

COMBINAZIONI DELLA MANNITE COLLA CALCE, COLLA BARITE E
COLLA STRONZIANA OTTENUTE NEL LABORATORIO CHIMICO DEL
COLLEGIO DI FRANCIA, DA G. UBALDINI.

Quando si mette in contatto con un ossido terroso una soluzione concentrata di mannite, se si agita il miscuglio per alcuni minuti e si filtra, ottiensì un liquido più o meno ricco in alcali.

Questo fatto osservato da varii Chimici e soprattutto da Berthelot nelle sue belle ricerche sulle materie zuccherine, spiega benissimo l'affinità della mannite per le basi analoghe a quelle che presentano rispetto a queste stesse basi, lo zucchero, la glicerina e le altre sostanze dello stesso ordine.

Appoggiandomi su questi dati, dopo molti tentativi infruttuosi, aiutato dai saggi consigli dello stesso Berthelot ho potuto ottenere i prodotti definiti che trovansi descritti in questa Memoria.

I. *Combinazioni della mannite colla calce.*

Se si introducono in un vaso ben chiuso 200 gr. di mannite, 66 gr. di calce spenta, e 660 gr. di acqua agitando di tempo in tempo il miscuglio durante due giorni, si ottiene nelle migliori condizioni una soluzione, in cui la mannite e la calce si trovano presso a poco in proporzioni equivalenti. È questa soluzione che io designo col nome di *soluzione normale*.

Aggiungendo allora a questo miscuglio tre o quattro volte il suo volume di alcool a 36° si depositano immediatamente dei fiocchi bianchi di una combinazione di mannite e calce che si radunano in fondo al vase con una aderenza straordinaria; si decanta e si scioglie il deposito formato nel suo volume di acqua. Si precipita nuovamente per mezzo dell'alcool, e si ripete l'operazione una terza volta avendo cura di lavar bene l'ultimo precipitato coll'alcool debole

dopo averlo raccolto sopra un filtro, evitando sempre la presenza dell'acido carbonico dell'aria. Si ha in questa guisa la combinazione di mannite e calce pura e perfettamente definita.

Difatto il deposito proveniente dalle tre successive precipitazioni coll'alcool dissecato prima sotto una campana in presenza dell'acido solforico concentrato e dei pezzetti di calce viva e poscia in una corrente d'aria secca e spoglia di acido carbonico alla temperatura di 120° , ha presentato all'analisi i risultati che seguono:

1.^a Sperimenta.

0^{gr},332,5 di materia hanno fornito 0,186,5 di CaO , SO^3

0^{gr},332,5 di materia stemperata nell'acqua e decomposta per mezzo di una corrente di acido carbonico hanno fornito 0,353 di mannite.

2.^a Sperimenta.

0^{gr},227 di materia hanno fornito 0,132,5 di CaO , SO^3 .

0^{gr},321 di materia hanno fornito 0,245 di mannite.

Si deduce quindi in centesimi

	I	II
Mannite	77,0	76,3
Calce	23,0	23,9
	<hr/> 100,	<hr/> 100,2

La formula $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6$, CaO esige

$\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6$	= 91	76,3
CaO	= 28	23,5
		<hr/> 100,0

La composizione corrisponde a 1 equivalente di manni-

te e a 1 equivalente di calce. Questo composto neutro può considerarsi come un sale in cui la mannite funziona da acido e nominarsi mannitato, ovvero monomannitato di calce.

La sua formula quindi è $\text{CaO}, \text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6$.

Questo mannitato allo stato d'idrato come si ha precipitandolo coll'alcool, si scioglie facilmente, nel suo volume d'acqua, e la soluzione limpida e sciropposa si piglia in massa o si solidifica per mezzo del calore, come avviene col saccarato della stessa base. La coagulazione che comincia a manifestarsi a 85° è completa a 90° . Appena si abbassa la temperatura, la massa diventa sempre più fluida e riprende la limpidezza primitiva alla temperatura di 50° . Per poco che la soluzione sia allungata il fenomeno della coagulazione non ha più luogo. Cotesta soluzione tanto concentrata di mannitato di calce quando si abbandona lungamente a sè stessa in un tubo chiuso alla lampada, finisce per intorbidarsi originando forse un sale basico. Questo mannitato di calce precipitato e disseccato a freddo sopra l'acido solforico a partire dai 100° fino ai 120° perde in seguito circa 14 per cento di acqua, perdita che si avvicina a due equivalenti d'acqua. Difatti 0,3475 di materia da 100° a 120° hanno perduto 0,051,5 di acqua vale a dire 14 per 100.

La formula $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6\text{CaO}2\text{H}^2\text{O} = 137,5$ darebbe una perdita d'acqua eguale a 13,1 per cento.

