione con Kurowky ⁽⁵⁾ ha ottenuto sali che avevano radicali acidi diversi, come per esempio $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$;

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Compt. rend. d. l'Acad. des sciences, t. 133, 876.

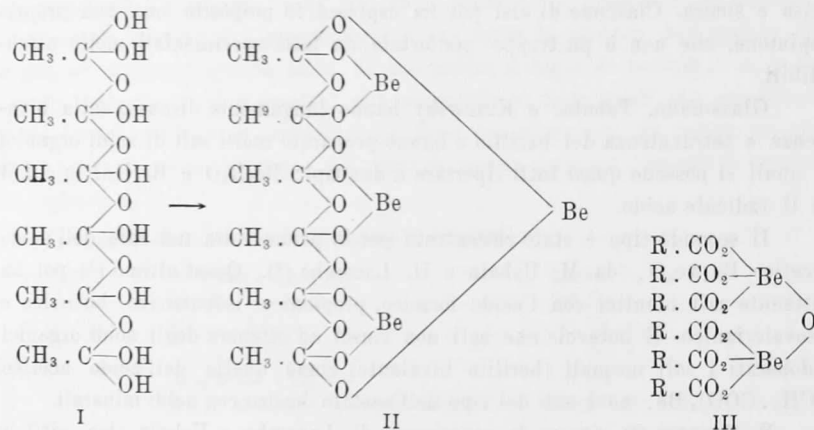
⁽³⁾ " " " " t. 134, 772.

⁽⁴⁾ Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., 36, 82.

⁽⁵⁾ Journ. Russ. Phys. Ch. Ges., 39, 1630.

$\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$. L'esistenza di questi composti misti giustificherebbe l'ipotesi di Tanatar e renderebbe poco verosimile l'ipotesi ben diversa di Glassmann (¹), che accennerò più avanti, sulla costituzione dei sali del tipo Be_4OR_6 . Se in questi sali misti il berillio è bivalente, come sostiene Glassmann, si deve ammettere che sia tetravalente l'ossigeno.

Glassmann invece sostiene che questo metallo è bivalente e non tetravalente, di peso atomico 9,1. Con a base questo concetto considera i composti di berillio con gli acidi organici grassi, come sali di ortoacidi condensati (per es. l'acido acetico). Da sei molecole di acido acetico per sottrazione di $5\text{H}_2\text{O}$ si origina un acido con otto idrogeni ossidrilici sostituibili. La struttura dei sali corrisponde completamente alle loro proprietà fisiche e chimiche e dalla struttura dei sali di berillio si deduce che questo è un elemento bivalente con peso atomico 9,1. Le formole I e II sono quelle supposte da Glassmann, la III è quella data da Tanatar:



Secondo Glassmann il comportamento, studiato da S. Tanatar (²) e da H. Steinmetz (³), dell'anidride acetica sull'acetato $\text{Be}_4\text{Ac}_6\text{O}$ dando luogo all'acetato normale di berillio, è una conferma sperimentale della costituzione da lui supposta per questi sali. A sostegno di ciò porta il fatto che quando si sottopongono gli analoghi organici, gli eteri degli ortoacidi, all'azione dell'anidride acetica o borica, essi passano in eteri normali di metaacidi, per esempio l'etere dell'acido ortocarbonico in etere dell'acido carbonico ordinario (⁴).

(¹) Chem. Ztg., 31, 8.

(²) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., 1907, 972.

(³) Z. f. anorg. Chem., 64, 217 (1907).

(⁴) Henry Basset, Ann. d. Chem. 132, 54.

librio con una fase solida, innalza il punto di congelamento, se la sostanza aggiunta non è miscibile con la componente che comparisce come fase solida; il punto di congelamento è abbassato, se la sostanza aggiunta non è miscibile con la componente che non apparisce come fase solida e l'abbassamento è più grande che se fosse aggiunta al solvente puro ».

Miller (1) poco dopo dimostrava termodinamicamente ciò che Mc Intosh aveva trovato sperimentalmente. Il potenziale termodinamico (ζ) è una funzione della solubilità; se si scioglie una sostanza nella stessa quantità in solventi diversi, avrà il potenziale più grande quella soluzione che è più saturata. Perciò se si scioglie un sale in un miscuglio di due solventi, A e B, e alla soluzione si aggiunge per esempio A, il potenziale si innalzerà se nel nuovo miscuglio più ricco in A, il sale è meno solubile che nel precedente (ammesso che A si separi nel raffreddamento come fase solida). L'innalzamento del potenziale porta con sé l'innalzamento della tensione di vapore e della temperatura in cui A si separa solida.

