

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

Chimica. — *Contributo allo studio delle relazioni di isomorfismo fra i composti di berillio e quelli di magnesio* ⁽¹⁾. Nota del Socio F. ZAMBONINI e del dott. G. CAROBBI ⁽²⁾.

È ben nota agli studiosi la lunga disputa intorno alla valenza del berillio. Berzelius considerò questo elemento come trivalente, e, quindi, in un certo modo, analogo all'alluminio, al ferro ferrico, al cromo ⁽³⁾; e le ricerche importanti di Awdejew ⁽⁴⁾, che portarono alla conclusione doversi, invece, il berillio considerare quale bivalente, non valsero a far bandire l'antico errore. I disparei intorno alla valenza del berillio continuarono anche dopo che il Mendeleev pose questo elemento nel secondo gruppo del sistema periodico, insieme col magnesio, e cessarono soltanto dopo che Nilson e Pettersson, i quali pure avevano contribuito, con le loro determinazioni del calore specifico dei metalli, a mantenere in vita la formula Be_2O_3 per l'ossido di berillio, dimostrarono ⁽⁵⁾ che la densità di vapore del cloruro di berillio si accorda con la formula BeCl_2 . Non mancarono, tuttavia, alcuni tentativi di considerare il berillio come trivalente anche in tempi più recenti, fondandosi su alcuni speciali composti, come la leucite di berillio, preparata da Hautefeuille e Perrey ⁽⁶⁾, o i silicotungstati di Wyruboff ⁽⁷⁾.

Accertata la bivalenza del berillio e la sua posizione nel sistema periodico degli elementi, era naturale il ricercare degli esempi di isomorfismo fra composti di berillio e di magnesio, che avrebbero costituito una conferma assai gradita del posto assegnato al nostro elemento, non essendovi esempio di mancanza assoluta di isomorfismo fra i composti corrispondenti di elementi appartenenti ad uno stesso gruppo del sistema periodico di Mendeleev.

Ora, è giuoco forza il riconoscere che tutte le ricerche iniziate in seguito al lavoro di Awdejew hanno sempre condotto a risultati negativi.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 6 settembre 1924.

⁽³⁾ Giustamente osserva, però, Retgers (*Zeitschr. phys. Chemie*, 1896, XX, 481) che Berzelius e Mitscherlich nei loro trattati non hanno mai menzionato il Be come isomorfo con Al etc.

⁽⁴⁾ *Pogg. Ann.*, 1843, LVI, 101. *Ann. chim. phys.*, 1843, VII, 155.

⁽⁵⁾ *Journal prakt. Chemie*, 1886 (2), XXXIII, 15.

⁽⁶⁾ *Compt. rend.*, 1888, CVII, 786.

⁽⁷⁾ *Bull. soc. franç. min.*, 1896, XIX, 219.

È vero che Klatzo (1) pubblicò di aver constatato formazione di cristalli misti, con composizione variabile anche entro limiti assai estesi, fra il solfato di berillio e quelli di magnesio, ferro ferroso, rame, ecc., ma le ricerche accurate di Marignac (2) e di Atteberg (3) mostrarono, poco dopo, che i risultati del Klatzo non erano attendibili. Non solo, ma studî precisi e minuti più recenti del Retgers (4), diretti a dimostrare la esistenza anche soltanto di tracce di miscibilità allo stato solido fra il solfato di berillio ed i solfati dei metalli del gruppo del magnesio, portarono ad una conclusione assolutamente negativa. Lo stesso Klatzo riferì di aver ottenuto un solfato di berillio eptaidrato, in cristalli monoclini isomorfi con quelli di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ma anche questa asserzione non potè essere confermata dagli altri sperimentatori: C. L. Parsons (5), nelle sue ricerche sistematiche sul sistema $\text{BeO}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$, e M. Levi Malvano (6) in quelle sugli idrati del solfato di berillio, non riuscirono in nessun modo a preparare l'eptaidrato, che, pure, non avrebbe dovuto loro sfuggire.

Ma gli idrati del solfato di berillio sono molto importanti per la questione che ci interessa, per il fatto che il tetra- e l'esaidrato, che sono stati studiati cristallograficamente, il primo da Awdejew, da Nordenskjöld e da Topsøe (7), il secondo da uno di noi [F. Zambonini (8)], sono l'uno tetragonale e l'altro cubico, sicchè non presentano alcuna somiglianza cristallografica coi solfati dei metalli del gruppo del magnesio, i quali appartengono al sistema monoclini, se tetraidrati, al monoclini o al tetragonale se esaidrati, senza che sia stato possibile di mettere in evidenza il minimo accenno di isopolimorfismo.

