

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

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 solfoalcoolati 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.

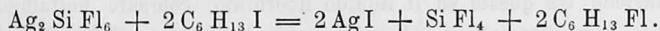
(1) *Le Fluor*, pag. 265.

Un lavoro sugli eteri fluoridrici degno anche di essere citato è quello di S. Joung ⁽¹⁾ il quale non è riuscito ad ottenere puro il fluoruro d'amile, sia dall'alcool amilico con acido fluoridrico sia sommando l'acido fluoridrico con l'amilene, ma in ambedue i casi ha sempre ottenuto un miscuglio del fluoruro con l'amilene e suoi polimeri.

Noi abbiamo perciò creduto non privo d'interesse preparare alcuni fluoruri delle serie più elevate, per vedere se realmente potessero ottenersi isolati ed esaminarne la loro stabilità. Abbiamo scelto i fluoruri di essile e di ottile, ed abbiamo inoltre voluto vedere se fosse possibile invece del fluoruro d'argento adoperare il fluosilicato che è molto più stabile o anche altri fluosilicati o fluoruri meno costosi. Le nostre esperienze non sono complete, ma purtuttavia ci decidiamo a pubblicarle, perchè ne abbiamo già fatto cenno nelle tornate della Società Chimica di Roma ⁽²⁾.

I. Fluoruro di essile.

Siamo partiti dal ioduro d'essile secondario che si ottiene dalla manite. Esso reagisce energicamente col fluosilicato d'argento o di mercurio siano essi allo stato secco siano allo stato di soluzione acquosa al 10 % . La reazione va interpretata con lo schema seguente:



Si mostrano evidenti infatti la formazione del ioduro d'argento giallo e lo svolgimento del fluoruro di silicio; il liquido incolore etereo che distilla è in gran parte costituito da fluoruro d'essile secondario



Il modo di operare è il seguente: in un pallone di circa mezzo litro connesso ad un refrigerante ascendente contenente del fluosilicato d'argento finamente polverato insieme a della silice o del vetro pesto, si fa cadere goccia a goccia del ioduro di essile in quantità calcolata.

Non appena il ioduro alcoolico cade sul fluosilicato si ha una viva reazione accompagnata da sviluppo di calore; immediatamente si forma del ioduro d'argento e si svolge il fluoruro di silicio, mentre lungo le pareti del pallone si vede ricadere un liquido incolore che va raccogliendosi al fondo. In capo a mezz'ora la reazione è quasi finita, è bene sempre però riscaldare in fine e lasciar ricadere un po' il liquido affinchè essa si completi.

Terminata la reazione, il contenuto del pallone viene distillato in corrente di vapore, si raccoglie un liquido incolore, più leggero dell'acqua, di odore lievemente allilico, che raccolto, lavato con carbonato sodico prima e

⁽¹⁾ Journal of the Chemical Society, vol. XXXIX, pag. 489, 1881.

⁽²⁾ R. Soc. Chim., vol. I, pag. 81, 1903 e vol. II, pag. 85, 1904.

poi con acqua: disseccato su cloruro di calcio venne sottoposto a ripetute distillazioni, dalle quali si è riusciti ad avere un prodotto bollente fra 70° e 90°. Allo stesso risultato si perviene se il ioduro d'essile si lascia cadere tutto in una volta sul fluosilicato d'argento in soluzione del 10 % e si agita ripetutamente; si precipita subito del ioduro d'argento e si manifesta l'odore allilico della sostanza eterea, che distillata in corrente di vapore separata e seccata si mostrò identica alla precedente e bollente nei limiti detti dianzi, fra 70° e 90°. La ricerca del fluoro in questo prodotto venne fatta col metodo generale distruggendo cioè la sostanza con acido solforico in presenza di silice; però si è profittato della silice del recipiente in vetro invece di aggiungerla, in modo da permettere di ricercare in poca quantità di sostanza anche delle tracce di fluoro.

