

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 agosto 1907.

Chimica — *Sui miscugli del trimetilcarbinolo ed acqua.* Nota del Socio E. PATERNÒ e di A. MIELI.

Il comportamento delle soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua offre notevoli particolarità, e ciò specialmente riguardo alle temperature di equilibrio fra la fase liquida e le diverse fasi solide.

Il trimetilcarbinolo adoperato nelle seguenti esperienze proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum, veniva poi distillato più volte, ed infine distillato sul sodio onde liberarlo da ogni traccia di acqua. Il trimetilcarbinolo così ottenuto manteneva le sue proprietà sottoponendolo ad altre distillazioni o cristallizzandolo frazionalmente. Il suo punto di fusione era $25^{\circ},4$ (1). Cure speciali si debbono prendere durante le esperienze per la grande igroscopicità di esso, della quale facilmente uno è fatto accorto osservando come il punto di fusione del trimetilcarbinolo esposto all'aria atmosferica abbassi rapidamente (2).

Curva di equilibrio fra la fase liquida e quelle solide.

I seguenti dati sono stati ricavati da una serie numerosa di esperienze.

(1) Younge, Fortey, (Journ. Chem. Soc. 81, 1902, pag. 717) avevano trovato come punto di fusione del trimetilcarbinolo da essi adoperato $25^{\circ},25$.

(2) È per questo probabilmente che Timmermans (Zt. physik. Ch. 58, 1907, pag. 183) trova per il trimetilcarbinolo puro (?) sottoposto a ripetute cristallizzazioni la temperatura di fusione di 21° .

Trimetilcarbinolo % in peso	Mol in 1 della soluzione	Temperatura di equilibrio	Serie dell'esperienze
100,00	1,000	25,4	—
98,66	0,947	18,8	A
98,65	0,947	18,7	B
97,47	0,904	13,2	B
96,36	0,865	10,1	B
95,45	0,836	7,4	B
94,26	0,799	4,8	B
93,35	0,773	2,8	B
92,00	0,737	0,0	B
90,59	0,701	— 1,9	B
88,94	0,661	— 4,2	B
88,850	0,6596	— 4,2	M
88,83	0,6592	— 4,3	N
87,973	0,640	— 4,8	H
86,72	0,613	— 4,4	B
85,03	0,580	— 3,0	B
83,35	0,55	— 2,8	C
79,39	0,485	— 1,1	O
78,61	0,472	— 1,0	C
74,92	0,421	— 0,3	C
71,445	0,3782	0,0	L
70,89	0,372	0,0	C
67,64	0,337	0,0	C
67,14	0,332	0,0	O
63,51	0,297	0,0	C
63,194	0,2945	0,0	I
59,149	0,260	— 0,1	C
57,99	0,251	— 0,1	O
56,01	0,236	— 0,3	C
53,87	0,221	— 0,4	F
53,21	0,217	— 0,4	C
50,64	0,199	— 0,6	C
47,77	0,181	— 0,9	C
45,51	0,169	— 1,0	C
42,71	0,153	— 1,8	C
38,838	0,1338	— 2,4	E
35,923	0,1199	— 3,7	G
32,047	0,1029	— 6,4	G
29,972	0,0942	— 9,6	G
24,680	0,0737	— 11,7	F
23,76	0,070	— 10,9	D
22,564	0,0662	— 10,7	E
19,263	0,0547	— 8,7	F
17,829	0,0501	— 7,6	E
11,19	0,030	— 3,8	D
7,74	0,0199	— 2,4	D
5,789	0,0147	— 1,5	D
0,000	0,0000	0,0	—

Con questi dati sono state costruite due curve (fig. 1) una, a linea continua, nella quale l'unità di massa è il grammo, l'altra, tratteggiata, nella quale l'unità di peso delle due sostanze è il loro peso molecolare.

Dalla curva e dai dati si vede facilmente: che partendo dal trimetilcarbinolo solo (p. f. 25°,4) ed aggiungendo acqua, la temperatura di equilibrio fra la fase liquida ed una fase solida va continuamente diminuendo fino a raggiungere il valore di $-4^{\circ},8$ per una soluzione che contiene in pesi molecolari 0,640 di trimetilcarbinolo e 0,460 di acqua. Indi la temperatura va rial-

