

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Ricordiamo che la trazione cui è soggetto il rocchetto, cioè l'estremo inferiore della sospensione, è:

$$(10) \quad F = \frac{1}{2} F_0 \{ 1 - \cos 2\omega t \},$$

per notare come essa, in generale, si trasmetta modificata in ampiezza e fase al nikel. Ma, nelle condizioni nelle quali si trovava la nostra sospensione, poteva ritenersi $\varphi' < 10^{-6}$, e però la parte sinusoidale della forza applicata all'estremità inferiore della sospensione si trasmetteva alla estremità inferiore del filo in esame non sensibilmente alterata nella fase.

Chimica. — *Basicità degli acidi contenenti ossidrili alcolici* ⁽¹⁾. Nota II di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNO ⁽²⁾.

In un primo lavoro ⁽³⁾ io ho già esposto lo scopo a cui tendevo in quest'ordine di esperienze; in esso riportai le curve di conducibilità durante la neutralizzazione di acidi ossidrilati con ammoniacca. Nel presente invece riporto le stesse curve durante la neutralizzazione con idrato di berillio. In un altro lavoro sul lattato di berillio ⁽⁴⁾, dimostrai con determinazioni di conducibilità elettrica e di punto di congelamento durante la neutralizzazione, che l'acido lattico si comporta come un acido bibasico, poichè il berillio con esso forma due sali in cui il rapporto fra base e acido è rispettivamente 1:2 e 1:1. In questa stessa occasione esposi inoltre le diverse opinioni dei diversi sperimentatori sulla costituzione dei sali di berillio, e conclusi per l'acido lattico conformemente all'opinione di Parsons ⁽⁵⁾ che l'ossido di berillio oltre i sali normali su accennati non ne forma altri e si scioglie nella soluzione dei suoi sali modificando probabilmente il solvente. Era evidente quindi che io estendessi le ricerche anche agli altri acidi, anzitutto per determinare la loro basicità rispetto al $\text{Be}(\text{OH})_2$ e poi per stabilire anche quale complessità avessero i sali che sono capaci di formare. Gli acidi che ho adoperati sono: l'acido glicolico, ossisobutirrico, malico, tartarico e citrico; volevo adoperare anche gli acidi α - e β -ossibutirrico, ma non l'ho potuto per la limitata solubilità dei loro sali; nè potevo farne soluzioni troppo diluite, perchè allora non si sarebbe sciolto $\text{Be}(\text{OH})_2$ nella quantità

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità pubblica di Roma.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 26 agosto 1912.

⁽³⁾ Rend. Acc. Lincei, Scienze fis. e mat., vol. XX, serie 5^a, 2° sem., 261.

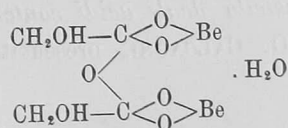
⁽⁴⁾ " " " " " " " " XIX, " " 229.

⁽⁵⁾ Journ. phys. chem. 11, 659.

necessaria oltre il punto di neutralizzazione. Con l'acido ossiisobutirrico sono arrivato appena ad oltrepassare di poco la concentrazione corrispondente a 1:1, ma il fenomeno è quasi ugualmente evidente come per gli altri acidi.

Intanto credo opportuno ricordare quali fossero i sali di berillio finora noti dei suddetti acidi e quale spiegazione si fosse data della costituzione di alcuni di essi, la quale stesse in una certa relazione con lo scopo del presente lavoro.

B. Glassmann ⁽¹⁾, come abbiamo accennato in altro luogo, oltre alcuni sali del tipo $\text{Be}_4\text{Ac}_6\text{O}$, ha ottenuti anche con ossiacidi sali del tipo $\text{Be}_2\text{Ac}_2\text{O}$, a cui attribuisce la stessa costituzione, che per es. per l'acido glicolico è la seguente:



Così per il lattato, etilglicolato, fenilglicolato ecc., i quali sono interpretati dall'autore come sali di due molecole di ortoacido condensate. Per le ragioni esposte a sostegno di questa opinione si confronti la sua Nota. Per l'acido glicolico quindi non si conoscerebbe altro sale, neanche il normale; nessun sale invece, per quanto io sappia, si è preparato dell'acido ossisobutirrico.