Come esempî di isomorfismo fra berillio e magnesio vengono comunemente riferiti (oltre gli elementi, tutti e due esagonali) i composti ZnO e BeO da un lato, i minerali fenacite Be_2SiO_4 e willemite Zn_2SiO_4 dall'altro. Ma in nessuno dei due casi si è constatata la formazione di cristalli misti, il che è assolutamente indispensabile per poter parlare di isomorfismo. E come ha ben osservato il Retgers, di fronte a questi fatti stanno i composti naturali elvite $3\text{Be}(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})\text{SiO}_4 \cdot (\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})$ e trimerite MnBeSiO_4 , nei quali non si ha il minimo accenno ad una sostituzione isomorfa del Be al Mn, al Fe, allo Zn, mentre questi tre ultimi elementi sono nella elvite vicarianti in grado eminente. Non si poteva, perciò, dar torto

(1) Journal für prakt. Chemie, 1869, CVI, 227.

(2) Ann. chim. phys., 1873 (4), XXX, 45.

(3) Bull. soc. chim., 1875, XXIV, 358.

(4) Loc. cit.

(5) Zeitschr. anorg. Chem., 1904, XLII, 250.

(6) Zeitschr. anorg. Chem., 1906, XLVIII, 446.

(7) Cfr. Groth, *Chemische Krystallographie*, II, 411.

(8) Gazz. chim. ital., 1909, XXXIX (II), 439.

al Retgers, se egli affermava che « il berillio non è isomorfo con i metalli del gruppo del magnesio ».

Pure, le cose non stanno precisamente così. Due anni prima della pubblicazione del lavoro del Retgers, P. Jannasch e J. Locke ⁽¹⁾ fecero conoscere alcuni minerali del gruppo humite nei quali era contenuto da 1.01 a 1.75 % BeO, evidentemente come sostituito del magnesio, insieme con ferro ferroso e con manganese. Le determinazioni di Jannasch e di Locke non furono, però, prese nella dovuta considerazione non soltanto dal Retgers, ma anche dagli studiosi più recenti, forse a causa del fatto che i minerali studiati da quei due chimici non erano, specialmente uno, del tutto puri. Pochi anni or sono, però, uno di noi (F. Zambonini) riuscì a porre fuori di dubbio, mediante ricerche cristallografiche e chimiche, che la idroclino-humite (titanolivina) di Balme è berillifera, e che il berillio in essa presente (1,30 % BeO) è da ritenersi come isomorfogeno col magnesio ⁽²⁾. Lo scorso anno, poi, ancora uno di noi ⁽³⁾ mostrava che anche il serpentiuo di Balme è berillifero (0,4 % BeO).

Il Grill ⁽⁴⁾, nel frattempo, estendeva le ricerche ora ricordate ad altre humiti delle serpentine delle Alpi Piemontesi, e constatava in esse la presenza di tracce più o meno considerevoli di berillio.

Con gli studi indicati veniva, finalmente, accertato che il berillio può sostituire il magnesio isomorficamente in alcuni minerali almeno; ma la miscibilità allo stato solido dei composti di berillio in quelli corrispondenti di magnesio risultava, in ogni caso, limitatissima.

Appariva, perciò, opportuno l'eseguire delle nuove ricerche, atte ad estendere le nostre conoscenze, troppo ristrette, su questo importante argomento.

Ci è sembrato che un campo adatto di ricerche fosse costituito dai nitrati doppi dei metalli del gruppo del cerio con quelli del gruppo del magnesio $Mg_3 X_2 \cdot (NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, nei quali si poteva tentare di sostituire in tutto o in parte il berillio al magnesio.

Numerosi tentativi furono eseguiti, per cercare di ottenere un nitrato doppio di Be e La, ma riuscirono tutti infruttuosi. Le soluzioni di nitrato di berillio e di lantanio, concentrandosi, finivano sempre col dar luogo a dei liquidi vischiosi, dai quali non potemmo ottenere cristalli in nessun modo.

Pensammo, allora, di stabilizzare il composto $Be_3 La_2 (NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ nei cristalli misti con $Mg_3 La_2 (NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$. Ad una soluzione contenente gr. 5,25 di $La (NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e gr. 4,12 di $Be (NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ fu aggiunto un grande eccesso di soluzione del nitrato doppio di lantanio e magnesio, ed

(1) Zeitschr. anorg. Chemie, 1894, VII, 92.

(2) Bull. soc. franç. miner., 1919, 279.

(3) F. Zambonini, Giornale di chim. ind. e appl., 1923, R. 455.

(4) Proc. verb. Soc. Toscana Sc. Nat., 1921, XXX.

il tutto fu sottoposto ad una cristallizzazione frazionata. Nei primi depositi, che erano del tipo di $Mg_3La_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, il berillio fu sul principio assente, poi presente in quantità molto tenui. Si ottennero, infine, svaporando a lieve calore, raffreddando in bagno d'acqua e seminando con qualche cristallino di nitrato di La e Mg, due depositi successivi, che contenevano rispettivamente 5,4 e 7,6 % di $Be_3La_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ (1).

I cristalli misti analizzati apparivano al microscopio tabulari secondo la base, che aveva ora contorno esagonale regolare, ora, invece, con tre lati alterni più estesi. Fu constatato il carattere ottico uniassico negativo.