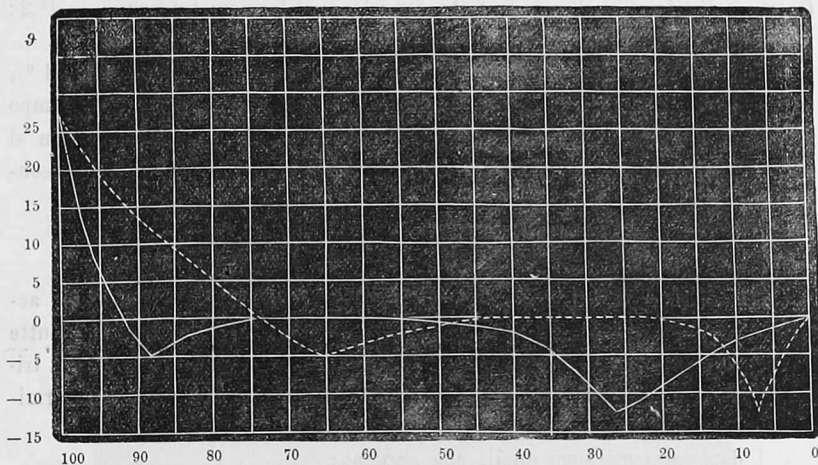


FIG. 1.

zandosi fino a 0° e vi si mantiene fissa per lungo tratto (da soluzioni contenenti circa 0,40 a 0,28 di trimetilcarbinolo), si riabbassa quindi di nuovo raggiungendo circa il valore di -12° per una soluzione contenente il 0,07 di trimetilcarbinolo, per rialzarsi quindi fino a 0° per l'acqua sola. Secondo le vedute generali si avrebbero quindi un idrato la cui composizione dovrebbe esprimersi con $C_4H_{10}O + 2H_2O$ (0,33 di trimetilcarbinolo corrisponde alla metà circa della parte piana) e due punti eutectici.

Sui valori ottenuti sono da farsi le seguenti osservazioni: Mentre nelle parti restanti della curva le prove crioscopiche avvenivano bene, per quel tratto che si trova fra i due eutectici si richiedeva un forte abbassamento di temperatura (cinque o sei gradi sotto il punto di solidificazione) per determinare il congelamento; in prossimità poi dell'eutectico che corrisponde a soluzioni con circa 0,07 di trimetilcarbinolo, l'abbassamento richiesto era ancora maggiore e la solidificazione avveniva solamente con grande difficoltà. È per questo che la temperatura di questo eutectico non potè essere determinata

con la esattezza desiderabile, il valore nel punto è incerto per circa $0^{\circ},5$. Nel resto della curva i valori, considerate tutte le condizioni dell'esperienza, sono esatti entro $0^{\circ},1$ e anche meno.

Il termometro adoperato per le misure era diviso in quinti di grado; il suo zero era stato verificato direttamente e la sua gradazione confrontata su un termometro campione.

Il valore esatto della temperatura nel primo punto eutectico (0,64 di trimetilcarbinolo) fu ottenuto osservando l'abbassamento del termometro durante la congelazione e la fusione. Una soluzione contenente 1,87,850 % (in peso) di trimetilcarbinolo fu fatta congelare: il termometro segnò $-4^{\circ},2$; poi abbassò fino a $-4^{\circ},8$ dove si trattenne fino a congelazione completa.

Esperienze analoghe furono fatte con soluzioni contenenti il 63,194 % ed il 71,445 % di trimetilcarbinolo. Esse dettero durante tutto il tempo un punto costante di solidificazione e di fusione di 0. In tal modo non si è potuto stabilire esattamente il punto della curva che dovrebbe rappresentare l'idrato.

Densità del trimetilcarbinolo.

Dati i fatti precedenti era interessante vedere se altre proprietà accennassero all'esistenza di un idrato $C_4H_{10}O + 2H_2O$, e prima di tutte fra queste proprietà fu scelta la densità. Siccome però sulla densità del trimetilcarbinolo esistono dati assai diversi fu stimato opportuno di determinarla nuovamente.

I dati esistenti sono quelli che seguono:

Linnemann ⁽¹⁾ dà a 37° il valore di 0,7792; Butlerow ⁽²⁾ a 30° quello di 0,7788 e di qui calcola 0,8075 per 0° ; Brühl ⁽³⁾ ottiene quelli di 0,7864 per 20° , e di 0,7802 per 26° ; Young e Fortey ⁽⁴⁾ infine 0,78553 per 20° e 0,78056 per 25° ⁽⁵⁾.

La cagione di tanta diversità di valori risiede probabilmente nella grande igroscopicità del trimetilcarbinolo.

Le determinazioni di densità del trimetilcarbinolo furono fatte entro picnometri speciali già usati da Paternò e Montemartini ⁽⁶⁾, fatti ad U e con un rigonfiamento da una parte. Le due bocche potevano chiudersi a perfetta tenuta con due tappi a vetro smerigliato, e ad essa potevano anche applicarsi

⁽¹⁾ Ann. 162 (1872), pag. 26.

