

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

2° SEMESTRE



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

**Chimica.** — *Intorno ad alcune reazioni di fluosali e fluossisali.* Nota 2<sup>a</sup> del Socio E. PATERNÒ e di U. ALVISI

In una precedente Nota presentata all'Accademia (1) abbiamo descritte alcune reazioni di fluoruri metallici. Ci sembra di qualche interesse dare ora qualche cenno sopra alcune reazioni di fluosali e fluossisali, riserbandoci di ritornar poi più ampiamente su tutto l'argomento.

1. *Azione dell'acido ossalico sopra alcuni fluosali e fluossisali.*

Operammo quasi sempre con fluosali e fluossisali potassici e dalle esperienze eseguite possiamo dedurre che, trattando un fluosale o fluossisale potassico in soluzione acquosa, anche leggermente acida per acido fluoridrico, con una soluzione acquosa contenente tanto acido ossalico quanto corrisponda per equivalente alla somma degli elementi elettronegativi del sale complesso (cioè che si corrispondano molecolarmente secondo le valenze) si ha decomposizione del sale complesso stesso, con separazione da un lato del fluo o fluossiacido corrispondente e dall'altro del quadriosalato potassico che viene a precipitarsi in gran parte.

Così, trattando una soluzione acquosa di gr. 10 di fluoridrato potassico con una soluzione acquosa di gr. 16 di acido ossalico (secondo il rapporto  $\text{KHF}_2$  per  $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ), si forma, agitando, un precipitato bianco cristallino, purchè le soluzioni non sieno diluitissime, che, seccato tra carta, diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,5003 di sostanza consumarono c. c. 78,95 di permanganato  $\frac{1}{10}$  e gr. 1,6524 diedero dopo calcinazione gr. 0,4512 di carbonato potassico, quindi per 100 p.

Trovato	Calcolato da $\text{KHC}^2\text{O}^4 \cdot \text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$
$= \text{C}^2\text{O}^4$ 69,43	69,29
$\text{K}^2\text{CO}^3$ 27,30	27,16

Concentrando il liquido, donde si separò l'abbondante cristallizzazione, svolgesi acido fluoridrico.

Gr. 5 di fluossilicato potassico si riscaldarono a b. m. con una soluzione acquosa di acido ossalico nel rapporto  $\text{K}^2\text{SiF}_6$  per  $3\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ .

Dopo circa 12 ore di riscaldamento si filtrò dal residuo, e dal liquido concentrato cristallizzò il quadriosalato potassico. Infatti gr. 0,4198 di esso

(1) V. questi Rendiconti, 1° sem. 1898, pag. 327.

sale consumarono c. c. 66 di permanganato  $\frac{1}{10}$  e gr. 1,0118 diedero dopo calcinazione gr. 0,2732 di  $K^2 CO^3$ , quindi per 100 p.

Trovato	Calcolato da $KHC^2 O^4, H^2 C^2 O^4, 2H^2 O$
= $C^2 O^4$ 69,17	69,29
$K^2 CO^3$ 27	27,16

L'attacco del fluosilicato per azione dell'acido ossalico è abbastanza rapido; dopo 24 ore circa di riscaldamento i 5 gr. sono completamente decomposti.

Trattando una soluzione acquosa di fluossirurato tripotassico con una soluzione acquosa calda e concentrata di acido ossalico in eccesso, a mano a mano che il liquido si raffredda, e agitando, si depone una sostanza bianca cristallina, che, seccata tra carta, diede all'analisi i risultati corrispondenti alla composizione del quadriosalato potassico, infatti:

Gr. 0,2850 consumarono c. c. 45 di permanganato  $\frac{1}{10}$  e gr. 0,5304 lasciarono dopo calcinazione gr. 0,1462 di  $K^2 CO^3$ , quindi per 100 p.

Trovato	Calcolato da $KHC^2 O^4, H^2 C^2 O^4, 2H^2 O$
= $C^2 O^4$ 69,47	69,29
$K^2 CO^3$ 27,56	27,16

Concentrando la soluzione gialla, donde si separò il quadriosalato, svolgesi abbondantemente acido fluoridrico.

Gr. 10 di fluossitungstato potassico normale si disciolsero in molta acqua, lievemente acidulata con acido fluoridrico, e si trattarono con una soluzione di gr. 15 di acido ossalico (nelle porzioni:  $WO^2 Fl^2 2KFl. 2H^2 O$  per  $4C^2 O^4 H^2 2H^2 O$ ) e si concentrò a b. m. Si deposero de' cristalli di abito prismatico con faccette terminali ben sviluppate nel senso dell'asse cristallografico della  $z$  e con clivaggio ben distinto. Questo sale, che è un po' giallastro se resta impregnato di acido tungstico, è quadriosalato potassico.

