

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

nel cuore dell'inverno il ramo che aveva assorbito il saccarosio, o nel caso dei lupini, che, con l'assorbimento del glucosio, e in una esperienza anche del saccarosio, si salvano più o meno completamente dall'appassimento e dal marciume provocati da sfavorevoli condizioni di ambiente. È adunque evidente che un nuovo campo di ricerca può dischiudersi con questo metodo, mediante il quale è facile di provocare il diretto assorbimento e la successiva diffusione di sostanze, all'infuori del sistema radicale, e senza danneggiare la pianta. Se ne possono quindi trarre dei vantaggi dal punto di vista della sperimentazione di laboratorio, assai meglio che non con i metodi finora usati; e potrebbero anche, in taluni casi, aversene applicazioni pratiche, sulle quali tuttavia non devono farsi apprezzamenti aprioristici, essendo necessario di procedere in questo campo con la maggiore prudenza e sempre con il sussidio delle esperienze.

Tuttavia, una cosa sembrami dimostrata: la possibilità di affrontare con il metodo descritto lo studio di importanti problemi nel campo della biologia vegetale.

Chimica. — *Sugli equilibrii dell'idrogenazione* (1). Nota di M. PADOA e di B. FORESTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Le numerose applicazioni del teorema di Nernst alla previsione delle costanti d'equilibrio per casi non ancora esplorati sperimentalmente mediante i soli dati termici (3), ci hanno fatto pensare che tali principi si potessero applicare nei casi di equilibrio gassoso in presenza di catalizzatori, e in modo speciale pel caso in cui due sostanze capaci di idrogenarsi si trovino in presenza di un difetto d'idrogeno (4).

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Bologna.

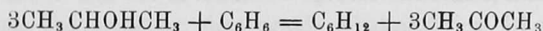
(2) Pervenuta all'Accademia il 1° agosto 1914.

(3) Vedi la numerosa raccolta di Pollitzer, *Berechnung chemischer Affinitäten* ecc., an. 1912.

(4) Anni or sono, uno di noi con U. Fabris (questi Rendiconti, 1908, I, 3; II, 124) si è occupato dei processi invertibili derivanti dalla tensione di scomposizione di un corpo idrogenato in presenza di un catalizzatore, come ad esempio l'equilibrio $C_{10}H_8 + 2H_2 = C_{10}H_{12}$, ricercandone sperimentalmente le condizioni. Dello stesso argomento si sono occupati segnatamente Ipatiew (vedi, ad es., *Berichte*, XL, 1270) e Zelinsky (*Berichte*, XLIV, 3121).

Assai recentemente siamo venuti a conoscenza di uno studio di U. Grassi, pubblicato sul Nuovo Cimento (LIX, I, pag. 85; II, pag. 164): questo autore determinò con precisione le condizioni dell'equilibrio $CH_3 \cdot CHOHCH_3 = CH_2 \cdot COCH_3 + H_2$, e nella seconda Nota risale dalla costante determinata sperimentalmente, mediante il teorema di Nernst, al calore sviluppato nella reazione precedente ed in altre consimili. La teoria riceve da questi risultati una buona conferma.

1. In altri termini, abbiamo pensato alla possibilità di realizzare equilibri del tipo



in presenza di opportuni catalizzatori ⁽¹⁾. Ciò si rendeva verosimile, perchè, secondo i dati di Sabatier e Senderens ⁽²⁾, il benzolo si idrogena facilmente a 170-200°, e l'alcool isopropilico comincia a sdoppiarsi a 150°, e a 200° la reazione è rapida. Era ancora da pensare che il detto equilibrio fosse spostato da sinistra verso destra a temperature intorno ai 190°. Infatti, da una esperienza preliminare, eseguita facendo passare un miscuglio di 3 mol. $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ e 1 mol. di C_6H_6 sul nichel ridotto alla temperatura di 190°, rilevammo la formazione di una discreta quantità di acetone. Ciò posto, siamo passati ad esperienze più precise, che descriveremo dopo avere esposti i risultati delle previsioni teoriche in base al teorema di Nernst.