A. Rosenheim e Paul Woge ⁽²⁾ in uno studio sulla valenza del berillio prepararono molti sali di questo metallo e tra essi anche i tartrati misti facendo agire l'idrato di berillio sopra i tartrati acidi all'ebollizione. Però già erano noti un tartrato neutro di berillio $\text{BeC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, preparato da Atterberg ⁽³⁾, e un tartrato di berillio e potassio di Toczinski ⁽⁴⁾. I sali ottenuti da Rosenheim dimostrano alcune reazioni anormali: con KCl non precipita il cremore di tartaro; con CaCl_2 non precipita il tartrato di calcio; con AgNO_3 si ha subito un precipitato fioccoso e voluminoso; ecc. Questo anormale comportamento condusse gli autori a ritenere che, oltre all'idrogeno carbossilico, venivano sostituiti dai metalli anche gli idrogeni ossidrillici. Questa stessa ipotesi invero era già stata fatta per sali complessi di altri metalli dell'acido tartarico; per esempio, secondo Schiff ⁽⁵⁾, dal tartaro eme-

⁽¹⁾ Ber. d. d. ch. Gesel., 41, 33.

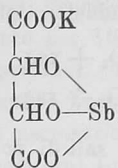
⁽²⁾ Z. f. anorg. Ch., 15, 233 (1897).

⁽³⁾ Bull. Soc. Ch., 21, 162 (1874).

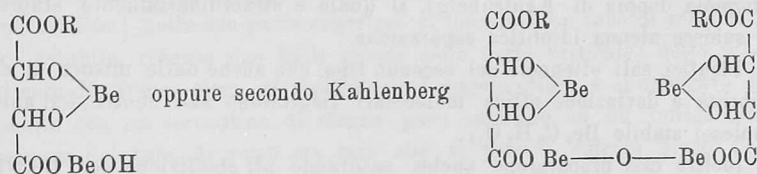
⁽⁴⁾ Breve estratto su Z. Ch., 1871, 277.

⁽⁵⁾ Lieb. Ann., 113, 189.

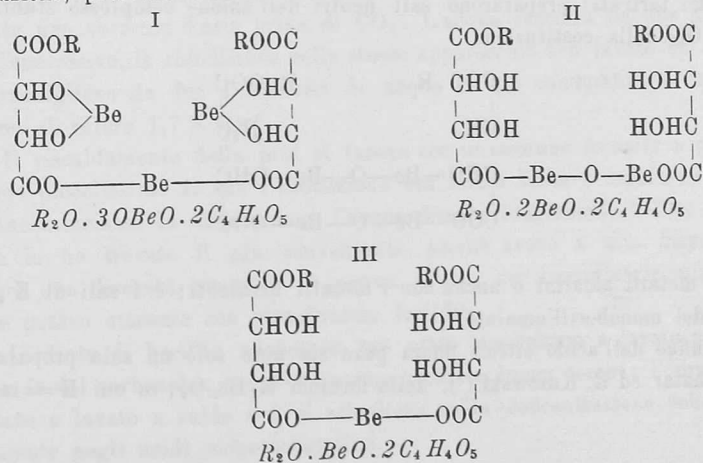
tico, per riscaldamento a 190°, si origina il seguente sale:



Quindi i suddetti autori dettero ai loro sali la formola:



Essi in considerazione della costituzione di questi sali, cercarono di preparare altri composti del berillio con i tartrati alcalini, per ottenere anzitutto corpi analoghi ai complessi di rame e di piombo. I tipi possibili, data la costituzione, potevano essere:



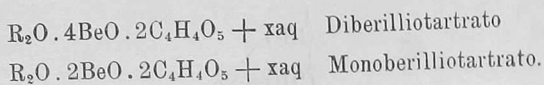
Ma ottennero solamente il sale di potassio $K_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_4H_4O_5 + 2H_2O$, completamente corrispondente al sale di rame che si suppone nella soluzione di Fehling e al sale di piombo dell'acido tartarico (1).

In seguito A. Rosenheim ed Herrmann Itzig (2) prepararono altri sali complessi degli acidi tartarico e malico per studiare il loro potere di de-

(1) Z. f. phys. Ch., 17, 577.