⁽²⁾ Ann. 162 (1872), pag. 229.

⁽³⁾ Ann. 203 (1880), pag. 17.

⁽⁴⁾ Journ. Chem. Soc., 81 (1902), pag. 717.

⁽⁵⁾ Anche Thorpe e Jones (Journ. Chem. Soc., 63 (1893) pag. 279) danno un valore per la densità del trimetilcarbinolo; ma questo era sempre acquoso come essi stessi dicono.

⁽⁶⁾ Gazz. Chim., t. XXIV, p. 2^a, pag. 185-1894.

due canne a rubinetto una delle quali comunicava con la macchina pneumatica, l'altra pescava nel vaso, chiuso, nel quale era contenuto il trimetilcarbinolo distillato (o in seguito la soluzione della quale doveva determinarsi la densità). Il picnometro veniva empito facendovi entro il vuoto e lasciando poi salire il trimetilcarbinolo. In questo modo questo non veniva mai in contatto all'aria atmosferica.

I risultati delle varie esperienze sono dati dalle cifre seguenti:

ϑ	d
24,0	0,78389
29,4	0,77698
39,5	0,76348
49	0,75319
57	0,74231
70	0,7263

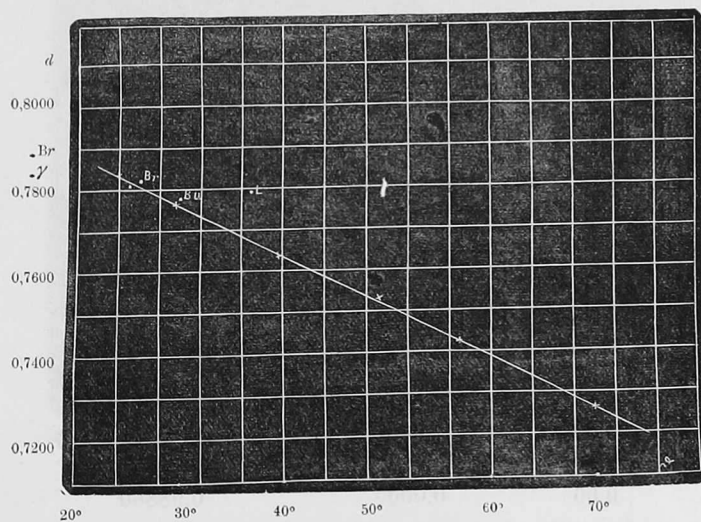


FIG. 2.

Nella fig. 2 è riportata la curva ottenuta prendendo la temperatura come ascissa e la densità come ordinata. Si vede che la curva è sensibilmente una linea retta alla quale si può assegnare l'equazione

$$d = 0,81388 - 0,000\ 1256\ \vartheta$$

dove ϑ rappresenta la temperatura espressa in gradi centigradi.

Nella figura sono anche segnati i valori della densità ottenuta dagli autori sopra accennati.

Densità di soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua.

Nelle seguenti tabelle sono dati i valori delle densità di soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua a varie temperature. La composizione della soluzione è data indicando il % in peso di trimetilcarbinolo che essa contiene, e l'espressione in mol (totale 1).

Temp. °	Trimetilcarbinolo in mol	Densità (acqua a 4° = 1)
	100	1
	92,09	0,7387
	79,39	0,4849
	00,00	0,0000
Temp. 24°,0	100,00	0,0000
	87,8503	0,6596
	71,4454	0,3782
	63,1938	0,2945
	0,0000	0,0000
Temp. 29°,4	100,00	1,0000
	92,08	0,7387
	79,39	0,4849
	0,00	0,0000
Temp. 49°	100,00	1,000
	79,39	0,4849
	0,00	0,0000
Temp. 70°	100,000	1,000
	79,39	0,4849
	0,000	0,0000

Nella figura 3 son segnati i valori trovati prendendo come ordinata la densità e come ascissa la composizione. I valori isotermi sono collegati con una linea.

Dalla figura si vede subito che le isoterme di 70°, 49°, e 29,4° sono rappresentate da linee rette; si ha quindi che per queste temperature la

densità delle soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua è una proprietà additiva. Essa cioè si può esprimere coll'equazione:

$$d = d' x + d'' (1 - x)$$

dove d' e d'' sono rispettivamente le densità del trimetilcarbinolo e dell'acqua alla temperatura considerata, ed x dalla quantità di trimetilcarbinolo (in grammi) fatta il tutto ugual uno.

