

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

La serie di cristalli misti presenta una lacuna fra 51,18 — ± 94,25. La soluzione, la quale dà luogo ai cristalli misti limite, contiene più composto selenico che composto tellurico ed ha il valore di 75,3 %.

La prima specie di cristalli misti (0-51,18 % di composto selenico) appartiene al sistema triclinico, cioè al tipo del tellurio-composto: la seconda serie di cristalli misti assai più limitata (94,25-100 %) appartiene al sistema trimetrico, cioè al tipo del selenio-composto.

Si è dunque, nelle condizioni di temperatura da me sperimentata, in presenza di un caso assai netto di isodimorfismo.

In composti complessi il tellurio è isodimorfo col selenio.

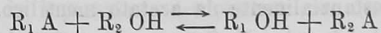
Chimica. — *Contributo allo studio dell'isomorfismo fra il tellurio ed il selenio.* Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Chimica. — *Contributo allo studio dell'isomorfismo fra selenio e tellurio.* Nota dei dott. GIOVANNI PELLINI e GIOVANNI VIO, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sulle reazioni di doppia decomposizione fra alcool ed eteri composti.* Nota di G. BRUNI e A. CONTARDI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

Il fatto che quando sopra un etere composto si faccia agire un alcool diverso da quello da cui deriva l'etere, si ha in certi casi una reazione di doppio scambio secondo lo schema:



(R_1 e R_2 rappresentano due radicali alchilici e A un radicale acido) è noto già da moltissimo tempo.

Le prime osservazioni degne di nota su questo argomento si debbono a Friedel e Crafts (*). Questi autori scaldando per 40 ore a 240° una miscela di acetato amilico ed alcool etilico, osservarono la formazione di una considerevole quantità di acetato etilico. Inversamente per riscaldamento di un mi-

(* Bull. Soc. chim., 2, 103 (1864); Lieb. Ann., 133, 208 (1864).

scoglio di benzoato etilico ed alcool amilico si forma benzoato amilico. Essi conclusero quindi che « questo scambio procede in modo invertibile nel senso « che il radicale con peso equivalente maggiore sposta l'altro e viene a sua « volta spostato da questo ».

Queste osservazioni rimasero isolate per quasi venti anni fino alle ricerche di G. Bertoni (1) sui nitriti alchilici che costituiscono senza dubbio il gruppo più importante e relativamente completo di lavori su questo argomento. Questo autore, richiamando le osservazioni di Friedel e Crafts, osserva assai giustamente come quando si voglia rendere il più possibile completa una reazione di questo genere, convenga eliminare man mano che si forma uno dei nuovi prodotti affinché esso non agisca a sua volta contro la formazione di nuove quantità.

Basandosi su questo principio, egli fece agire sul nitrito d'amile vari alcoli a numero d'atomi di carbonio inferiore all'amilico ed osservò sempre abbondante formazione del nitrito corrispondente che egli lasciava distillare. Come era da aspettarsi, osservò che la reazione avveniva più facilmente ed in modo più completo per l'alcool metilico, indi per l'etilico e così via, in relazione alla decrescente volatilità dei nitriti relativi.

Abbiamo in seguito una estesa ricerca di T. Purdie (2) il quale però fa agire gli alcoli sugli eteri composti in presenza di piccole quantità di alchilato sodico o di certi sali quali carbonati alcalini e cloruro di zinco, ed in quasi tutti i casi osserva uno scambio. È chiaro però che qui il fenomeno risulta meno netto e si presta a varie interpretazioni, tanto che il Purdie seguendo le idee di Claisen ammette che la reazione avvenga previa addizione di una molecola di alchilato sodico all'etere già presente. Peters (3) applicò poi il metodo di Purdie agli eteri acetacetici; egli notò che partendo dall'etere etilico lo scambio si ha tanto con alcool metilico, quanto con alcoli superiori, fatto da cui risulta senz'altro evidente la natura invertibile della reazione. Verosimilmente però, mentre la presenza dell'alchilato sodico facilita la reazione, essa non è necessaria; infatti più tardi Cohn (4) trovò che scaldando a 130° per quattro ore un miscuglio equimolecolare di mentolo e di etere acetacetico, distilla la quantità pressochè teorica di alcool etilico e il resto della massa è costituito sostanzialmente da acetato mentilico.

