

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« Mettendo a confronto le misure avute pel fluossilibdato monotallico con quelle dell'analogo sale monoammonico risulta tra i due composti un perfetto isomorfismo, come può rilevarsi dalla seguente tabella.

	Mo O <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub> , Ti Fl.	Mo O <sub>2</sub> Fl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Fl.
C:o = 001:111	66° 28'	66° 27'
C:m = 001:110	86 42	86 31
C:r' = 001:337	50 44	50 51
o:o' = 111:111	57 46	58 31
m:m' = 110:110	63 28	64 18
Costanti ded. $\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{b} \\ \frac{c}{b} \\ \beta \end{array} \right.$	0,61985	0,03019
	1,39755	1,42549
	86° 07'	85° 53'
Geminati per (307)		
o:o = 111:111	32 42	32 44

**Chimica-Fisica.** — *Sulla velocità di reazione tra il joduro di etile ed il solfuro di etile soli o in presenza d'acqua.* Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente R. NASINI (1).

« In questa Nota espongo i primi risultati delle esperienze che ho istituito sopra la velocità di reazione dei composti solfinici.

« La formazione di questi composti avviene per una reazione semplicissima; è una addizione di un joduro alchilico sopra un solfuro alchilico



dove i radicali R, possono essere uguali fra di loro, ovvero due od anche tutti e tre differenti, sebbene la preparazione di questi ultimi riesca per lo meno assai difficile. Quantunque, non sia facile immaginare in tali semplici addizioni delle reazioni secondarie che possono perturbare l'andamento della reazione schematica, pure si osservano delle complicazioni assai strane, specialmente quando i tre radicali non sono eguali. Così, ad esempio, piccole differenze nella temperatura, la presenza d'acqua, di iodio, di solventi neutri, non solo determinano, impediscono, accelerano o ritardano la formazione, ma spesso anche sono causa che si ottengono composti solfinici diversi da quelli che si potrebbero prevedere.

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

« Su questo argomento ebbi già occasione di dire qualche cosa in un mio precedente lavoro (1) dove riferendomi anche a fatti già constatati da Klinger e Maassen (2) feci ancora una volta rilevare che in generale c'è nella formazione dei composti solfinici una tendenza a quello che contiene il minor numero d'atomi di carbonio: così in determinate circostanze, dal joduro di etile e solfuro di metile si ha il joduro di trimetilsolfina: dal joduro di propile e solfuro di metiletile si ha il joduro di dimetiletilsolfina: dal joduro di metile e solfuro d'allile il joduro di trimetilsolfina ecc. ecc.

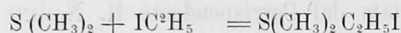
« Fra le varie interpretazioni che si possono dare di questi fenomeni non è esclusa quella che essi possono dipendere da una diversità nelle quattro valenze dello solfo che si manifesterebbe con una tendenza nei diversi radicali a collegarsi con una piuttosto che con un'altra valenza dello solfo.

« Questa ipotesi è stata invocata dal Van t'Hoff, e sebbene non si sia ancora potuto constatare un vero e proprio caso di isomeria nei composti solforati non spiegabile in altro modo, che ricorrendo alla diversità delle valenze dello solfo, tuttavia molti fatti troverebbero in questa ipotesi una soddisfacente spiegazione.

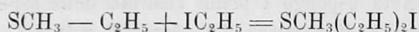
« Io ho pensato che ricorrendo allo studio della velocità di reazione, s'intende quando i radicali R non sono tutti eguali fra di loro, si potrebbe forse arrivare a qualche conclusione sicura. Ad esempio, studiando la velocità di reazione nei due seguenti composti



e



ovvero dei due altri

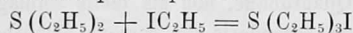


e



« Parallelamente a questo studio sulla velocità di reazione mi sono proposto anche di esaminare in simili casi il calore di formazione ed ho già intrapreso le esperienze preliminari in proposito.

« Io ho cominciato il mio studio dalla velocità di formazione del joduro di trietilsolfina che si forma per l'equazione



e questo perchè mi è sembrato utile, prima di prendere in esame i casi più complicati, di avere un'idea esatta del come procedono le cose in quelli più semplici. Ho preferito lo studio del joduro di trietilsolfina a quello del joduro

(1) *Sopra alcune tetine isomere: I. Metiletiletina*. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, classe di scienze fisiche ecc., vol. II, 1° semestre 1893, pag. 181. — *Sopra un metodo di formazione delle solfine e del solfuro di metiletile*. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. I, 1° semestre, 1892.

(2) Liebig's Annalen, t. CCLII, pag. 241, anno 1889.

di trimetilsolfina perchè quest'ultimo ha una velocità di formazione così grande da non permettere esatte misure. Invece nella formazione del joduro di trietilsolfina si ha il vantaggio che il coefficiente iniziale, cioè la quantità di composto che si forma nel primo momento quando le sostanze si mescolano, è così piccolo che è trascurabile affatto, e questo specialmente alla temperatura di 0°. Questo è un vantaggio non indifferente in simili studi, giacchè, oltre al non dover tener conto della quantità iniziale, si può anche al momento opportuno arrestare la reazione. Per esempio per 450 minuti a 0° si formò 0,15 di joduro di solfina per 100 di miscuglio; per 1800 minuti a 0° se ne formò 0,35 per 100.

