

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

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 5 settembre 1909.

Chimica-fisica. — *Trasporto elettrico e scomposizione elettrolitica del cloroformio* ⁽¹⁾. Nota del Corrispondente F. BOTTAZZI.

Si sa ⁽²⁾ già che l'olio di trementina, il solfuro di carbonio, ecc. sospesi in acqua migrano verso l'elettrodo positivo. Nella stessa direzione dovrebbe migrare il cloroformio sospeso in acqua, conforme alla regola di Cohen ⁽³⁾, avendo esso una costante di dielettricità pari a circa 5 (a 18° C), mentre quella dell'acqua è = 80 circa ⁽⁴⁾. Il cloroformio, che ha una costante di dielettricità = 5,02 dovrebbe dimostrarsi positivo rispetto allo zolfo, la cui costante di dielettricità è = 2-4; invece negli esperimenti di Cohen si dimostrò, unica eccezione alla sua legge, negativo (Winkelmann's Handb., IV, 967, 1903).

Dell'iodoformio Hardy ⁽⁵⁾ dice che, sottoposto in acqua all'azione d'un campo elettrico fortissimo (500 volta per centimetro), si sposta e subisce decomposizione.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ Winkelmann's Handb. d. Physik, (2° Aufl.), IV, 2: Elektrizit. u. Magnet., I, 949, 1905.

⁽³⁾ Wied. Ann., LXIV, 217, 1898.

⁽⁴⁾ Ved. Winkelmann's Handb. (2° Aufl.), IV, 1: Elektr. und Magn. I, 118 e segg., 1903. — Vedi anche: A. Müller, Allgem. Chemie der Kolloide. Leipzig, 1907, pag. 41.

⁽⁵⁾ Hardy and Willcock, Proc. Roy. Soc., LXXII, 200, 1903. Cit. in Hardy, Journ. of Physiology, XXXIII, 257, 1905-6.

È noto che una quantità di sostanze anorganiche e organiche possono subire il processo di scomposizione (ossidazione all'anodo, riduzione al catodo, ecc.) elettrolitica, questa essendo più o meno intensa a seconda delle condizioni in cui si fa l'esperimento ⁽¹⁾, e che avviene anche un'ossidazione elettrolitica immediata di molecole non ionizzate ⁽²⁾. La letteratura completa sulle ossidazioni e riduzioni elettrolitiche di sostanze organiche trovasi nelle monografie di K. Elbs ⁽³⁾, di W. Löb ⁽⁴⁾ e di F. B. Ahrens ⁽⁵⁾.

Per quanto riguarda il cloroformio, Förster ⁽⁶⁾ accenna al fatto che nell'elettrolisi di una soluzione di cloruro, alla quale siasi aggiunto dell'alcool o dell'acetone, si forma cloroformio, sebbene in piccolissima quantità; ma non parla di scomposizione elettrolitica del cloroformio. Nè altrove ho potuto trovare accenno a una tale scomposizione.

Ora io ho ripetutamente osservato che il cloroformio subisce una scomposizione elettrolitica in corrispondenza dell'anodo, con formazione di acido cloridrico.

Ecco com'erano fatti gli esperimenti:

Adoperavo la disposizione rappresentata nella fig. 2 della Nota pubblicata in questi Rendiconti (vol. VVIII, sez. 5^a, 1° sem., fasc. 10^a, 16 maggio 1909, pag. 487) per ricerche di trasporto elettrico, e una corrente di 110 volta. Facevo un'emulsione di cloroformio (già sbattuto e lavato con acqua distillata parecchie volte), e la introducevo o in tutti e tre i recipienti, o solo nel recipiente II, mettendo in questo caso nei due recipienti estremi I e III, in cui pescano gli elettrodi di platino, acqua distillata.

Fatta passare la corrente per 24, 48 o più ore, prima esploravo la reazione dei tre liquidi, e poi cercavo di mettere in evidenza la presenza dei Cl⁻ acidificando leggermente i liquidi con HNO₃, e trattandoli con soluzione di AgNO₃.