Veniamo ora alle ricerche di Gattermann e Ritschke (5) sugli eteri del p. azossifenolo. Essi trovarono che riducendo con soluzioni di soda caustica in alcool etilico o metilico, p. nitro anisolo o p. nitrofenetolo si ottiene sempre un miscuglio di tre corpi e cioè il p. azossianisolo, il p. azossifenetolo e

(1) *Gazz. chim. ital.*, 12, 435 (1882); 14, 23 (1884).

(2) *Journ. chem. Soc.* 51, 627 (1887); *Berichte*, 20, 1554 (1887).

(3) *Lieb. Ann.*, 257, 353 (1890).

(4) *Monatsh. f. Ch.*, 21, 200 (1900).

(5) *Berichte*, 23, 1738 (1890).

l'etere misto metiletilico. Qui si può ripetere quanto si disse a proposito delle ricerche di Purdie; gli autori però osservarono che anche prima che cominci la riduzione, gli stessi eteri del nitrofenolo subiscono lo scambio, e che trattando ripetutamente con poco alcool, l'azossianisolo passa in soluzione l'etere metiletilico. Questo fatto che la doppia decomposizione avvenga per semplice azione dell'alcool all'infuori della presenza di alcali, è confermato anche da esperienze eseguite l'anno scorso da me nel laboratorio di Bologna.

Infine ultimamente G. Errera (¹) comunicò di aver osservato che riscaldando con alcool etilico in presenza di piccola quantità di etilato sodico l'etere metilico dell'acido naftalico, si forma l'etere etilico corrispondente.

Noi abbiamo creduto interessante di studiare qualcuna di queste reazioni in modo quantitativo dal punto di vista chimico-fisico, stabilendo lo stato d'equilibrio cui può pervenire la reazione partendo da entrambi i due sistemi reciproci, la velocità di reazione con cui questo punto viene raggiunto, e le varie condizioni che possono avere un'influenza come la temperatura o la concentrazione dei corpi reagenti. In quasi tutti i casi succitati si ha questa circostanza, che uno dei prodotti della reazione viene ad essere man mano eliminato, o allo stato di vapore come nei lavori di Bertoni e di Cohn, o allo stato solido come in quelli di Gattermann, ciò che contribuisce a spostare continuamente l'equilibrio in un dato senso. Nei primi due lavori questa circostanza è anzi espressamente voluta, ciò che dal punto di vista preparativo è infatti perfettamente razionale. Pel nostro scopo è invece necessario di mantenere il sistema sempre omogeneo e cercare di avere una indicazione sul punto a cui è giunta la reazione in seno ad essi.

Questo problema presenta difficoltà grandi ed in molti casi, crediamo noi, non superabili. La determinazione quantitativa è possibile, ad esempio, nell'eterificazione perchè si può titolare l'acido eccedente, cioè ricorrere ad un processo di una velocità tanto sproporzionatamente grande rispetto a quello studiato, da non poter avere un effetto apprezzabile sullo spostamento dell'equilibrio. Una reazione di questo genere è qui, data la natura dei corpi studiati, ben difficile a trovare. Anche il metodo di Friedel e Crafts in cui durante il riscaldamento la miscela rimane omogenea, non è però attendibile perchè durante la separazione dei prodotti per distillazione l'equilibrio può evidentemente spostarsi.

Noi abbiamo pensato che una misura facile ad eseguirsi ed esatta poteva aversi quando uno dei due alcoli impiegati sia otticamente attivo, purchè l'etere corrispondente abbia un potere rotatorio notevolmente differente, dimodochè spostamenti anche piccoli della reazione producano cambiamenti apprezzabili dell'angolo di rotazione.

Un alcool che corrisponde alle condizioni volute fu trovato nel mentolo.