(2) B. d. d. ch. Gesel., 32, 3434, 1899.

viazione specifico; e ne determinarono anche la costituzione. I sali dell'acido tartarico si riferiscono ai due suddetti tipi, cioè:

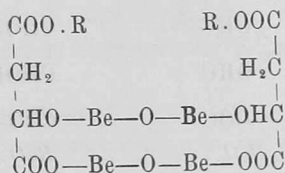


Del primo tipo ottennero i sali di potassio, sodio e ammonio, i quali, dalle misure di deviazione ottica molecolare e da quelle di conducibilità molecolare, risultarono sali neutri dell'anione complesso $\text{Be}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{13}$ (secondo la formola doppia di Kahlenberg), il quale è straordinariamente stabile e non subisce alcuna idrolitica separazione.

Identici sali ottennero del secondo tipo, che anche dalle misure di conducibilità e deviazione ottica molecolari risultarono sali neutri dell'anione complesso stabile $\text{Be}_2\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{13}$.

Inoltre essi prepararono anche, saturando all'ebollizione con $\text{Be}(\text{OH})_2$ una soluzione di acido tartarico e raccogliendo la massa vetrosa ottenuta, il sale della composizione $\text{Be}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$, che secondo essi è probabilmente da ritenersi come sale di berillio del diberilliotartrato.

I sali ottenuti con l'acido malico sono perfettamente corrispondenti ai tipi dei tartrati: prepararono sali neutri dell'anione complesso stabile $\text{Be}_4\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{12}$ della costituzione:



con i metalli alcalini e anche con i metalli bivalenti; e i sali di K, Na e NH_4 del monoberilliomalato.

Infine dell'acido citrico finora pare sia noto solo un sale preparato da S. Tanatar ed E. Kurowski ⁽¹⁾, della formola $\text{R}_2\text{Be}_5\text{O}_2$, in cui R = radicale acido.

I risultati sperimentali da me ottenuti sono raccolti nelle seguenti tabelle e rispettivi diagrammi.

Le soluzioni furono preparate secondo le norme tenute nel precedente lavoro. Di ciascuna veniva misurata la conducibilità per cinque diluizioni successive alla temperatura di 25°. La concentrazione degli acidi non era sempre la stessa: quella degli acidi con più carbossili era un po' più forte; in ogni modo nelle tabelle $\nu = 1$ si riferisce alla soluzione di partenza.

(1) Journ. Russ. Phys.-Ch Gesel. 40, 787.

Nelle rappresentazioni grafiche si sono scelte come ascisse le concentrazioni in molecole di BeO per una molecola di acido e come ordinate, le conducibilità specifiche moltiplicate per 1000.

Una questione noiosa ed importante, che in simili esperienze si presenta, è quella dell'acqua pura. L'ottenere l'acqua del grado di purezza opportuna è molto difficile e spesso è necessario ridistillarla parecchie volte con notevole perdita di tempo dell'operatore. Io sono riuscito allo scopo semplificando molto la questione e riducendo al minimo la perdita di tempo. L'apparecchio da me adoperato era costituito di una pila di rame della capacità di circa sei litri; nella sua parte superiore si innestava un tubo di vetro di Jena poco solubile, recante due bolle grosse nella parte verticale; detto tubo all'altezza di 30 cm. circa, si ripiegava ad angolo ottuso e si collegava direttamente con un serpentino di stagno puro immerso in un refrigerante. Il diametro del tubo di vetro era tale che vi potesse entrare giusto il tubo di stagno. Questo apparecchio di dimensioni così limitate io tenevo sul mio banco da lavoro e quindi potevo sorvegliare il suo funzionamento mentre mi occupavo d'altro.

Distillavo anzitutto su $KMnO_4$, la comune acqua distillata di laboratorio e raccoglievo la parte media in recipiente di vetro di Jena pel quale era passata una corrente d'aria priva di CO_2 . L'acqua raccolta da due distillazioni successive, la ridistillavo nello stesso apparecchio ben lavato su barite; così raccoglievo da due a tre litri di acqua la cui conducibilità oscillava intorno al valore $1,7 \times 10^{-6}$.