In tutti i casi ho osservato reazione acida più o meno forte del liquido in cui era immerso l'elettrodo positivo, e reazione del cloro col nitrato d'argento in questo stesso liquido. Gli altri due liquidi o non presentavano questa reazione o solo in grado minimo e trascurabile. È superfluo aggiungere che l'emulsione originale di cloroformio non aveva reazione acida nè diveniva nemmeno minimamente opalescente quando era saggiata, dopo acidificazione, con nitrato di argento.

⁽¹⁾ Ved. Fr. Foerster. Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig, 1905. Kap. 15. S. 444-494.

⁽²⁾ L. c., pag. 491.

⁽³⁾ K. Elbs. Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. Halle, 1902.

⁽⁴⁾ W. Loeb, Die Elektrochemie der organischen Verbindungen, 3^e Aufl. Halle, 1905.

⁽⁵⁾ F. B. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, 2^e Aufl. Stuttgart, 1903.

⁽⁶⁾ Loc. cit., pag. 443.

Generalmente la quantità di clorioni formati era maggiore quando l'emulsione era messa in tutti e tre i vasi, vale a dire quando sin dal principio il cloroformio veniva a contatto dell'elettrodo metallico.

Ma siccome la scomposizione del cloroformio avviene anche quando l'emulsione di esso viene messa nel vaso di mezzo, bisogna ammettere che il cloroformio migri verso il vaso I, presenta cioè trasporto anodico.

Il fatto da me osservato, cioè *la migrazione anodica del cloroformio sottoposto* (allo stato in parte di soluzione e in parte di emulsione) *all'azione di un forte campo elettrico, e la scomposizione elettrolitica di esso all'anodo con formazione di acido cloridrico*, m'interessa oltre che per sè stesso, anche perchè ne viene di conseguenza che, quando si usa il cloroformio per impedire la putrefazione di liquidi organici tenuti a dializzare per molto tempo, siccome il cloroformio è fortemente assorbito ⁽¹⁾ dalle proteine e da altri colloidi, è necessario scacciarlo interamente da questi liquidi mediante il vuoto, prima di servirsene in ricerche di trasporto elettrico.

Meccanica. — *Sulle equazioni generali della dinamica.* Nota del prof. P. BURGATTI, presentata dal Socio V. CERRUTI.

In questa Nota si cercano le equazioni generali del moto d'un sistema qualunque olonomo o non-olonomo, sotto una forma tale da contenere, come caso particolare, le ordinarie equazioni di Lagrange e di Hamilton. Il problema non è nuovo; fu trattato già da varî autori: principalmente da Boltzmann ⁽²⁾ e da Hamel ⁽³⁾. Ma il metodo qui seguito, prendendo le mosse da una nuova enunciazione del problema, è più diretto dei precedenti, e presenta taluni vantaggi; non ultimo quello di eliminare ogni considerazione non strettamente connessa alla questione e ogni artificio che nasconda la vera essenza analitica delle trasformazioni che si operano.

Per abbreviare i calcoli, cominciamo a considerare un sistema olonomo con vincoli indipendenti dal tempo; si vedrà poi quali sono le modificazioni da farsi nel caso più generale. Se

$$(1) \quad L_1 = 0, L_2 = 0, \dots, L_k = 0.$$

sono le equazioni dei vincoli, le equazioni del moto, quali risultano dalla di-

⁽¹⁾ B. Moore and H. E. Roaf. *Proceed. of the Roy. Soc.*, vol. 73, pag. 382, 1904; B. vol. 77, p. 86, 1905; Thomson Yates and Johnston Laboratories Report., vol. VI, parte 1^a, pag. 151, 1905.

⁽²⁾ Wiener Ak. *Sitzungsberichte*, 1902. V. anche Wittaker, *Analytical Dynamics*, § 30.

⁽³⁾ *Die Lagrange-Eulerschen Gleichungen der Mechanik*. Zeitschrift f. Math. u. Phys. B. 50, 1904. In questa Memoria trovasi un'ampia bibliografia. Vedi anche Appell, *Les mouvements de roulement*. Scientia.