(¹) Rend. Soc. chim. Roma, 3, 52 (1905).

Esso ha infatti un forte potere rotatorio (1): $[\alpha]_D = -49,3^\circ$ in soluzione alcoolica 20 %; i suoi eteri posseggono tutti un potere rotatorio notevolmente maggiore, per esempio:

Acetato (2):	$[\alpha]_D = -$	79,42°
Ossalato (3):	"	— 101,5°
Acetacetato (4):	"	— 68,5°
Benzoato (5):	"	— 90,9°

Facendo quindi un miscuglio del mentolo con eteri di alcoli inattivi, la formazione progressiva di eteri mentilici sarà accusata da un successivo aumento del potere rotatorio.

Abbiamo anzitutto voluto esaminare se, oltre al caso già trovato dal Cohn dell'acetacetato, anche altri eteri etilici possano subire una scomposizione quando siano riscaldati con mentolo. Noi abbiamo quindi sperimentato sull'acetato, sul benzoato, sul malonato e sull'ossalato etilico; nei primi due casi abbiamo avuto un risultato negativo, almeno nelle condizioni da noi realizzate; negli ultimi due invece la doppia decomposizione ha luogo in misura assai notevole.

1. Acetato etilico + mentolo.

Si fece un miscuglio equimolecolare dei due corpi (gr. 44 di etere acetico + gr. 78 di mentolo): Densità a 18° = 0,898; deviazione osservata $\alpha_D = -28^\circ,17'$ da cui $[\alpha]_D = -49,03^\circ$.

Lasciato a sè a temperatura ordinaria dopo 20 ore si dimostrò inalterato. Si richiuse in tubo e si scaldò per 10 ore a bagno maria; riaperto il tubo si ebbe una deviazione identica alla primitiva.

2. Benzoato etilico + mentolo.

Si fece un miscuglio di gr. 33,5 di etere benzoico e gr. 39 di mentolo: $D_{18} = 0,970$; $\alpha_D = -24,20^\circ$ da cui $[\alpha]_D = -46,22^\circ$.

Riscaldato in tubo chiuso a 80° per 12 ore il miscuglio si dimostrò inalterato. Nell'ipotesi che una traccia di alcool etilico potesse agire come catalizzatore se ne aggiunsero tre gocce ad un'altra porzione che fu riscaldata come la prima. Anche questa rimase inalterata.

(1) Beckmann, Journ. prakt. Ch. [2] 55, 15.

(2) Tschugaeff, Berichte, 31, 364 (1898).

(3) Tschugaeff, Berichte, 35, 2473 (1902).

(4) Lapworth e Hann, Journ. chem. Soc., 81, 1499 (1902).

(5) Tutte le osservazioni polarimetriche qui accennate furono fatte in tubi di lunghezza di 1 decimetro.

3. *Ossalato dietilico + mentolo.*

Si mescolarono gr. 15,6 di mentolo (1 molecola) con gr. 43,8 di etere ossalico (3 molecole) (1). $D_{20} = 1,022$, $\alpha_D = -12,40^\circ$ da cui $[\alpha]_D = -46,20'$.

Scaldato a bagno maria dimostrò un notevole aumento del potere rotatorio; da tre tubi chiusi si ebbe infatti:

dopo 4	ore:	$\alpha_D = -12,67^\circ$
" 12 ² / ₃	"	" = -13,90°
" 24	"	" = -14,85°.

4. *Malonato dietilico + mentolo.*

Si mescolarono gr. 15,6 di mentolo (1 molecola) con gr. 32,0 di etere malonico (2 molecole). $D_{20} = 0,994$, $\alpha_D = -14,90^\circ$ da cui $[\alpha]_D = 45,74'$.

La reazione sembra procedere assai lentamente anche a freddo; infatti dopo 18 ore si ebbe $\alpha_D = -15,10^\circ$.

Si scaldarono 3 tubi a bagno maria e si ebbe:

dopo 4	ore:	$\alpha_D = -16,07^\circ$
" 12 ² / ₃	"	" = -17,53°
" 24	"	" = -19,00°.