A tal uopo si prende una provetta di vetro ben terso ed asciutto con dentro 1-2 cc. di acido solforico e vi si fanno cadere sopra due, tre gocce del liquido in esame in modo però che non si mescoli ma sovrasti all'acido solforico. Indi senza mai agitare, si riscalda il tubo lievemente nella parte inferiore ed alla superficie dell'acido solforico si vedono tosto delle bollicine di gas che fumano all'aria prodotte dal fluoruro di silicio formatosi. Pulito il tubo da saggio e risolto ben terso ed asciutto come prima, sul tratto corrispondente alla superficie dell'acido solforico e più precisamente nella linea di separazione tra questo ed il liquido fluorurato, compare nettamente caratteristica una intaccatura sul vetro evidentemente prodotta dalla silice asportata dal fluore liberatosi per la distruzione della sostanza organica. Questo metodo, se tale può chiamarsi, si è voluto descrivere minutamente perchè serve molto bene alla ricerca qualitativa del fluore anche in piccolissime quantità di sostanza.

Il liquido bollente fra 70° e 90° non è costituito da un prodotto unico, a freddo esso reagisce con acido solforico, decolora energicamente il bromo e il permanganato potassico; indizio che insieme al composto fluorurato si è formato un'altro composto con doppio legame. Si è tentato di separare questo composto non saturo facendolo assorbire dall'acido solforico, ma la reazione assai viva una volta iniziata continua sino alla distruzione anche di tutto il prodotto fluorurato. Difatti mescolati in una provetta alcuni centimetri cubici del liquido con acido solforico, si ebbe una viva reazione per tutta la massa e un grande svolgimento di fluoruro di silicio, così che la provetta rimase fortemente intaccata. Il liquido brunastro buttato in acqua ed agitato lasciò sospesa una sostanza oleosa che separata e distillata passò incolore tra 130° e 136°. Essa ha odore nauseante molto simile all'alcool amilico; ossidata con acido cromatico o semplicemente come trovasi, in soluzione di potassa trattata con iodio e ioduro di potassio dà luogo a iodoformio. Questi caratteri in accordo al punto di ebollizione rivelano che essa è costituita da alcool essilico e che essilene deve essere il prodotto da cui

proviene formatosi accanto al liquido fluorurato. A confermare questo asserto una porzione del prodotto bollente fra 70° e 90° fu messa a ricadere con sodio metallico per asportare il fluore; dopo circa tre ore di riscaldamento a ricadere il liquido distillato passò a circa 70° mostrandosi tutto costituito da essilene.

Nella reazione adunque tra fluosilicato di argento e ioduro d'essile accanto al fluoruro corrispondente formasi anche dell'essilene; i punti di ebollizione di questi composti essendo molto vicini ne riesce difficile la separazione per distillazione frazionata.

Si pensò allora e con successo di asportare dal miscuglio l'essilene profittando della sua facile reazione con bromo e conseguente formazione di bibromoessano, che per avere un punto di ebollizione piuttosto elevato (198°) ci avrebbe permessa la separazione del composto fluorurato a punto d'ebollizione più basso.

Fu presa allora una certa quantità del prodotto primitivo e trattata con bromo a freddo fino a tanto che questo non venne più scolorato, indi fu distillato in corrente di vapore, raccolto, seccato su cloruro di calcio e infine distillato frazionatamente. Si ottenne con ciò una certa quantità bollente fra 80° e 90° ed una seconda più piccola a 198° sino a 200°. Questo secondo prodotto che non contiene fluore è proprio bibromoessano, proveniente dalla reazione tra bromo ed essilene come si vede dalle analisi seguenti.

Combustione:

Gr. 0,3676 di sostanza diedero gr. 0,4033 di CO₂.
" " " " gr. 0,1585 di H₂O.

	Trovato	Calcolato
C %	29,9	29,5
H	4,7	4,9

Determinazione di bromo col metodo della calce:

Gr. 0,3510 diedero gr. 0,5420 di Ag Br, per cui si calcola:

Bromo % trovato 65,69 Calcolato 65,57

La prima porzione ottenuta bollente fra 80° e 90° venne ulteriormente rettificata sino ad aversi un prodotto che bolle costantemente fra 82° e 86° formato da un liquido leggero grato all'odore, che si solidifica nell'aria liquida e fonde allora a — 104°.