Nell'equilibrio considerato, la costante K può essere calcolata in via di approssimazione mediante la formula proposta dal Nernst ⁽³⁾,

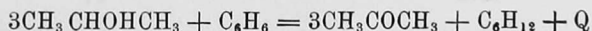
$$\log K = \frac{Q_0}{4,571T} + 1,75 \log T \Sigma \nu + \Sigma \nu C,$$

dove Q_0 è l'effetto termico a pressione costante alla temperatura ordinaria, T la temperatura alla quale si stabilisce l'equilibrio, $\Sigma \nu$ la somma algebrica dei numeri di molecole che partecipano alla reazione (nel nostro caso $\Sigma \nu = 0$) e $\Sigma \nu C$ la somma algebrica delle « costanti chimiche » del Nernst.

Il calcolo dell'effetto termico Q_0 si può fare, grazie alle sistematiche ricerche principalmente del Thomsen e del Berthelot. I dati presi in considerazione si riferiscono, per tutti i corpi, allo stato gassoso; l'effetto termico si calcola facendo la differenza delle somme dei calori di combustione a press. costante riferentesi al primo e secondo membro dell'equazione.

Calore di combustione dell'alcool isopropilico . . .	493,3	kg. calc.
" " del benzolo ⁽⁴⁾	786,6	" "
" " " cicloesano ⁽⁵⁾	949,7	" "
" " " acetone	437,3	" "

Scrivendo



⁽¹⁾ La questione se il catalizzatore possa influire sulla posizione d'equilibrio, benchè sia stata discussa anche recentemente, deve considerarsi risolta nel senso negativo, se si pon mente alla contraddizione al secondo principio, cui condurrebbe l'ipotesi contraria.

⁽²⁾ *Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation* ecc. (1905).

⁽³⁾ Göttingen, Nachrichten (1906).

⁽⁴⁾ Media di due misure.

⁽⁵⁾ Calcolato dal calore di combustione allo stato liquido (media) 942,7 e dal calore di vaporizzazione $\lambda = 7$: totale 949,7.

ne risulta

$$Q = 3.493,3 + 786,6 - (949,7 + 3.437,3) = 4,9 .$$

In quanto alle « costanti chimiche » C, esse si possono ottenere approssimativamente, secondo Nernst (loc. cit.), dalle costanti di Trouton per mezzo dell'espressione

$$C = 0,14 \frac{\lambda}{T_0} ,$$

dove λ è il calore molecolare di vaporizzazione, e T_0 la temperatura alla quale questo viene misurato. Per le nostre sostanze, i dati numerici, dedotti dalle tabelle di Landolt e dai lavori di Luginin (¹), si trovano raccolte nello specchio seguente:

	cost. di Trouton $\left(\frac{\lambda}{T_0}\right)$	C
alcool isopropilico	26,5	3,71
benzolo	20,7	2,9
cicloesano	20,4	2,85
acetone	22,05	3,08

Ne risulta

$$\begin{aligned} \Sigma \nu C &= 3,3,71 + 2,90 - (2,85 + 3,3,08) \\ &= 1,94 ; \end{aligned}$$

e, finalmente,

$$\log K = - \frac{4900}{4,571 T} + 1,94 .$$

Poichè le nostre esperienze furono fatte a 185°, abbiamo $T = 458$, e

$$\begin{aligned} \log K &= - 2,345 + 1,94 \\ &= - 0,405 , \end{aligned}$$

da cui

$$K = 0,394 ;$$

e poichè è

$$K = \frac{p_{alc. isopr.}^3 \cdot p_{C_6H_6}}{p_{acet.}^3 \cdot p_{C_6H_6}}$$

devono essere prevalenti i valori delle pressioni parziali dell'acetone e del cicloesano: cioè la reazione sopra detta, come si era previsto dai dati del Sabatier, doveva precedere prevalentemente da sinistra a destra.

