

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

fossili ho notato: Pteropodi, *Vaginella*, *Cuvieria*: Foraminiferi abbondanti, specialmente le forme dei generi *Globigerina*, *Orbulina*, vi sono rappresentanti dei generi *Nonionina*, *Miliolina*, *Truncatulina*.

« Anche nella valle del fosso Empiglione si osservano piccole zolle della stessa argilla; ma sempre poco elevate, come in quel di Cerneto Laziale e Sambuci.

« Nell'attiguo bacino del Sacco i giacimenti di argilla pliocenica toccano considerevoli altitudini.

« Le argille in parola riposano alcune volte sopra il calcare riferito al Cretaceo, altra sopra l'arenaria miocenica od oligocenica; frequentemente sopra il limite dell'una e dell'altra formazione.

« La relazione degli strati è sempre discordante.

« Sopra le argille generalmente si adagia lo strato di *humus*, solamente presso Subiaco, non parlando ora che dell'alta valle dell'Aniene, pare che sopra ad esse si distenda una formazione ancora pliocenica, ma di mare meno profondo, ciò che accennerebbe ad uno spostamento negativo della regione durante il periodo pliocenico ».

« Dopo quanto ho esposto, credo che non riuscirebbero infruttuose le ricerche intorno al Pliocene, a simili elevazioni, negli altri contrafforti dell'Appennino centrale ».

Chimica-fisica. — Influenza degli alogeni sul valore ottico dei doppi legami (1). Nota di G. CARRARA presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« L'indirizzo attuale negli studi sul potere rifrangente delle sostanze organiche e inorganiche è assai diverso da quello di prima. Invece di cercare di stabilire delle leggi generalissime, che avevano per base l'ipotesi che la rifrazione dovesse essere una proprietà principalmente additiva, e di affannarsi a calcolare i valori delle rifrazioni atomiche, si preferisce oggi di ricercare e di seguire colla massima cura le eccezioni alle regole sommatorie del Gladstone, del Landolt e del Brühl che pur si verificano per serie intere di sostanze: in tal modo la scienza si è arricchita di preziosi metodi diagnostici per decidere sulla costituzione delle combinazioni organiche in casi in cui i soli criteri chimici erano insufficienti: mi basterà citare la distinzione ottica tra i composti propenil e allilbenzoliche che si deve alle ricerche del Gladstone, del Nasini e dell'Eykman. Aggiungasi poi che, sviluppandosi da un lato la teoria della luce e dall'altro facendosi sempre maggiore il materiale sperimentale raccolto e studiato in questo indirizzo, sarà possibile di acquistare un'idea più

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

chiara di quella che si abbia attualmente sulla natura dei legami che uniscono gli atomi fra di loro.

« Le eccezioni principali alle regole sommatorie sono, come è noto, quelle che riguardano i composti non saturi: il Brühl potè fare sparire molte di queste eccezioni ammettendo che ogni doppio legame introducesse un aumento costante nella rifrazione molecolare: ma anche l'ipotesi del Brühl, nella sua forma più semplice, si mostrò insufficiente, e numerosissimi sono i composti in cui il potere rifrangente molecolare trovato è maggiore di quello calcolato anche tenendo conto dei doppi legami. Non mancano però esempi, sebbene assai meno numerosi, in cui le eccezioni, se così possono chiamarsi, si manifestano in senso inverso; cioè il potere rifrangente di corpi contenenti legami olefinici è minore notevolmente di quello che si calcola colle costanti del Gladstone, del Landolt e del Brühl. Le più notevoli che io abbia trovate nella letteratura (1) sono quelle che si riferiscono a composti alogenati della serie dell'etilene e principalmente quelle presentate dal bibromuro d'acetilene $\text{CHBr}=\text{CHBr}$, dal tribromoetilene $\text{CHBr}=\text{CBr}_2$, dal percloroetilene $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$. Il primo di questi composti fu studiato dal Gladstone (2) rispetto alla riga A dello spettro solare e dal Weegmann (3) rispetto alla riga α dell'idrogeno; il secondo dal Weegmann ed il terzo dal Gladstone e dal Brühl: ecco i risultati delle loro esperienze: R'' significa il potere rifrangente molecolare calcolato nell'ipotesi che ci sia nella molecola un legame olefinico, R nell'ipotesi che non ci sia:

	$P \frac{\mu_A - 1}{d}$	$R''n$	Differenza	Rn	Differenza
Bibromoacetilene $\text{CHBr}=\text{CHBr}$ (Gladstone)	43,95	45,20	-1,25	43,00	+0,95
	$P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d}$				
" (Weegmann)	44,98	45,66	-0,68	43,36	+1,62
	$P \frac{\mu_A^2 - 1}{(\mu_{H+2}^2) d}$	$R''n^2$	Differenza	Rn^2	Differenza
" (Gladstone)	25,59	26,48	-0,89	24,70	+0,89
	$P \frac{\mu_{A\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2) d}$				
" (Weegmann)	26,14	26,48	-0,34	24,70	+1,44

(1) Vedere anche il lavoro di Bischoff e Walden *Ueber die physikalischen Constanten der substituirten Aethenyltricarbonsäure*. Berl. Ber. T. XXIII, pag. 660. Anno 1890.

(2) I. H. Gladstone, *Molecular Refraction and Dispersion of various Substances*. Journ. Chem. Soc. vol. LIX, pag. 290. Anno 1891.

(3) R. Weegmann, *Molekularrefraktion gebromter Aethane und Aethylene und über den gegenwärtigen Stand der Landolt Brühlschen Theorie*. Zeitsch. für physikalische Chemie, t. II, pag. 218 e 257. Anno 1888.

	$P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d}$	$R'n$	Differenza	Rn	Differenza
Tribromoetilene $\text{CHBr}=\text{CBr}_2$ (Weegmann)	58,60	59,74	-1,14	57,44	+1,16
	$P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d}$	$R'n^2$	Differenza	Rn^2	Differenza
" " "	33,47	34,27	-0,80	32,49	+0,98

« Per il percloroetilene il potere rifrangente molecolare trovato per la riga A dello spettro solare e per la formula n è, secondo il Gladstone, 51,20, mentre quello da lui calcolato è 52,20: ci sarebbe la differenza di una unità; secondo il Brühl per la riga H_α e per la formula n 51,40 è la rifrazione molecolare trovata e 51,60 quella calcolata; per la formula n^2 mentre il valore trovato è 30,00 quello calcolato è 30,82 (differenza -0,82).

« Si potrebbe supporre che queste anomalie fossero causate dallo accumulamento dell'alogeno nella molecola, ma ciò non sembra probabile: infatti l'accumularsi dell'alogeno nella molecola o non ha nessuna influenza, come lo vediamo nella maggior parte dei composti saturi, oppure in alcuni casi sembra portare con sé un aumento nel potere rifrangente: così nel joduro di metilene CH_2I_2 esaminato dal Perkin (1) pel quale si ha il potere rifrangente di 59,11 (riga H_α formula n) e di 32,23 (formula n^2) mentre i valori calcolati sono 57,4 e 32,54.

« Io supposi che le anomalie dipendessero dal fatto che in questi composti l'alogeno è attaccato ad atomi di carbonio doppiamento legati: per decidere la questione, pensai di esaminare prima di tutto uno dei composti più semplici di questa specie, cioè un composto in cui non vi fosse né accumulamento di alogeno, né di carbonio, giacché come è noto, l'accumularsi del carbonio nella molecola, anche nella serie grassa satura, porta con sé un aumento, per quanto piccolo, nel potere rifrangente molecolare. Scelsi il bromuro di vinile che preparai secondo le prescrizioni del Glöckner (2), cioè facendo agire la potassa alcoolica sul bromuro di etilene. È un liquido incolore, di odore grato che bolle a 16°. Feci una determinazione della densità di vapore ed ebbi i seguenti risultati:

$p = 0,1174$; $V = 24,5$ c. c., $t = 3$; $B = 753$ mm.

	trovato	calcolato per $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$
D	3,59	3,70

Le osservazioni ottiche rispetto alle righe H_α $D H_\beta$ e H_γ le feci per mezzo di un eccellente spettrometro di Hildebrand, di proprietà del Prof. Nasini, che

(1) Perkin, *On the refractive Power of certain organic Compounds at different temperatures*. Journ. Chem. Soc. Anno 1892, pag. 287.

(2) Liebig's Annalen. Suppl. VII, pag. 109.

permette l'approssimazione di 5": il peso specifico si riferisce all'acqua a 4° e le pesate furono ridotte al vuoto.