Se si spinge la temperatura sino a 160° , questo mannitato di calce comincia a ingiallire senza manifestare perdita sensibile. Decomposto dall'acido carbonico, la soluzione evaporata lascia depositare dei cristalli di mannite in cui non ho potuto constatare la presenza della mannitana siropposa di Berthelot $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6 - \text{H}^2\text{O} = \text{C}^6\text{H}^6\text{O}^5$.

Oltre le combinazioni indicate del monomannitato di calce ne ho ottenuta un'altra per l'evaporazione spontanea di una soluzione fatta nelle stesse proporzioni della soluzione normale e che aveva servito alla preparazione del primo prodotto. Dopo parecchi giorni si formano bellissimi cristalli di mannite che ritengono 3,3 per cento di calce. Il liquido sovrastante decantato e abbandonato a sè stesso per alcune settimane, si vede depositare in fondo la capsula una massa bianca d'a-

spetto cristallino: le acque madri sono ricchissime in calce. Questo deposito disseccato a 120° in una corrente d'aria secca, e privata d'acido carbonico, fornisce all'analisi i numeri seguenti:

I.

0,281 di materia hanno dato 0,090 di CaO SO^3 .
0,389,5 di materia hanno dato 0,336 di mannite.

II.

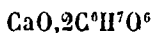
0,389 di materia hanno dato 0,126 di CaO,SO^3 .
0,445 di materia hanno dato 0,380,5 di mannite.

I.

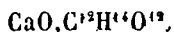
Si deduce quindi in centesimi.	{	Mannite = 86,26	86,05
	{	Calce . . . 13,14	13,31
		<hr/>	<hr/>
		99,40	99,36

Ma la formula . . .	$2\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6$	= 182	esige . . {	86,6
	CaO	= 28		24,4
				<hr/>
				100,0

Questa seconda combinazione corrisponde, secondo i numeri ottenuti, a 2 equivalenti di mannite e ad uno di calce. Dunque la sua formula può scriversi



oppure



Quindi questo corpo si può chiamare bimannitato di calce.

Debbo aggiungere infine rapporto alle combinazioni della mannite colla calce, che se si eleva gradatamente la soluzione normale alla temperatura di 100° in circostanze op-

portane si forma un deposito, il quale contiene circa la metà del suo peso di calce. Sembra probabile prodursi in questo caso una terza combinazione vale a dire un mannitato di calce basico, $C^6H^{10}O^{12}CaO$.

Se si abbandona a riscontro la soluzione normale all'evaporazione spontanea in contatto dell'aria, si vedono fermarsi da prima dei piccoli cristalli brillantissimi in fondo al bicchiere, che credo si possano risguardare come costituiti da carbonato di calce idrato a 5 equivalenti di acqua ($CaO, CO_2, 5H_2O$).

Il cloruro di magnesio e di strontio in soluzione assai concentrata precipitano la soluzione di mannitato di calce. Ma io penso che qui sia solamente la base che si deposita, perchè il precipitato raccolto sopra un filtro lavato e calcinato non ha quasi accusato la presenza della mannite. Se la combinazione si è formata, il lavaggio forse ha concorso a decomporla.

II.

Combinazione della mannite colla barite.

Si ottiene una combinazione di mannite colla barite operando come per la preparazione del mannitato di calce: bisogna sostituire solo a questa base una quantità equivalente di barite.

Si ha egualmente coll'aggiunta dell'alcool dei fiocchi bianchi che tappezzano le pareti e finiscono per riunirsi al fondo del vase costituendo una specie di siroppo densissimo.

Per purificare questo composto si opera come si è fatto pel mannitato di calce; poscia si dissecca a 160° . Esso ha presentato all'analisi la composizione seguente:

I

0,308,5 di materia hanno dato 0,145 di mannite.

0,327,5 di materia hanno dato 0,188 di BaO , SO^3 .

0,274,5 di materia hanno dato 0,170 di mannite.

0,285,5 di materia hanno dato 0,165 di BaO, SO^s.

	I	II
Si deduce quindi in centesimi . . Mannite =	63,0	62,6
Barite =	37,6	37,9
	<hr/> 100,6	<hr/> 100,5
La formula . . C ⁶ H ⁷ O ⁶ = 94	esige {	Mann. 62,7
2BaO = 153,2		Calce 37,3
<hr/> 244,2		<hr/> 100,0

Questo corpo si rappresenta dunque per un equivalente di mannite e due di barite.