Ciò posto, passiamo a dar conto delle nostre esperienze.

Il dispositivo adottato era il seguente: Si pesava la miscela di alcool isopropilico e benzolo, nei rapporti molecolari di 3 a 1, in palline di vetro.

(¹) Annales de Chimie e de Physique, 26 (VII serie), pag. 228.

sottile; queste palline venivano introdotte con cautela in un pallone di vetro robusto, di volume tale che la miscela evaporata esercitasse, alla temperatura dell'esperienza, una pressione circa uguale all'atmosferica. Di più, nel pallone si introduceva in una provetta dell'amianto ricoperto di nichel ridotto (¹). In seguito il pallone veniva riempito di azoto, affilato e portato ad un vuoto di circa 1 mm., e finalmente chiuso alla lampada. Il riscaldamento si faceva a mezzo di un bagno di paraffina, e la temperatura veniva regolata con un termostato. In una prima esperienza con gr. 2,6726 di miscela, nella quale il riscaldamento fu prolungato per 67 ore, all'apertura del pallone verificammo l'esistenza di una depressione, ciò che stava a confermarci l'assenza di reazioni secondarie con sviluppo gassoso. Del liquido trovantesi al fondo, e che aveva un forte odore d'acetone, una parte (gr. 1,5) venne sciolta in un determinato volume d'acqua (150 cc.), e su questa soluzione si procedette per l'analisi.

Evidentemente era sufficiente di conoscere la quantità d'acetone formatasi: ma il dosamento dell'acetone, specie in presenza d'alcool isopropilico, non lascia àdito a scegliere tra vari metodi. Dopo molti tentativi su miscele di composizione nota, abbiamo risolto di determinare l'acetone allo stato di *p*-nitrofenilidrazione (²). Si noti che gli errori dovuti in parte alla solubilità del *p*-nitrofenilidrazione, possono arrivare anche al 2 % in meno. I risultati ottenuti nella prima esperienza sono i seguenti:

Analisi	Percento di acetone trovato
I	37,7
II	36,6
III	37,1

In una seconda esperienza su grammi 5,9292 di miscela, si prolungò il riscaldamento alla stessa temperatura per 140 ore.

Analisi	Percento di acetone trovato
I	37,5
II	37,3
III	37,2
IV	37,8

Se si considera che la percentuale dell'acetone, nel caso che la reazione andasse completamente, sarebbe del 67,4, si vede che l'equilibrio è realizzato quando la reazione sia andata all'incirca per 2/3 da sinistra verso destra: ciò che si ottiene anche con un riscaldamento poco prolungato. Nel caso

(¹) Si prepara tale materiale imbevendo l'amianto con una soluzione satura di nitrato di nichel, seccando, calcinando e riducendo con idrogeno a 300°. In questo modo, con un piccolo peso di nichel, si ottiene una notevole superficie attiva.

(²) Dakin, Journal of Biol. Chem. 4, 235 (1908).

che fosse andata per metà, sarebbe $K = 1$; nel nostro caso le pressioni parziali sono proporzionali ai numeri:

$$p_{C_6H_6} = 0,41 \quad p_{alc. isopr.} = 1,23 \quad p_{C_6H_{12}} = 0,59 \quad p_{acet.} = 1,77,$$

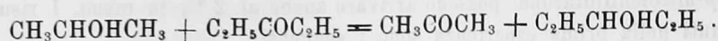
da cui

$$K = \frac{0,41 \cdot (1,23)^3}{0,59 \cdot (1,76)^3} = 0,23.$$

In questo calcolo, per le ragioni dette, abbiamo portato da 37,5 (media) a 40 la percentuale trovata. Tenendo conto dei pesi trovati senza introdurre correzioni, si trova $K = 0,6$ circa. Assumendo, ad esempio, come calore di combustione del cicloesano cal. 952,1 ⁽¹⁾ in luogo di cal. 949,7, e lasciando inalterati gli altri, si troverebbe $\log K = 0,75$ e $K = 0,7$ in luogo di $K = 0,394$.