Le analisi di questo fluoruro tentate in canne di vetro chiuse o aperte con cromato di piombo diedero sempre risultati non attendibili: le determinazioni di idrogeno corrispondevano al calcolato, ma la percentuale di carbonio saliva sino al 10 % in più del calcolato. Evidentemente nella combustione del prodotto non tutto il fluore veniva trattenuto dal cromato di

piombo e sotto forma di fluoruro di silicio andava a fissarsi nelle bolle a potassa di Liebig aumentandone il peso.

Bisognò dunque eliminare il vetro e noi abbiamo fatte le combustioni impiegando secondo il metodo di Moissan una canna di rame lunga 95 cc. con dentro un miscuglio di 2 parti di [ossido di rame e una parte di ossido di piombo. L'estremità di essa portano aderenti avvolti dei serpentine in piombo dove l'acqua circolando mantiene fredde le parti in cui sono adattati i tappi di sughero col relativo tubo in vetro per il passaggio dei gas. La canna venne prima montata, ossidata e fatta raffreddare, poscia vi si è introdotta la sostanza pesata in bolla di vetro e si è fatta la combustione come d'ordinario.

1 ^a .	— Gr. 0,2111 di sostanza	diedero	Gr. 0,5272 di CO ₂
"	"	"	" 0,2400 di H ₂ O
2 ^a .	— Gr. 0,2365	"	Gr. 0,5956 di CO ₂
"	"	"	" 0,2798 di H ₂ O
3 ^a .	— Gr. 0,3530	"	Gr. 0,8887 di CO ₂
"	"	"	" 0,3913 di H ₂ O

	I.	II.	III.	Media trovata
C % —	68.54	68.68	68.66	68.62
H % —	12.63	13.14	12.31	12.69
	Calcolato in C ₆ H ₁₃ Fl		C % — 69.23	
			H % — 12.50	

Questi risultati si accordano bene per il fluoruro d'essile CH₃·(CH₂)₄·CHFl·CH₃; i tentativi fatti per determinare direttamente il fluore sono riusciti infruttuosi sia col metodo della calce che con quello di Penfield. Ad ogni modo concludendo per preparare il fluoruro di essile secondario si fa reagire il ioduro corrispondente sul fluosilicato di argento o di mercurio che fa lo stesso. Il prodotto oleoso grezzo si tratta con bromo, si rettifica e si raccoglie la porzione bollente a 82°-86°.

Ne fu determinata la densità di vapore col metodo di Meyer impiegando l'acqua come liquido per riscaldare.

1°. Gr. 0.0878 di sostanza hanno dato:

cc. 20.8 di aria a 24° e 757 mm.

Densità calcolata = 53.4

2°. Gr. 0.0950 di sostanza hanno dato:

cc. 24.5 di aria a 23° e 756 mm.

Densità calcolata = 50

Media trovata = 51.7

Questa densità conduce al peso molecolare 103.4 essendo il calcolato 104. Il suo peso specifico a 0° è = 0,819, l'indice di rifrazione per la linea del sodio è = 1.3683 alla temperatura di 26°.2.

Anche nel fluoruro d'essile, come nella benzina sembra che la sostituzione di un atomo d'idrogeno col fluoro abbassi l'indice di rifrazione, mentre i corpi alogeni lo innalzano, quantunque per l'essano non si posseggano dati sicuri.

II. — Fluoruro d'ottile.

Se il fluosilicato d'argento si mette a contatto del joduro d'ottile normale nel modo istesso che noi abbiamo descritto per la preparazione del fluoruro d'essile si ha una viva reazione accompagnata da sviluppo di calore e da evidente formazione di ioduro d'argento e fluoruro di silicio. Il fluosilicato dunque reagisce sul ioduro alcolico e dà luogo alla formazione del corrispondente fluoruro d'ottile. Difatti distillando a vapor d'acqua il contenuto del pallone si ottenne un liquido di marcato odore di funghi che alla prova con acido solforico in tubo da saggio mostrò di contenere del fluoro.