* Ecco i risultati ottenuti alla temperatura di 4°:

$$d_4^1 = 1,56558; \mu_{H\alpha} = 1,44276; \mu_D = 1,44622; \mu_{H\beta} = 1,45496; \mu_{H\gamma} = 1,46251.$$

$$\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{d} = 0,28281; \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 0,16926; \frac{\mu_{H\gamma} - \mu_{H\alpha}}{d} = 0,01269$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 30,26; R''n = 31,60 \text{ (Differ. } -1,34); Rn = 29,20 \text{ (Differ. } +1,06)$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 18,10; R''n^2 = 18,81 \text{ (Differ. } -0,76); Rn^2 = 17,03 \text{ (Differ. } 1,07).$$

Come si vede l'anomalia, fortissima per la formula n , esiste anche in modo non dubbio per la formula n^2 .

* Esaminai poi il β -bromopropilene o iso- α -bromopropilene



in cui pure l'alogeno è unito al carbonio olefinico, per vedere se presentava la stessa anomalia e per confrontarlo col bromuro d'allile $\text{CH}_2 \text{ Br} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ già studiato dal Brühl (1).

* Questo composto che il Reboul chiamò β -bromopropilene, ma che si deve chiamare col Beilstein iso- α -bromopropilene



lo preparai secondo le prescrizioni del Reboul stesso cioè facendo agire sul bromuro di propilene ordinario la potassa alcoolica (2). In questo modo si forma principalmente una mescolanza del β -bromopropilene e del composto in questione, che non si possono separare per distillazione frazionata: trattando con acido bromidrico concentrato questo miscuglio, il β -bromopropilene (che bolle a 47°-48°) si trasforma in composti bibromurati che bollono a elevata temperatura, mentre l'iso- α -bromopropilene resta inalterato per la massima parte e si può facilmente separare. Bolliva a 60°. Una determinazione della densità del vapore dette i seguenti risultati:

$$p = 0,1052; V = 18,8 \text{ c. c.}; t = 10^\circ; B = 761,3 \text{ mm.}$$

	trovata	calcolata per $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{Br}$
D =	4,21	4,19

(1) Brühl., *Untersuchungen über die Molekularrefraction organischer flüssiger Körper von grossen Farbenzerstreuungsvermögen*. Liebig's Annalen. t. CCXXXV, pag. 1. Anno 1886.

(2) Reboul, *Récherches sur l'isomérisation dans la série du propylène*. Annales de Chimie et de Physique 5^e, XIV, pag. 474. Anno 1878.

Ecco i risultati delle esperienze sul potere rifrangente:

$$d_4^{14.6} = 1,43227; \mu_{H\alpha} = 1,45189; \mu_D = 1,45536; \mu_{H\beta} = 1,46374; \mu_{H\gamma} = 1,47082.$$

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 0,31551; \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 0,18863; \frac{\mu_{H\gamma} - \mu_{H\alpha}}{d} = 0,01321$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 38,18; R'n = 39,20 \text{ (Differ. } -1,03); Rn = 36,8 \text{ (Differ. } +1,37)$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 22,82; R'n^2 = 23,37 \text{ (Differ. } -0,55); Rn^2 = 21,59 \text{ (Differ. } +1,2).$$

Le stesse anomalie che pel bromuro di vinile: al solito per la formula n^2 le differenze sono meno forti; ma ciò è più apparente che reale visto la differenza che c'è nei valori relativi alle due formule.

« Perchè appaia più evidente l'influenza che il bromo attaccato al carbonio non saturo esercita sul potere rifrangente, confronteremo i dati che si riferiscono all'iso- α -bromopropilene con quelli relativi al bromuro d'allile, studiato, come ho già detto, dal Brühl:

	t	d_4^t	$\mu_{H\alpha}$	μ_D	$\mu_{H\beta}$	$\mu_{H\gamma}$	$\frac{\mu_{H\gamma} - \mu_{H\alpha}}{d}$
Bromuro d'allile $CH_2 = CH. CH_2 Br$	20°	1,3980	1,46166	1,46545	1,47486	1,48297	0,01524
Iso- α -bromopropilene $CH_3. CH = CH Br$	14,6°	1,43227	1,45189	1,45536	1,46374	1,47082	0,01321
		$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d}$	$P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d}$	$\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d}$	$P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d}$		
Bromuro d'allile $CH_2 = CH. CH_2 Br$		0,3302	39,96	0,1965	23,78		
Iso- α -bromopropilene $CH_3. CH = CH Br$		0,3155	38,18	0,1886	22,82		