Il riscaldamento della pila si faceva con un comune fornello a gas con fiamme piccolissime sì che l'ebollizione era molto lenta e regolare e prima che incominciasse la distillazione l'acqua doveva lungamente bollire. Questo modo io ho trovato il più conveniente, poichè avevo a mia disposizione sempre una discreta quantità di acqua ottima per le ordinarie misure, la quale potevo ottenere con piccolissimo fastidio.

L'idrato di berillio adoperato era stato precipitato e lavato a freddo partendo dal carbonato; quest'operazione richiese lungo tempo; l'idrato precipitato e lavato a caldo non si scioglieva nella concentrazione voluta specialmente negli acidi monocarbosilici.

TABELLA I.

Conducibilità specifiche - Acido glicolico + $Be(OH)_2$.

Numero d'ordine	Mol. di BeO per 1 mol. di acido	$v = 1$	$v = 2$	$v = 4$	$v = 8$	$v = 16$
1	0	1,532	1,063	0,7368	0,5112	0,3462
2	0,04998	1,214	0,8578	0,5930	0,4163	0,2930
3	0,1234	1,700	1,065	0,6461	0,4084	0,2669
4	0,2303	2,364	1,444	0,8529	0,5000	0,2923
5	0,2855	2,605	1,614	0,9594	0,5605	0,3181
6	0,3752	2,815	1,772	1,063	0,6181	0,3502
7	0,5616	3,072	1,932	1,167	?	?
8	0,6291	3,103	1,938	1,184	0,7089	0,3982
9	0,7339	3,060	1,948	1,188	0,6984	0,4003
10	0,9290	2,966	1,853	1,150	0,6911	0,3953
11	1,177	2,353	1,546	0,9663	0,5849	0,3452
12	1,284	2,116	1,394	0,8810	0,5412	0,3216

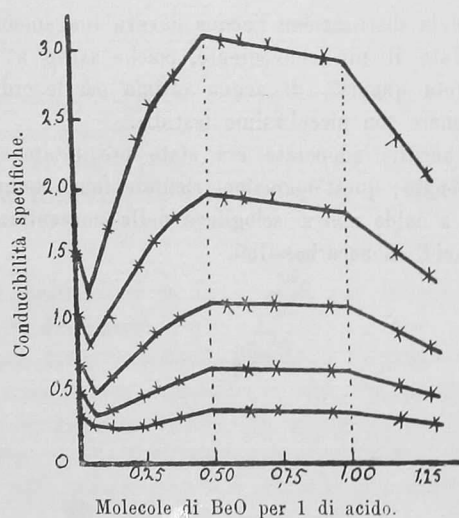


FIG. 1.

TABELLA II.

Conducibilità specifiche - Acido ossisobutirrico + Be(OH)₂.

Numero d'ordine	Mol. di BeO per 1 mol. di acido	$v = 1$	$v = 2$	$v = 4$	$v = 8$	$v = 16$
1	0	1,222	0,8529	0,5932	0,4101	0,2836
2	0,08301	1,112	0,7193	0,4692	0,3127	0,2149
3	0,1556	1,450	0,9237	0,5615	0,3456	0,2150
4	0,2393	1,772	1,148	0,6891	0,4123	0,2423
5	0,3022	2,000	1,264	0,7601	0,4536	0,2650
6	0,3450	2,019	1,292	0,7684	0,4528	0,2608
7	0,4332	2,171	1,401	0,8529	0,5092	0,2954
8	0,6537	2,338	1,520	0,9351	0,5536	0,3221
9	0,8865	2,330	1,506	0,9376	0,5682	0,3339
10	1,015	2,250	1,473	0,9264	0,5622	0,3306

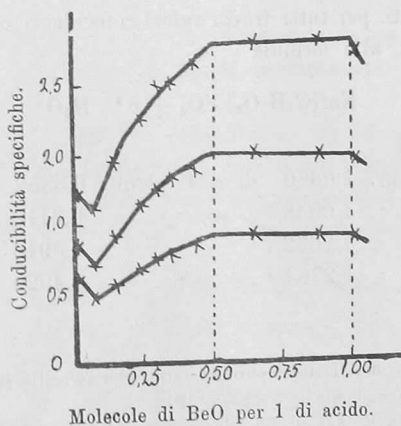


FIG. 2.