Si potrebbe fare questa obbiezione: che il miscuglio di due solventi liquidi è diverso dalla soluzione di un solido nel liquido. Ma se si considera bene il fatto, si vede che qui è questione solamente di punto di fusione di una delle due sostanze; al di sopra del punto di fusione della sostanza solida io mi troverò nel caso identico al miscuglio di due solventi liquidi.

Del resto, ci si potrebbe valere della deduzione di Lumsden (2), il quale dai volumi atomici e dalle rifrazioni atomiche ha dedotto che « un solido o un gas in soluzione assume il volume che esso avrebbe se esistesse come liquido alla stessa temperatura ».

Io ho voluto esaminare, stando così le cose, in questo primo lavoro, più dettagliatamente i sali che l'acido lattico forma col berillio, e stabilire se quelli preparati da Glassmann e Tanatar corrispondessero a veri composti o a soluzioni solide.

Analiticamente non ho avuto alcun risultato decisivo; dati per l'esistenza di sali ben diversi da quelli studiati dai precedenti autori, ho ottenuti per altra via.

Si sciolse il carbonato di berillio nell'acido lattico (i prodotti erano di Kahlbaum) fino a completa saturazione e si ottenne un liquido denso, gommoso che a stento filtrava alla pompa. Il filtrato si lasciò in essiccatore su acido solforico nel vuoto; il residuo secco così ottenuto fu lavato con alcool e con etere e fu analizzato.

gr. 0,3563	di sostanza,	dettero	11,18 %	di Be.
" 0,2274	"	"	11,10 "	"
" 0,3247	"	"	20,11 "	di C, 5,66 % di H.
" 0,3273	"	"	20,43 "	5,82 " "

(1) Journ. phys. chem., 1, 633 (1897).

(2) Proc. Chem. Soc., 22, 306.

Da questi dati, si deduce la seguente composizione del residuo:
 $\text{Be}_{13}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_6\text{O}_{10} + 19\text{H}_2\text{O}$, da cui si calcola: 11,11% Be; 20,29% C; 5,46% H.

Questo residuo così composto fu trattato all'ebollizione con quantità di acqua successivamente crescente e dopo aver raggiunto il completo equilibrio tra corpo di fondo e soluzione, questa venne filtrata. Le soluzioni ottenute furono tutte precipitate frazionatamente con alcool e la soluzione alcoolica finale con etere. Io trovai che non solo i precipitati da una stessa soluzione non avevano la stessa composizione, ma neanche i corrispondenti ottenuti da soluzioni diverse. Credo superfluo dire che i corpi di fondo delle singole soluzioni erano costituiti quasi esclusivamente di idrato di berillio più o meno puro. Provai a lavare sufficientemente i precipitati ottenuti con etere, ma non ebbi altro risultato che di diminuire le percentuali di carbonio e di idrogeno.

Inoltre lo stesso residuo fu messo a ricadere a b. m. per lungo tempo con etere e con alcool assoluto; in questi due solventi si sciolse in così piccola parte, che non si potè sottoporre all'analisi.

Allora ricorsi a due noti metodi di chimica-fisica per stabilire in quali rapporti l'acido lattico sciogliesse l'ossido di berillio e quali composti formasse: *determinazioni di conducibilità elettrica e di punto di congelamento nella successiva neutralizzazione dell'acido col carbonato*.

Quando si neutralizza un acido monobasico con una base debole, la curva di conducibilità dovrà mostrare discontinuità là dove è formazione di sale neutro; l'aumento successivo della base non apporterà forti aumenti della conducibilità, poichè la base è capace di dare pochi ioni OH' .

Nel nostro caso appunto la solubilità degli ioni per $\text{Be}(\text{OH})_2$, determinata da Wilhelm Biltz e Friedrich Zimmermann (¹), fu trovata dell'ordine 10^{-5} . Perciò nel caso della formazione di un sale normale dell'acido lattico, corrispondente al berillio bivalente, si deve avere un gomito quando ad una molecola di acido si è aggiunta mezza molecola di BeO .

Ma la conducibilità elettrica non è proporzionale al numero degli ioni se non quando questi sono della stessa natura; inoltre durante la neutralizzazione possono originarsi ioni di mobilità diversissima. Quindi, per rendere più completo il lavoro, ho determinato i punti di congelamento delle soluzioni contenenti quantità sempre crescenti di BeO . La curva di congelamento rappresenta la variazione della somma degli ioni e delle molecole durante la neutralizzazione. Quindi detta curva dovrà mostrare discontinuità là dove si forma un sale.

(¹) B. d. d. ch. Ges., 40, 4981 (1907).