Infatti gr. 0,3663 di sostanza consumarono c. c. 57,5 di permanganato potassico  $\frac{1}{10}$  e gr. 0,3100 diedero dopo calcinazione gr. 0,0834 di  $K^2 CO^3$  quindi per 100 p.

Trovato	Calcolato da $KHC^2 O^4, H^2 C^2 O^4, 2H^2 O$
= $C^2 O^4$ 69,06	69,29
$K^2 CO^3$ 26,90	27,16

Separati i cristalli e concentrando, il liquido intorbidava separandosi una sostanza gommosa giallastra e svolgendosi acido fluoridrico.

Operando col fluossimolibdato potassico si ottengono reazioni analoghe.

Eseguiamo anche così sommariamente alcune esperienze di saggio sull'attacco di alcuni minerali di terre rare, prima con acido fluoridrico poi con

acido ossalico. Ne diamo qualche cenno riserbando di proseguirne lo studio e di tentare le separazioni.

Della Cerite di Nya-Bastnass venne attaccata convenientemente con acido fluoridrico, e il miscuglio de' fluosilicati di Cerio, Lantano etc. dopo lavaggio, ed essiccamento, si trattò a b. m. con una soluzione concentrata ed in eccesso di acido ossalico. Dopo circa 48 ore di riscaldamento a b. m., il miscuglio non conteneva più fluore e i fluosilicati eransi trasformati in ossalati.

Un campione di Gadolinite (fornito dal sig. A. Krantz di Bonn) venne convenientemente attaccato con acido fluoridrico. Il miscuglio risultante, contenente il fluosilicato d' Yttrio con un po' di fluosilicato di Cerio ecc., lavato e seccato a 100°, si riscaldò per circa 25 ore a b. m. con una soluzione concentrata di acido ossalico.

Si riprese con acqua, e il residuo dopo lavaggio si seccò a 100°. Esso non conteneva più che tracce di fluore e constava principalmente di ossalati. Gr. 0,5 di tale residuo consumarono c. c. 70,3 di permanganato  $\frac{1}{10}$ .

Non si esclude naturalmente che il consumo del permanganato possa essere in piccola parte dovuto anche all'ossidazione di qualche corpo che da una forma inferiore di combinazione passi alla superiore, come per es. per i sali cerosi.

Più importante in specie dal punto di vista della chimica analitica, ci sembra il descrivere il comportamento di alcuni composti fluorurati naturali, quando estremamente divisi vengano per qualche tempo riscaldati a b. m. in presenza di una soluzione acquosa concentrata e in eccesso di acido ossalico.

Gr. 3 di criolite di Evigtok (Arksut Fjord, West-Grönland), polverizzati e passati al setaccio a 5000 maglie per cm. q., si riscaldarono per circa 12 ore a b. m. con una soluzione concentrata di gr. 5,4 di acido ossalico (nel rapporto di Al Fl<sup>3</sup>. 3Na Fl per 3C<sup>2</sup> O<sup>4</sup> H<sup>2</sup>. 2H<sup>2</sup>O), naturalmente riaggiungendo a piccole quantità l'acqua a mano a mano che evaporava.

Dopo le prime 12 ore di riscaldamento, si aggiunsero, per affrettare la reazione altri 5,4 gr. di acido ossalico.

Dopo circa altre 30 ore di riscaldamento lo sviluppo dell' acido fluoridrico era assai diminuito. Riprendendo con acqua e filtrando rimasero solo tracce di residuo. La soluzione venne concentrata a b. m. Dalla prima cristallizzazione si ebbero gr. 2,50 circa di cristalli fini, che erano di ossalato acido di sodio. Infatti:

Gr. 0,3086 di sostanza consumarono c. c. 47,5 di permanganato  $\frac{1}{10}$  e gr. 0,122 diedero dopo calcinazione gr.0, 4956 di Na<sup>2</sup> CO<sup>3</sup> quindi per 100 p.

Trovato	Calcolato da HNa C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . H <sup>2</sup> O
= C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> 67,72	67,69
Na <sup>2</sup> Co <sup>3</sup> 40,62	40,76

Dalla seconda cristallizzazione si ottenne dell'acido ossalico contenente piccole quantità di fluoruro di sodio. Rimase finalmente come residuo una sostanza siropposa, che a freddo cristallizzò in scaglie madreperlece deliquescenti, risultanti di acido ossalico, allumina e soda. La presenza del fluoruro di sodio, che riscontrammo nei prodotti della 2<sup>a</sup> cristallizzazione, ci potrebbe far supporre che nella decomposizione della criolite il primo a decompirsi sia il fluoruro d'alluminio poi quello di sodio. Tale ipotesi, oltre che è avvalorata da considerazioni teoriche, riguardanti l'affinità de' corpi tra loro, lo sarebbe anche dalla seguente esperienza:

Se si fa passare una corrente di vapor d'acqua sopra della criolite finalmente polverizzata, contenuta entro una navicella di platino, collocata in una canna di ferro, mantenuta al rosso vivo, la criolite si decompone con formazione de' rispettivi ossidi e sviluppo di acido fluoridrico. La reazione presenta nettamente due fasi, che si distinguono dalla quantità di acido fluoridrico sviluppantesi in un dato tempo. In principio e per un certo tempo lo sviluppo è, relativamente parlando, abbastanza rapido ed abbondante poi diviene lentissimo e in assai piccole quantità. Se a questo punto si prende il residuo, si tratta con acqua, questa diventa alcalina ed asporta grandi quantità di fluoruro di sodio; resta indietro un miscuglio di allumina e di pochissima criolite inattaccata. Ciò che prova che nella 1<sup>a</sup> fase l'acqua decompone al rosso la criolite in allumina, fluoruro di sodio e acido fluoridrico. Nella 2<sup>a</sup> fase il vapor d'acqua attacca anche il fluoruro di sodio (ciò che provammo con esperienza diretta) ma assai lentamente.

Gr. 7 di Triplite dello Schlackenwald, finalmente polverizzati, si riscalदारono per circa 25 ore a b. m. con gr. 10,5 di acido ossalico in soluzione acquosa concentrata. Ben presto cominciò lo sviluppo di acido fluoridrico, e il miscuglio cambiò d'aspetto aumentando di volume e prendendo una tinta verde giallastra. Per affrettare la reazione, si aggiunse verso la fine altro acido ossalico.

Quando lo sviluppo dell'acido fluoridrico cessò, si riprese il tutto con acqua e si filtrò. La soluzione conteneva acido ossalico, del ferro allo stato ferrico, piccole quantità di manganese e rilevanti di acido fosforico. Il residuo seccato a 100° pesava circa 8 gr., era bianco con lieve tinta giallo verdastro e risultava di ganga inattaccata, di ossalato ferroso, di molto ossalato manganesoso, di tracce di ossalato di calcio e di tracce di fluore. Gr. 0,5 di questo residuo consumarono c. c. 49 di permanganato  $\frac{n}{10}$ , mentre gr. 0,5 del campione primitivo di triplite non ne consumava che c. c. 7,5 (per il suo sale ferroso).

Importa finalmente notare che la mica di litio fluorifera non viene attaccata così com'è dall'acido ossalico, come neanche dall'acido solforico. Però, dopo fusa al cannello e ridotta in polvere fina, viene attaccata con sviluppo di acido fluoridrico dalla soluzione acquosa di acido ossalico per riscaldamento a b. m.

2. Azione dell'acido tartarico su fluosali e fluossilali.

Anche l'acido tartarico in soluzione acquosa, benchè assai meno energicamente dell'acido ossalico, decompone molti fluo- e fluossilali. Così dopo circa 3 giorni di riscaldamento gr. 2,19 di fluosilicato potassico vennero completamente decomposti con formazione di tartrato acido di potassico.

Di gr. 2 di criolite, trattati con un eccesso di acido tartarico in soluzione concentrata, dopo otto giorni erano decomposti gr. 1,20 e il liquido conteneva sale di alluminio e di sodio.

**Matematica.** — *Sui poliedri deformabili.* Nota di P. PIZZETTI, presentata dal Socio BELTRAMI.

1. Consideriamo una superficie poliedrica non come limite di un solido, ma come forma di una scatola a pareti piane infinitamente sottili, della quale le faccie siano di forma invariabile, mentre gli angoli diedri possono variare entro quei limiti che sono compatibili colla invariabilità delle faccie.

Non è difficile immaginare esempi di superficie poliedriche deformabili, finchè almeno si considerano superficie *aperte*. Ne daremo qualche esempio al termine di questa Nota.

Rispetto ai poliedri deformabili è possibile, con metodi di Geometria elementare, stabilire alcuni teoremi che hanno riscontro in altri ben noti nella teoria delle superficie. Scopo di questa Nota è di porre in evidenza tali teoremi, dai quali quelli relativi alle superficie discendono, in modo elementare, quando si consideri il numero delle faccie del poliedro crescente all'infinito.

2. Premettiamo alcuni principi intorno alle aree limitate da un poligono sferico.

a) Se A, B, C sono gli angoli interni di un triangolo sferico, del quale due lati almeno siano minori di mezza circonferenza, detta S la superficie racchiusa dal triangolo si ha, dalla Geometria elementare:

$$(1) \quad A + B + C = \pi + S,$$

il raggio della sfera essendo 1.

b) Chiamiamo *positiva* l'area (minore di mezza sfera) racchiusa da un triangolo sferico ABC, quando essa giace a destra di chi percorre il contorno nel senso ABC. Sia AB un arco di cerchio massimo sul quale sia fissata una direzione positiva (AB); segniamo gli archi di cerchio massimo ( $< \pi$ ) che uniscono A e B con un punto fisso O, e chiamiamo  $\theta$ ,  $\theta'$  gli angoli che