Si vede quindi che tanto nel caso dell'ossalato come in quello del malonato la reazione procede con discreta velocità.

Nell'impiego di questi due eteri per una ricerca quantitativa sorge però una difficoltà non lieve e cioè il dubbio di una possibile formazione, oltrechè dell'etere dimentilico, anche dell'etere misto mentiletilico. Ci riserviamo di stabilire se ciò avvenga realmente; frattanto però credemmo opportuno operare sull'etere di un acido monobasico e scegliemmo l'etere acetacetico già studiato dal Cohn e dal Lapworth e Hann (l. c.).

Etere acetacetico + mentolo.

Le esperienze qui descritte furono eseguite su miscele fatte nelle porzioni seguenti:

1). Gr. 130 di acetacetato etilico (2 molecole) + gr. 78 di mentolo (1 molecola); adoperammo questa proporzione perchè il mentolo non si scioglie maggiormente a temperatura ordinaria. La miscela ora detta presentava una densità: $D_{20} = 0,970$, $\alpha_D = 17,20^\circ$ da cui $[\alpha]_D = -47,25'$.

2) Ci preparammo poi una miscela uguale a quella a cui condurrebbe la reazione qualora procedesse in modo completo e cioè nel rapporto: 1 mol.

(1) Il mentolo non si scioglie a temperatura ordinaria in proporzione maggiore.

acetacetato mentilico + 1 mol. alcool etilico + 1 mol. acetacetato etilico. L'etere mentilico fu ottenuto secondo le indicazioni degli autori succitati e corrispondeva alle proprietà date da essi. La densità della soluzione ottenuta mescolando gr. 24 di acetacetato mentilico, gr. 4,6 di alcool etilico e gr. 13 di acetacetato etilico era: $D_{20} = 0,969$, cioè non sensibilmente diversa da quella della miscela reciproca.

Il potere rotatorio e: $\alpha_D = -36,33^\circ$ da cui si calcola per l'etere mentilico $[\alpha]_D = -64,63^\circ$.

Entrambe queste miscele lasciate a sè alla temperatura ambiente di circa 20° non alterano sensibilmente il loro potere rotatorio, nemmeno dopo vari giorni; ricercheremo in seguito se effettivamente la reazione non proceda in queste condizioni o se solamente la sua velocità sia divenuta così piccola da non essere apprezzabile. Comunque questo fatto ci fu di grande utilità, perchè permette dopo di aver riscaldato per un certo tempo alla temperatura voluta, raffreddando poi bruscamente il tubo, di eseguire le misure polarimetriche a temperatura ordinaria anche dopo un certo tempo senza introdurre un errore apprezzabile.

Si trattava anzitutto di stabilire se la reazione sia invertibile e quale sia il punto di equilibrio a cui si giunge. Per raggiungere più rapidamente tale risultato, abbiamo operato a 100° riempiendo colle due miscele tubi che si tenevano immersi completamente in un recipiente di acqua bollente. I risultati furono i seguenti:

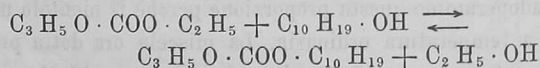
1) la miscela di etere acetacetico e mentolo che aveva prima un potere rotatorio $= -17,20^\circ$ mostrava:

dopo 6 ore	$\alpha_D = -26,07^\circ$
" 14 "	" $= -27,90^\circ$
" 20 "	" $= -28,26^\circ$

2) La miscela inversa il cui angolo di rotazione iniziale era $\alpha_D = -36,33^\circ$ dava dopo 24 ore $\alpha_D = -28,20^\circ$.

La differenza fra i due valori finali è tanto piccola da cadere entro gli errori d'osservazione.

