

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

eseguite, che per la silice dettero una variazione del 2 % (da 63,15 a 65,69). Ma le analisi di Lagorio e di Ricciardi portarono tale variazione al 7 % (da 59,73 a 67,30) e questo doveva bastare per non riferire tutte le rocce eruttive dell'Amiata ad un unico magma. Il De Stefani <sup>(1)</sup>, il von Rath <sup>(2)</sup> e il Verri <sup>(3)</sup> si mostrarono assai più avveduti venendo ad opposte conclusioni o almeno dubitando dell'apparente uniformità di quelle rocce.

Chimica. — *Sul lattato di berillio* <sup>(4)</sup>. Nota II di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

I risultati sperimentali sono raccolti nelle due seguenti tabelle e rappresentati graficamente nei due diagrammi (figg. 1 e 2).

TABELLA I.

*Conducibilità specifiche, acido lattico+ossido di berillio T = 25°.*

Numero d'ordine	Molecole di BeO per 1 molec. di acido	$v = 1$	2	4	8	16	32	64	128
1	0	2,770	1,947	1,356	0,9393	0,6437	0,4435	0,2977	0,1595
2	0,03255	1,965	1,426	1,032	0,7528	0,5512	0,3773	0,2635	0,1563
3	0,1311	2,434	1,557	0,9861	0,6368	0,4230	0,2926	0,2100	0,1400
4	0,2529	3,350	2,135	1,322	0,7993	0,4807	0,2966	0,1894	0,1112
5	0,3723	3,834	2,500	1,576	0,9610	0,5744	0,3445	0,1934	0,1131
6	0,4291	4,012	2,651	1,682	1,038	0,5719	0,3606	0,2014	0,1146
7	0,4773	4,073	2,686	1,713	1,049	0,6263	0,3639	0,2076	0,1143
8	0,5103	4,150	2,755	1,754	1,084	0,6515	0,3819	0,2158	0,1189
9	0,5954	4,150	2,753	1,761	1,099	0,6549	0,3808	0,2164	0,1182
10	0,7355	4,153	2,772	1,777	1,098	0,6638	0,3889	0,2199	0,1196
11	0,8515	4,153	2,797	1,810	1,131	0,6808	0,4013	0,2282	0,1256
12	0,9798	4,221	2,865	1,868	1,117	0,7196	0,4234	0,2415	0,1340
13	1,188	3,937	2,695	1,753	1,111	0,6815	0,4068	0,2367	0,1308
14	1,446	3,355	2,324	1,539	0,9909	0,6205	0,3762	0,2212	0,1264
15	1,714	2,760	1,905	1,285	0,8483	0,5434	0,3396	0,2140	0,1212

TABELLA II.

Numero d'ordine	Molecole di BeO per 1 molec. di acido	Abbassamenti	Numero d'ordine	Molecole di BeO per 1 molec. di acido	Abbassamenti	Numero d'ordine	Molecole di BeO per 1 molec. di acido	Abbassamenti
1	0	0,43°	6	0,4291	0,46°?	11	0,8515	0,37°
2	0,03255	0,44	7	0,4773	0,43	12	0,9798	0,38
3	0,1311	0,445	8	0,5103	0,43	13	1,188	0,33
4	0,2529	0,44	9	0,5954	0,41	14	1,446	0,29
5	0,3723	0,43	10	0,7355	0,37	15	1,714	0,24

<sup>(1)</sup> Atti Soc. Tosc. Sc. nat., 1878-79.

<sup>(2)</sup> In Williams, loc. cit.

<sup>(3)</sup> Loc. cit.

<sup>(4)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Roma.