Alle acque madri del secondo deposito furono aggiunti gr. 2 di nitrato di lantanio e gr. 2 di nitrato di berillio. Svaporando a lieve calore, raffreddando rapidamente con acqua e ghiaccio e sempre seminando con qualche cristallino dei depositi precedenti, si ottennero dei cristalli misti, che contenevano il 18,9 % di $Be_3La_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$. Questi cristalli misti, a differenza di quelli prima descritti, erano meno tabulari secondo la base. Al microscopio, però, mentre molti si presentavano poggiati su una faccia del pinacoide base, spesso a contorno triangolare, ma sovente anche esagonale, altri apparivano adagiati su faccie di romboedro.

In successivi tentativi si ottennero cristalli misti contenenti fino al 17,9 % di $Be_3La_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, ma non si riuscì più a superare il limite del 18 %.

Le esperienze eseguite hanno dato risultato positivo, e presentano un certo interesse, perchè per la prima volta viene accertata una notevole miscibilità allo stato solido, la quale giunge al 18-19 %, fra un composto di berillio ed uno corrispondente di magnesio. È, però, da osservare che, sia nei cristalli misti preparati da noi, superando non poche difficoltà, sia in quelli naturali del gruppo humite, studiati da Jannasch e Locke e da uno di noi (Zambonini), la sostituzione del berillio al magnesio avviene sempre in composti piuttosto complicati, nei quali, quindi, si può ammettere che, rimpiazzando una parte ristretta degli atomi di magnesio con atomi di berillio, non si determinano modificazioni considerevoli nella struttura cristallina. Ed invece appare probabile che, nei composti a formula semplice, berillio e magnesio non possano essere isomorfeni se non in casi molto speciali (2). Uno

(1) I cristalli venivano spremuti alla pompa ed asciugati accuratamente fra carta. Il magnesio si eliminava mediante ripetute precipitazioni con idrossido di ammonio, previa aggiunta di NH_4Cl . Il berillio fu separato dal lantanio con acido ossalico in soluzione lievemente acida. Con ricerche apposite fu constatato che questo metodo dà buoni risultati, sia quando si ha poco Be in presenza di molto La, sia viceversa.

(2) Il Grill (l. cit., p. 4 dell'estratto) ha descritto recentemente la brucite $Mg(OH)_2$ di Cogne, che conterrebbe, secondo le sue analisi, 0,12 % BeO. Si tratta, ad ogni modo, di una sostituzione isomorfa minima del Be al Mg. Lo stesso valore ha trovato il Fenoglio (Atti R. Accad. Scienze Torino, 1924, LIX, 562).

di noi ⁽¹⁾ ha mostrato di recente di quale importanza riesca, nel trattare i problemi di isomorfismo, la considerazione delle strutture atomiche proposte dal Bohr. Ora, le strutture del berillio e del magnesio sono molto diverse:

	1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁
Be	2	2		
Mg	2	4	4	2

In ambedue gli elementi si hanno due elettroni di valenza negli involucri esterni, il che stabilisce il loro comune carattere bivalente; ma le differenze di struttura dei due elementi sono evidentissime, e tali da giustificare le loro relazioni assai scarse di isomorfismo.

Come è noto, Bohr ⁽²⁾ ha ripreso un modo di rappresentazione del sistema periodico, dovuto a J. Thomsen ⁽³⁾, nel quale Be-Mg-Ca-Sr-Ba-Ra formano un gruppo di elementi ⁽⁴⁾, e Paneth ⁽⁵⁾ ha accettato di considerare Be e Mg come appartenenti al gruppo dei metalli alcalino-terrosi, anzichè a quello dello zinco, cadmio, mercurio. Il Pfeiffer ⁽⁶⁾ è sorto in difesa di quest'ultimo raggruppamento, generalmente ammesso, il che ha dato luogo ad una controreplica di Paneth ⁽⁷⁾, il quale ha notato che la questione è antica, e che fu già dibattuta tra Werner ⁽⁸⁾ e Abegg ⁽⁹⁾. Le nostre ricerche attuali parlano, certo, in favore dell'appartenenza del berillio e del magnesio al gruppo dello zinco e del cadmio; ma sulla questione, importante, per quanto antica, ci proponiamo di tornare fra breve con uno speciale lavoro.

Ci è grato ringraziare il dott. A. Dionisio per l'intelligente aiuto datoci nella esecuzione delle esperienze.

⁽¹⁾ F. Zambonini, Rend. Acc. Lincei, 1924, 2^o sem., pag. 16.

⁽²⁾ *Drei Aufsätze über Spektren und Atombau*, 1922, pag. 70.

⁽³⁾ *Zeitschr. anorg. Chem.*, 1895, IX, 190.

⁽⁴⁾ Veramente, Bohr unisce il Mg da un lato col Ca, dall'altro con lo Zn.

⁽⁵⁾ *Zeitschr. anorg. Chem.*, 1923, XXXVI, 407.

⁽⁶⁾ *Idem*, 1924, XXXVII, 41.

⁽⁷⁾ *Idem*, 1924, XXXVII, 421.

⁽⁸⁾ *Berliner Berichte*, 1905, XXXVIII, 914 e 2022.

⁽⁹⁾ *Idem*, 1905, XXXVIII, 1386 e 2330.