Questo composto baritico allo stato d'idrato come si ottiene precipitandolo coll'alcool, disseccato a bagno maria finchè non perde più sensibilmente acqua, diviene affatto trasparente, benchè viscosissimo, di modo che si può rovesciare il tubo che lo contiene senza che se ne versi una goccia. Quando si riscalda al di là dei 100° si gonfia, aumenta quattro a cinque volte di volume. Col raffreddarsi diviene trasparente conservando la forma acquistata nel gonfiamento, e si screpola come vetro con cui ha perfetta somiglianza.

Se si giunge alla temperatura di 160° perde tutta l'acqua d'idratazione. Il peso di questa si è trovato eguale a 13,4 per cento operando sopra un campione disseccato a freddo col lasciarlo varie settimane sotto una campana in presenza dell'acido solforico concentrato.

In fatti 3^{gr},573 di materia disseccata a freddo hanno perduto a 160°, 0,551 di acqua.

2^{gr},902 di materia hanno perduto da 100° a 160°, 0^{gr},656 di acqua.

Questo numero è compreso nella formula

2BaO C⁶H⁷O⁶ + 5HO che rappresenta una perdita di 13,9

per cento e 2BaO . $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^6 + 6\text{H}_2\text{O}$ che rappresenta 16 per cento d'acqua.

Per poco che si abbandoni a sè stessa una soluzione di mannitato basico di barite al sicuro dell'acido carbonico, tosto vi si formano cristalli di solfato di barite.

In soluzione concentrata questo mannitato si coagula a partire dai 50° ai 60° si solidifica interamente come il bianco d'uovo o la ciclamina, ma non si ridiscoglie che parzialmente dopo il raffreddamento.

III.

Combinazione della mannite colla stronziana.

La storia di questo composto è pienamente tracciata da quella del mannitato di barite. Sono rimasto però sorpreso nel verificare che queste due combinazioni non affettano la stessa composizione chimica, quantunque abbiano quasi di comune le proprietà fisiche. L'analisi che non mi è stato possibile di eseguire con esattezza e con mia intera soddisfazione a causa delle difficoltà di purificazioni del prodotto, mi ha dato cifre un poco discordanti. Infatti:

0,218 di materia hanno dato 0,176 di mannite.

0,355 di materia hanno dato 0,127 StO , SO^3 .

0,358 di materia hanno dato 0,275 di mannite.

0,331,5 di materia hanno dato 0,131 di StO SO^3 .

	I.	II.
Si deduce quindi, . . . Mannite	80,0	78,5
Stronziana	20,0	21,0

$$\begin{array}{lcl} \text{La formula.} & \begin{array}{l} 2\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^6 = 182,0 \\ \text{StO} = 51,8 \end{array} & \begin{array}{l} \text{esige} \left\{ \begin{array}{l} \text{Man. } 77,85 \\ \text{Stro. } 22,15 \end{array} \right. \\ \hline 100,00 \end{array} \end{array}$$

È evidente dopo ciò che si tratta di un bimannitato di stronziana.

Questo composto dopo di essere stato precipitato per mezzo dell'alcool, si presenta sotto forma di una materia vischiosa opaca, che diventa trasparente per mezzo del calore; e secondo l'acqua che racchiude o il modo con cui viene riscaldata rimane trasparente o opaca dopo il raffreddamento. Se si elimina affatto l'acqua d'idratazione, si ottiene un composto amorfo avente l'aspetto e la fragilità del vetro.

La disseccazione di un tal composto essendo spinta all'ultimo termine vale a dire alla temperatura di 160° senza subire veruna decomposizione denota una perdita in acqua, che sale sino a 22 e 24 per cento, ciò che corrisponde presso a poco a 8 equivalenti di acqua.

4^{gr},040 di materia hanno perduto da 100 a 160° , 0,933 di acq.

Equivale in centesimi a 23,4

La formula $\text{StO}, 2\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6 + 8\text{HO}$ esige . . 23,5

Il mannitato di stronziana è molto igrometrico; posto in un'atmosfera costantemente umida e priva d'acido carbonico ha guadagnato 65,4 per cento di acqua. La soluzione di questo mannitato non s'intorbida che debolmente mediante una protratta ebollizione.

In succinto le combinazioni della mannite colla calce, colla barite e colla strontiana, da me ottenute, sono le seguenti:

$\text{CaO}, \text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6$	Mannitato di calce
$\text{CaO}, \text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6 + 2\text{HO}$	— idrato
$\text{CaO}, 2\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6$	Bimannitato
$2\text{CaO}, \text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6$ (probabilissimo)	Mannitato bicalcico
$2\text{BaO}, \text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6$	Mannitato bibaritico
$2\text{BaO}, \text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6 + 8\text{HO}$	— idrato
$\text{HO}2\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^6$	Bimannitato di stronziana