« Mi astengo per ora dal fare delle ipotesi a proposito di questa non dubbia influenza che il bromo e probabilmente gli alogeni tutti esercitano sul valore ottico del doppio legame: potrebbe darsi che, nel modo stesso che l'unirsi direttamente fra loro di atomi di carbonio o in generale di gruppi aventi già un'elevata rifrazione produce un esaltamento nel potere rifrangente, così l'unione al carbonio non saturo degli alogeni che hanno piccola rifrazione specifica fosse causa di diminuzione: se poi l'alogeno si accumula nella molecola allora anche il fatto contrario ha luogo e ci può essere compenso, come sembra sia avvenuto (almeno per la formula n) per il percloroetilene. Forse in relazione col fatto da me scoperto c'è quello da molto tempo conosciuto che i derivati alogenati del benzolo hanno un potere rifrangente assai piccolo: ma l'analogia si forma qui perchè il benzolo ha pure un potere rifrangente poco elevato (in esso il valore del doppio legame è appena 2,07 (n) e 1,43 (n^2)), mentre l'etilene liquido, secondo le recenti esperienze dei prof. Liveing e Dewar ⁽¹⁾ e in opposizione a quelle del Bleekrode, va perfettamente d'accordo

(1) Philosophical Magazine. Agosto 1892.

colle regole del Brühl: anche la bromo naftalina ha un potere rifrangente minore di quello degli altri derivati naftalici. Un fatto analogo dove però il gruppo sostituito ha un elevato potere rifrangente sarebbe quello dello stirolo $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, il quale ha un potere rifrangente assai minore di quello degli altri composti propenilbenzolici più complicati: onde parrebbe piuttosto che, oltre l'influenza non dubbia della posizione dell'alogeno o del gruppo sostituito rispetto all'atomo di carbonio non saturo, vi fosse anche quella della semplicità del composto: l'accumularsi del carbonio nella molecola che di per se è sempre causa di aumento nella rifrazione, compenserebbe la diminuzione che porta con se l'alogeno. È anche probabile, sebbene non sia prudenza di trasportare ad una serie le considerazioni che valgono per un'altra, che nella serie aromatica i derivati alogenati contenenti l'alogeno nel nucleo abbiano un potere rifrangente e dispersivo minore dei composti isomeri che lo contengono nella catena laterale: queste esperienze mi propongono di fare al più presto. Alcune osservazioni del Gladstone ⁽¹⁾ mostrerebbero che realmente il cloruro di benzile $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ha un potere rifrangente un poco più elevato (61.02) del clorotoluolo (60.81): ma la questione mi sembra che debba essere ancora studiata. Sono di opinione che il fatto da me scoperto potrà in alcuni casi utilmente applicarsi alla determinazione del posto degli alogeni nella molecola delle combinazioni non sature ».

Chimica fisica. — *Sul volume molecolare di alcune combinazioni del boro.* Nota del dott. A. GHIRA, presentata dal Corrispondente R. NASINI ⁽²⁾.

« È noto che il volume molecolare dei liquidi si suole determinare alla temperatura di ebullizione, temperatura proposta dal Kopp, oltre che per ragioni teoriche, principalmente perchè a questa temperatura si manifestano od appaiono più evidenti certe regolarità nelle differenze dei volumi molecolari, corrispondenti a regolari differenze nella composizione: questa ripeto è la principale ragione che fece adottare per i confronti la temperatura di ebullizione sotto la pressione ordinaria giacchè le altre che si adducono che cioè i liquidi in quelle condizioni sono paragonabili perchè uguale è la tensione del loro vapore e perchè sono vicinissimi a prendere lo stato gassoso non hanno grande valore: talvolta accade ad esempio che esaminando i volumi molecolari sempre al punto di ebullizione per una uguale pressione, ma differente da 760 mm. non si manifestano più o si manifestano diversamente alcune regolarità. Si ammette che i confronti non possano farsi con

⁽¹⁾ Gladstone, *Refraction Equivalents of organic Compounds*. Journ. Chem. Soc. Vol. XLV, pag. 241, anno 1884.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.