Le soluzioni furono preparate secondo le norme date da Miolati<sup>(1)</sup>. Ad un certo numero di cm<sup>3</sup> di soluzione di acido lattico di noto titolo si aggiunse una data quantità di carbonato di berillio, di cui era stato precedentemente determinato il contenuto in BeO; si lasciò poi bollire a b. m. lun-

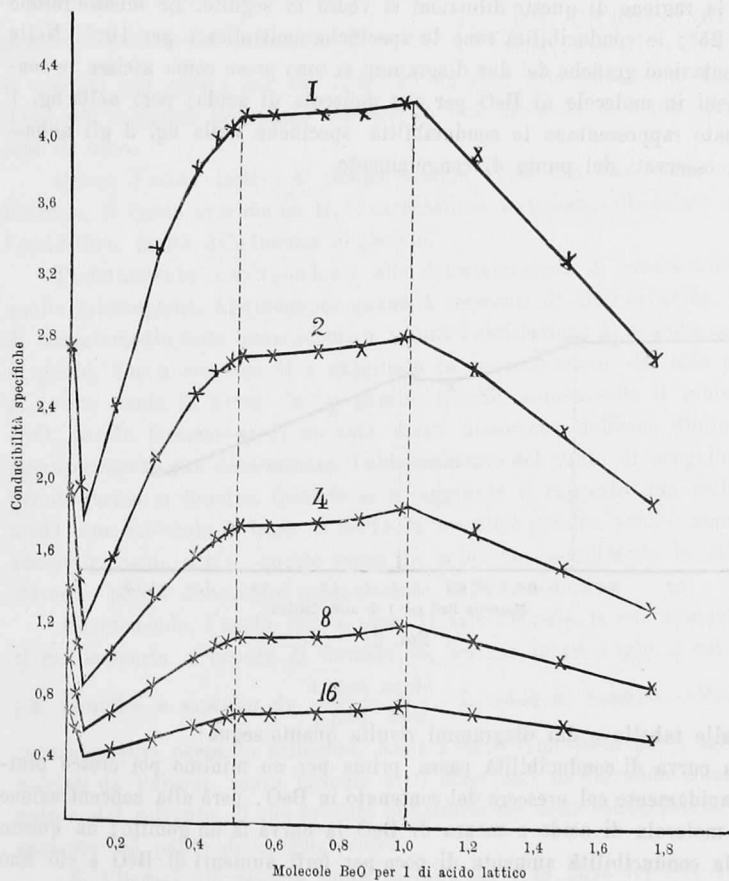


FIG. 1.

gamente per scacciare tutta l'anidride carbonica sviluppantesi nella soluzione del carbonato, indi si portò, dopo raffreddamento, a 100 cm<sup>3</sup>. Delle soluzioni preparate con queste norme e in modo che nel congelamento si separasse solo ghiaccio e non sale, si determinava il punto di congelamento con un termometro Baudin diviso a  $\frac{1}{50}$  di grado; la quantità congelata fu sempre di 20 cm<sup>3</sup>. Per ogni soluzione si facevano tre determinazioni succes-

(<sup>1</sup>) Gazz. Chim. Ital., 31, I, 93 (1901).

sive, dopo aver preso di confronto il punto di congelamento dell'acqua bidistillata.

Di ogni soluzione veniva poi misurata la conducibilità per otto diluizioni successive (nella tabella I,  $v = 1$  si riferisce alla soluzione di partenza); la ragione di queste diluizioni si vedrà in seguito. Le misure furono fatte a  $25^\circ$ ; le conducibilità sono le specifiche moltiplicate per  $10^{-3}$ . Nelle rappresentazioni grafiche dei due diagrammi si sono prese come ascisse le concentrazioni in molecole di BeO per una molecola di acido; però nella fig. 1 le ordinate rappresentano le conducibilità specifiche, nella fig. 2 gli abbassamenti osservati del punto di congelamento.