E notisi che la differenza dei due calori di combustione del cicloesano non esce dai limiti tollerati usualmente per gli errori dovuti ai mezzi sperimentali dei quali si dispone per le misure termiche.

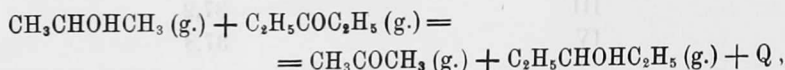
2. Un altro equilibrio, del genere pure da noi preso in esame, è il seguente:



Questo sistema, date le analogie costitutive dei componenti i due membri, doveva presupporci come costituito da due reazioni di tonalità termica pressochè uguale; e difatti i nostri calcoli ce ne hanno dato conferma:

Calore di combustione dell'alcool isopropilico	493,3
" " " dietilchetone	739,9 (1.) + (7,8) = 747,7
" " " acetone	437,3
" " " dietilcarbinolo ⁽²⁾	795 (1.) + (9,2) = 804,2

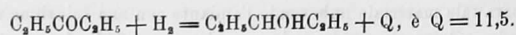
Nella



risulta $Q = -0,5$.

⁽¹⁾ È uno dei dati sperimentali più alti.

⁽²⁾ Calcolato per mezzo dell'equazione termochimica proposta da P. Lemoult (Journal de Chim. Phys. II [1904], pag. 214). Secondo Grassi (loc. cit.), nella equazione



Ne segue, per il calore di combustione del dietilcarbinolo, il valore di cal. 804,4, assai vicino a quello precedentemente calcolato.

Per le « costanti » abbiamo i valori seguenti:

	Cost. di Trouton $\left(\frac{\lambda}{T_0}\right)$	C
alcool isopropilico	26,5	3,71
dietilchetone	20,9	2,92
acetone	22,05	3,08
dietilcarbinolo	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 23,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,48 \text{ (}^1\text{)} \\ 3,30 \text{ (}^2\text{)} \end{array} \right.$

Si ha, allora,

$$C = 3,71 + 2,92 - (3,08 + 3,48) = 0,07 \text{ (1° valore)}$$

ed anche

$$C = 3,71 + 2,92 - (3,08 + 3,30) = 0,25 \text{ (2° valore) .}$$

Ponendo $\sum C = 0,25$ e $Q = 0,7$ (3), si ha, per $T = 433$ (4),

$$\log K = \frac{700}{4,571 T} + 0,25,$$

da cui

$$\log K = 0,6 \text{ e } K = 4.$$

Se invece si pone $Q = -0,5$, e $\sum C = 0,07$, si ha, sempre per $T = 433$,

$$\log K = \frac{500}{4,571 T} + 0,07,$$

da cui

$$\log K = 0,332 \text{ e } K_1 = 2,15 \text{ (}^5\text{)}.$$

Secondo i dati termici di cui disponiamo, il valore della costante può dunque essere compreso fra 2.15 e 4.

Ne segue che la reazione andrà soltanto in parte, prevalendo i componenti del primo membro.

(1) Calcolato in base alla variazione della costante fra acetone e alcool isopropilico.

(2) Dal calore di vaporizzazione $\lambda = 9,2$, pure calcolato.

(3) Come si ha prendendo il calore di combustione del dietilchetone cal. = 804,4.

(4) Nelle nostre esperienze, per ragioni analoghe a quelle dette nel caso precedente, scegliamo la temperatura di 160°.

(5) Facendo lo stesso ragionamento di Boudouard e di Hahn a proposito dell'equilibrio $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (vedi Nernst, Theor. Chem., VII ed., pp. 715-716), si può calcolare questa costante dalle costanti di dissociazione dell'alcool isopropilico e del dietilcarbinolo trovate dal Grassi (loc. cit.). Ne segue per $t = 137^\circ$, $K = 2,6$. La costante K_1 , per la stessa temperatura, e calcolata coi nostri dati termici, risulta identica.