Ammettendo *per ora in via approssimativa* che il potere rotatorio specifico del mentolo e dell'acido mentilico restino invariati anche nelle loro soluzioni miste, si calcolerebbe che la reazione:



è a 100° in equilibrio quando su 100 parti di mentolo 57,6 si sono trasformate nel corrispondente etere acetacetico. Questo almeno per una miscela della composizione da noi impiegata; certamente variando i rapporti fra mentolo ed etere acetacetico varierà anche il punto di equilibrio e su ciò abbiamo

in corso esperienze. Avendo osservato che la reazione procede a 100° con velocità così considerevole, abbiamo pensato che operando a temperatura alquanto inferiore si sarebbe potuto studiare più esattamente la velocità di reazione. Abbiamo quindi sperimentato a circa 80° riscaldando numerosi tubi delle due miscele nel vapore di benzolo bollente, mediante una disposizione che descriveremo più dettagliatamente altrove; la temperatura si manteneva così esattamente a 79,9°.

La reazione procede infatti anche a questa temperatura ma assai più lentamente. La diminuzione della velocità col decrescere della temperatura è anzi in questa reazione assai più sensibile che nella maggior parte dei casi finora studiati. Diamo senz'altro i risultati ottenuti:

1) partendo dalla miscela primitiva che presenta una deviazione iniziale: $\alpha_D = -17,20^\circ$ si ebbe:

dopo	1 ora:	$\alpha_D = -17,53^\circ$
"	2 ore:	17,73°
"	4 "	18,13°
"	6 "	18,53°
"	9 "	19,10°
"	12 "	19,60°
"	18 "	20,63°
"	24 "	21,33°
"	30 "	22,13°
"	40 "	22,83°
"	100 "	25,73°

2) Partendo dalla miscela inversa di un potere rotatorio iniziale $\alpha_D = -36,33^\circ$ si osservò:

dopo	6 ore:	$\alpha_D = -35,50^\circ$
"	18 "	33,90°
"	40 "	32,47°
"	100 "	29,85°
"	155 "	28,73°

A quanto si vede anche dopo 155 ore, sia partendo da un lato, sia dall'altro le due reazioni non si sono incontrate.

Per stabilire più sollecitamente il punto di equilibrio, e nello stesso tempo per vedere se e come questo vari colla temperatura, abbiamo posto a 79,9° un tubo della miscela 1) che era stato previamente riscaldato a 100° per 24 ore e cioè per un tempo più che sufficiente a raggiungere lo stato di equilibrio, e ve lo abbiamo mantenuto per altre 16 ore; aperto abbiamo trovato $\alpha_D = -28,20^\circ$ identico cioè al valore raggiunto a bagno maria.

Sembra dunque che la temperatura non abbia una influenza sensibile su questo equilibrio, analogamente a questo si osserva per l'eterificazione dell'acido acetico.

Ciò implica la condizione che la reazione avvenga senza apprezzabile svolgimento od assorbimento di calore, fatto che noi ci proponiamo di verificare.

Abbiamo tentato di applicare alle due serie 1) e 2) le formole relative alla velocità delle reazioni bimolecolari e precisamente alla 1) l'equazione

$$K = \frac{\log(A - x) - \log(B - x) - (\log A - \log B)}{0,4343(A - B)\theta}$$

che vale per quantità non equivalenti dei due reattivi, alla 2) l'equazione più semplice $K = \frac{x}{A(A - x)\theta}$.

Non si ottengono però in nessuno dei due casi valori di K che presentino una costanza soddisfacente, ma questi valori vanno alquanto decrescendo col crescere del tempo.

Ci proponiamo di studiare le cause di queste deviazioni.

A queste ricerche che hanno un carattere di esperienze preliminari ed orientatrici, ne faremo seguire numerose altre che abbiamo già iniziate seguendo un piano assai vasto.

Chimica. — *Sulla formazione e scomposizione del nucleo indolico per mezzo dell'azione catalitica del nickel.* Nota di O. CARRASCO e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Azione dello zolfo sulle soluzioni dei sali metallici.* Nota preliminare di A. MANUELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Azione del cloruro di solforile sul pirazolo.* Nota di G. MAZZARA e A. BORGO, presentata dal Socio E. PATERNO.

Chimica. — *Studio cristallografico di alcune nuove sostanze organiche.* Nota del dott. FRANCESCO RANFALDI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.