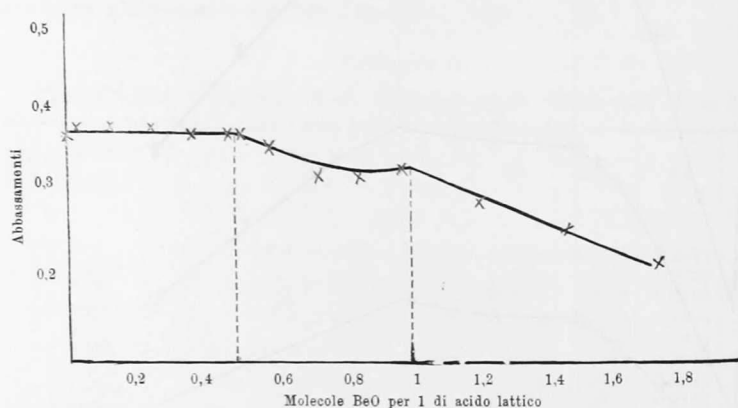


FIG. 2.

Dalle tabelle e dai diagrammi risulta quanto segue:

La curva di conducibilità passa prima per un minimo poi cresce piuttosto rapidamente col crescere del contenuto in BeO, però alla concentrazione di una molecola di acido e mezza di BeO la curva fa un gomito; da questo punto la conducibilità aumenta di poco per forti aumenti di BeO e ciò fino alla concentrazione di una molecola di BeO per una di acido. Questo punto è un massimo, poichè in seguito la conducibilità si abbassa notevolmente col crescere della concentrazione di BeO. Questo fenomeno è molto evidente nelle prime curve; a mano a mano che cresce la diluizione, esso risalta meno, ma esiste sempre anche per le curve non descritte.

La curva di conducibilità si comporta durante la neutralizzazione fino ad una molecola di acido per una di base, come quella di un acido monobasico neutralizzato con una base debole. Ma oltre questa concentrazione essa cade; ciò potrebbe attribuirsi a due ragioni: o aumenta l'attrito interno, o il solvente subisce una modificazione tale che diminuisce la conducibilità.

Credo che qui non si possa parlare di aumento di attrito o di piccola mobilità dovuta alla natura complessa degli ioni, poichè il punto massimo dovrebbe spostarsi con la diluizione. Ma se costantemente a tutte le diluizioni esso corrisponde alla stessa concentrazione, si deve concludere che il BeO, il quale passa in soluzione dopo la concentrazione corrispondente al primo gomito, che indica la formazione di un sale  $\left( \text{Be} \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO} \end{array} \right) \text{Be}$ , si combini con questo per dar luogo ad un altro sale, forse meno dissociato, il cui più semplice rapporto è espresso da una molecola di acido : una molecola di base.

Quindi l'acido lattico si comporterebbe verso una base come un acido bibasico, il quale avrebbe un H, il carbossilico, fortemente dissociato e l'altro, l'ossidrilico, molto debolmente dissociato.

Perfettamente corrispondenti alle determinazioni di conducibilità sono quelle crioscopiche. Aggiungendo quantità crescenti di BeO all'acido, il punto di congelamento resta quasi identico, tranne l'oscillazione di qualche centesimo di grado, fino a che non si è raggiunta la concentrazione del sale normale. A questo punto la curva fa un gomito, poichè, aumentando il contenuto in BeO, per la formazione di un sale meno dissociato, debbono diminuire gli aggruppamenti che determinano l'abbassamento del punto di congelamento e perciò questo si innalza. Quando si è raggiunto il rapporto una molecola di acido : una molecola di base, la curva fa un altro gomito, poichè aumentando successivamente BeO, questo passa in soluzione modificando la natura del solvente, perciò diminuisce notevolmente l'effetto osmotico.

Concludendo, l'acido lattico oltre il sale normale, la cui esistenza finora si era supposta, è capace di formare col berillio un altro sale, il cui rapporto più semplice è espresso da  $\frac{1 \text{ mol. acido}}{1 \text{ mol. base}}$ . L'ossido di berillio, oltre questa concentrazione passa in soluzione, come è stato dimostrato per i solfati e gli ossalati da Parsons, senza formare altri complessi, modificando solamente la natura del solvente, il che produce abbassamento della conducibilità e innalzamento del punto di congelamento.

Sull'ipotesi già esposta sopra la funzione e la forza dell'OH avrò occasione di ritornare e di trarre forse conclusioni più precise, essendo in corso altre esperienze sullo stesso argomento.