La quantità di fluoruro che si ottiene però in questa reazione è abbastanza piccola rispetto al ioduro impiegato.

Risultati migliori si ottengono impiegando il fluoruro di argento secco.

In un palloncino a distillazione attaccato ad un secondo con dentro del fluoruro d'argento mescolato del vetro pesto abbiamo fatto colare il ioduro d'ottile da un imbuto a rubinetto. La reazione troppo viva dapprima ha bisogno di essere moderata col raffreddamento ma infine poi è bene riscaldare e non appena terminata, distillando si ottiene il liquido incolore fluorurato anzidetto dall'odor di funghi che seccato convenientemente e rettificato bolle tra 130°-134°.

Le combustioni di esso fatte in canna di rame hanno dati i seguenti risultati:

1°.	—	Gr. 0.2498	di sostanza	diedero	Gr. 0.6669	di CO ₂	
		"	"	"	"	0.2872	di H ₂ O
2°.	—	Gr. 0.3187	"	"	"	0.8496	di CO ₂
		"	"	"	"	0.3700	di H ₂ O

	I.	II.	Media trovata
C %	72.77	72.70	72.73
H %	12.77	12.89	12.83

Questi concordano per la formola C₈H₁₅Fl che ha una percentuale 72.72 di carbonio e 12.88 di idrogeno.

Parimenti in una determinazione della densità di vapore col metodo di Meyer Gr. 0.1743 di sostanza ci spostarono cc. 31.30 di aria alla temperatura di 10°.2 e 763 mm per cui si calcola una densità eguale a 65.12

e un peso molecolare 130.24 concordemente al peso molecolare teorico = 132.

Il suo peso specifico a 0° è 0.798.

In questo caso non si forma ottilene.

Risulta da queste esperienze che possono ottenersi senza difficoltà anche i fluoruri degli alcoli superiori, e che fra essi sono assai più stabili quelli degli alcoli primari; nel caso degli alcoli secondari i fluoruri eliminano facilmente acido fluoridrico per dar luogo alla formazione dell'idrocarburo etilenico, come ha osservato Joung nel caso del ioduro d'isoamile e noi in quello del ioduro d'essile secondario. È anche degno di nota il fatto che il nostro fluoruro d'essile per l'azione del sodio non fornisce diessile, ma perde acido fluoridrico per dare essilene, come è pure notevole la facilità con la quale l'acido solforico, anche a freddo, sposta per così dire l'acido fluoridrico dal fluoruro di essile.

Matematica. — *Sui gruppi di movimenti.* Nota del dott. SIRO MEDICI, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

In una Memoria che è in corso di stampa, negli Annali della R. Scuola Normale Superiore di Pisa, sui gruppi di rotazioni, cioè sui sottogruppi del gruppo $x_i \frac{\partial f}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial f}{\partial x_i}$ ($i, k = 1, \dots, n$; $i \neq k$), sono riuscito a determinare tutti i tipi possibili di quei gruppi: voglio ora dare qui, dei risultati ottenuti alcune applicazioni alla teoria dei gruppi di movimenti.

1. Considerato un S_n di elemento lineare

$$(1) \quad ds^2 = \sum_{ik}^{1\dots n} a_{ik} dx_i dx_k,$$

perchè esso ammetta la trasformazione infinitesima

$$(2) \quad X = \sum_k^{1\dots n} \xi_k \frac{\partial f}{\partial x_k},$$

dove le ξ son funzioni finite e continue delle x_1, \dots, x_n , che hanno derivate prime e seconde, in tutto il campo in cui si considerano, occorre e basta sien verificate l'equazioni di Killing

$$(3) \quad \sum_r^{1\dots n} \left(\xi_r \frac{\partial a_{ik}}{\partial x_r} + a_{ir} \frac{\partial \xi_r}{\partial x_k} + a_{kr} \frac{\partial \xi_r}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (i, k = 1, \dots, n).$$

Queste sono le equazioni di definizione del gruppo di movimenti ammesso dall' S_n :