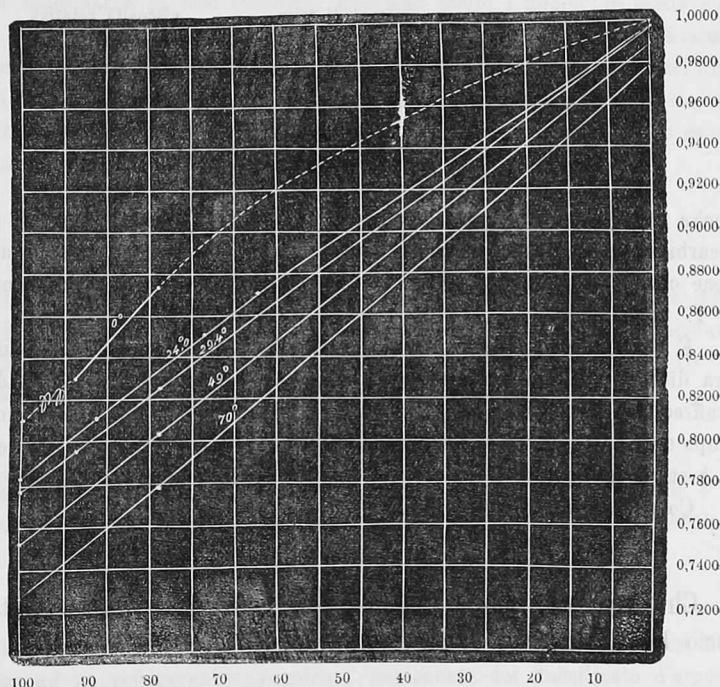


FIG. 3.

L'isoterma a 24°.0 si allontana di pochissimo dalla linea retta; il punto nel quale essa se ne discosta maggiormente sembra essere circa a 67% in peso (o 0.33 in mol); esso corrisponderebbe quindi alla composizione $C_4H_{10}O + 2H_2O$. Nell'isoterma a 0° l'incurvamento è ancor più manifesto.

Se dunque si ha la formazione di un idrato, nella soluzione, questo non sarebbe stabile, almeno secondo le determinazioni di densità che possono essere notevolmente influenzate da altre cause, che a temperature inferiori a 25°. Del resto si vede passando da un'isoterma ad un'altra che questa contrazione avviene solo molto lentamente e con continuità. In complesso poi la contrazione è assai piccola.

Viscosità relativa di soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua.

Infine è stata determinata la viscosità relativa di alcune soluzioni di frimetilcarbinolo ed acqua. Si sono così ottenuti i seguenti valori per la temperatura di 24°, valori calcolati con la formula $\eta = \eta_0 \frac{dt}{d_0 t_0}$ dove η_0 (viscosità dell'acqua a 24°) è stata posta uguale all'unità.

% trim.	mol di trim.	viscosità relativa
100,00	1,000	4,99
87,85	0,660	5,04
71,45	0,378	5,21
63,19	0,294	5,30
0,00	0,000	1,00

Anche qui la viscosità sale lentamente dal valore che essa ha per il trimetilcarbinolo puro, fino ad avere un massimo per una composizione della soluzione che corrisponde a $C_4H_{10}O + 2H_2O$, diminuisce poi rapidamente fino ad 1.

È da notare che essendo il trimetilcarbinolo puro solido alla temperatura di 24°, e non avendo potuto impedire la solidificazione del liquido sottoraffreddato nel passaggio attraverso il viscosimetro, è stato misurato il tempo del passaggio fra le due marche per due temperature vicine (26° e 28°), ed è stato estrapolato il valore del tempo per la temperatura di 24°.

Continueremo questo studio.

Chimica. — *Sopra i fluoruri di essile e di ottile.* Nota del Socio E. PATERNÒ e di R. SPALLINO.

È noto che i fluoruri alcoolici sino a pochi anni addietro erano stati poco e mal studiati; erano stati ottenuti soltanto da Dumas e Peligot il fluoruro di metile, ed il fluoruro di etile da Reinech e da Fremy. In generale questi composti erano preparati o per l'azione dell'acido fluoridrico sugli alcoli o distillando i solfoalcooli con fluoridrato di fluoruro di potassio.

Moissan (1) nelle sue classiche ricerche sul fluoro ne riprese lo studio, in parte coi suoi allievi e specialmente con Meslans, e, per l'azione del fluoruro di argento sui ioduri alcoolici, riuscì ad ottenere allo stato di purezza i fluoruri di metile, di etile, di propile, d'isopropile ed il fluoruro d'isobuttile; e poté stabilire che i fluoruri alcoolici sono dotati di maggiore stabilità e si saponificano più difficilmente degli eteri.

(1) *Le Fluor*, pag. 265.