Le nostre esperienze ci hanno dato sufficiente conferma di questo risultato teorico. Ma prima di esporre questi risultati, vogliamo far rilevare le difficoltà analitiche di questo caso: si trattava infatti di dosare miscele costituite da corpi analoghi; sarebbe bastato di conoscere la quantità di uno solo dei 4 corpi e sperammo di ottenere questo dato trasformando i due chetoni in *p*-nitrofenilidrazoni. Il peso complessivo di questi (dato il peso della miscela iniziale) avrebbe potuto darci il rapporto esistente fra i due chetoni. Ma, per le piccole diversità dei pesi molecolari, gli errori di esperienza avevano una grandezza paragonabile a quella delle differenze dovute alle variazioni del rapporto dei due chetoni. Pensammo allora di ricorrere ai punti di fusione: e determinammo queste costanti per varie miscele dei due *p*-nitrofenilidrazoni.

Miscela (per cento in peso)		P. F.
Dietilchetone	Acetone	
100	0	139°
90	10	133
85	15	130
75	25	124
68	32	120
60	40	115
56	44	112
52	48	116
42	58	126
25	74	136
0	100	149

Potemmo così tracciare un diagramma in cui è manifesta l'esistenza di un eutectico; le pesate, per quanto imperfette, potevano indicarci da qual parte del punto eutectico si trovasse il p. f. del miscuglio.

La prima esperienza venne eseguita col dispositivo già descritto e con gr. 2,5814 di miscela equimolecolare di alcool isopropilico e dietilchetone⁽¹⁾. Il catalizzatore, questa volta, era il rame (in luogo del nichel, per evitare reazioni secondarie: vedi Sabatier e Senderens, op. cit.); il riscaldamento venne prolungato per 120 ore a 155-160°; all'apertura del pallone, riscontrammo forte odore di acetone, segno che la reazione era andata almeno in parte. Della miscela estratta, gr. 1,2016 vennero portati a 250 cc.; il p. f. del miscuglio dei due nitrofenilidrazoni era di 122-124°, e tale si mantenne anche dopo una cristallizzazione dall'alcool.

Le pesate indicavano la prevalenza del dietilchetone, per cui, secondo l'anzidetto p. f., la miscela doveva contenere circa il 27% in peso d'acetone:

(¹) Questi prodotti, provenienti dalla casa Kahlbaum, vennero accuratamente distillati.

e da ciò si calcola che i rapporti molecolari fra acetone e dietilchetone erano all'incirca di 35 a 65 su 100 molecole.

La seconda esperienza venne eseguita su gr. 2,6052, con un riscaldamento prolungato 180 ore; ottenemmo una miscela di nitrofenilidrazoni che fondeva a 120-122°: l'analisi ponderale indicava sempre una prevalenza del dietilchetone. Ne ricaviamo allora una composizione corrispondente a circa il 30% di acetone, da cui un rapporto molecolare di circa 38 a 62. Da questo andamento non crediamo che, prolungando ancora il riscaldamento, la reazione possa procedere ancora.

I valori della costante d'equilibrio che si calcolano dai risultati delle due precedenti esperienze, sono:

$$K = 3,45 \quad K_1 = 2,67,$$

valori che sono compresi fra quelli calcolati in precedenza.

Con tutto questo, noi non abbiamo potuto raggiungere una grande precisione sperimentalmente, per varie ragioni, di cui alcune abbiamo menzionate: tuttavia crediamo che dalle nostre esperienze risulti confermata la possibilità di applicare il teorema di Nernst a questa nuova specie di equilibri. Di più facciamo notare che i dati termochimici ai quali si può risalire da questi risultati, sono probabilmente più precisi di quelli che si possono ottenere direttamente coi metodi dei quali si dispone oggi.

Nelle esperienze occorse per la presente ricerca, ci ha validamente aiutati il laureando sig. Gaetano Bortolotti.

E. M.