« La reazione del solfuro di metile sul joduro di etile che dà luogo alla trietilsolfina sarebbe una reazione di secondo ordine, o per dir meglio una reazione bimolecolare, nella quale cioè due sostanze insieme subiscono dei cambiamenti nella loro quantità. L'eguaglianza che esprime l'andamento della reazione in simili casi è la seguente

$$\frac{dx}{dt} = C (A - x) (B - x)$$

dove A e B sono le quantità primitive delle sostanze poste a reagire; quantità espresse in pesi proporzionali ai loro equivalenti chimici rispetto alla reazione che si considera:  $x$  è la quantità di sostanza trasformata nel tempo  $t$  e si comprende come, essendo A e B espressi nel modo anzidetto, una sola variabile  $x$  esprima le variazioni delle due sostanze.

« Se la reazione avviene essendo A e B nelle quantità strettamente equivalenti si ha, sempre dal punto di vista della reazione che si considera,  $A=B$  e l'equazione precedente diviene

$$\frac{dx}{dt} = C (A - x)^2$$

per cui integrando

$$\frac{1}{A - x} = Ct + \text{costante.}$$

« E se determiniamo la costante nell'ipotesi, che si deve sempre fare, che per  $x = 0$   $t = 0$

$$\frac{x}{A - x} = ACt$$

da cui

$$\frac{1}{t} \frac{x}{(A - x)} = AC.$$

« Il che vuol dire che per verificare se a una data reazione è applicabile l'equazione generale di quelle bimolecolari, bisogna vedere se la quantità

$$\frac{1}{t} \frac{x}{(A - x)}$$
 è costante.

- Se si dovesse tener conto di un coefficiente iniziale, sia perchè anche nel primo momento si formano quantità non trascurabili di sostanza, sia perchè nel primo momento la mescolanza non è omogenea, oppure si hanno dei fenomeni secondari perturbatori, come innalzamento di temperatura e altro, allora bisognerebbe contare i tempi e le quantità non dal primo momento della reazione, ma da un certo tempo in là.

- Nel caso mio però il miscuglio non avendo a freddo che un coefficiente iniziale trascurabile, come ho già dimostrato prima, non ho creduto di occuparmene.

- Il metodo sperimentale è il seguente: In tubetti affilati ad una estremità, di una capacità di circa cc. 15 e precedentemente pesati, si introduce, con una pipetta affilata, una certa quantità di un miscuglio fatto di pesi molecolari eguali di solfuro di etile e joduro di metile. Si chiudono con un dardo di fiamma le estremità dei tubetti e si ripesano il più rapidamente possibile. Il miscuglio ed i tubetti stanno sempre nel ghiaccio; salvo naturalmente durante la pesata. I tubetti venivano poscia riscaldati alla temperatura voluta mentre con un cronometro si determinava il tempo, trascorso il quale si levavano dal termostato e si rimettevano nel ghiaccio; quando avevano preso la temperatura di zero (e questo avveniva dopo circa due minuti) si levavano dal ghiaccio, si asciugavano rapidamente, si aprivano, si aggiungeva etere anidro e si filtrava attraverso filtrino asciutto. Si lavava ripetute volte con etere tubetto e filtro, e si lasciava spontaneamente evaporare l'etere che imbeveva il filtro e che restava a bagnare il tubetto e il joduro di solfina, quindi si scioglieva in acqua, a questa si aggiungeva il piccolo filtro e si titolava l'iodio per mezzo di una soluzione decinormale di nitrato d'argento seguendo il processo di Mohr.

- Ho dovuto ricorrere al trattamento con etere, perchè tanto il joduro di metile quanto il solfuro di etile precipitano un po' col nitrato d'argento e specialmente quest'ultimo non permette di apprezzare il limite della precipitazione; inoltre l'aggiunta d'etere ha un altro vantaggio, ed è quello di rendere maggiormente insolubile il joduro di solfina nel miscuglio di solfuro d'etile e joduro d'etile, e di favorirne per conseguenza la separazione. A questo contribuisce anche il raffreddamento del tubetto con ghiaccio fatto precedentemente, cioè appena levato dal termostato per il quale si depongono allo stato solido sulle pareti del tubetto quelle piccole porzioni che rimangono sospese nel miscuglio durante il riscaldamento e che rendono il liquido opalescente. Solamente per alcune esperienze alla temperatura di 41° mi servii di un termostato ad acqua; per le temperature superiori mi servii di un termostato il quale non è che un semplice bagno di vapori diversi a seconda delle temperature che voleva avere. L'apparecchio che io ho costruito per questo scopo non differisce essenzialmente da quello adoperato da F. Neubeck

per determinare i pesi specifici dei liquidi alla temperatura del loro punto di ebollizione (1).

« Ecco le costanti del solfuro d'etile e del joduro di etile da me adoperati.

Il joduro d'etile bolliva a 72°—77,5° (corr.) alla pressione di mm. 762,2 a 0°.

Il solfuro d'etile bolliva a 92° (corr.) alla pressione di mm. 755 a 0°.

« E poichè nelle varie pesate dei tubetti non è possibile avere sempre numeri fra loro uguali, così io ho calcolato per  $x$  il joduro di solfina formatosi da 100 parti di miscuglio equimolecolare di solfuro di etile e joduro d'etile; il tempo  $t$  è espresso in minuti primi.  $A = 100$ .

Per la temperatura di 41° (termostato)

$t$	Peso in gr. del miscuglio	joduro di trietil-solfina formatosi in gram.	$x$	$\frac{x}{A-x}$	AC
20	1,1646	0,0037	0,31	0,0031	0,00015
30	0,8292	0,0029	0,35	0,0035	0,00012
60	0,7882	0,0054	0,68	0,0068	0,00011

Media della AC=0,00013

Per la temperatura di 66° (vapor d'alcool etilico)

$t$	Peso in gr. del miscuglio	joduro di trietil-solfina formatosi in gram.	$x$	$\frac{x}{A-x}$	AC
25	2,0150	0,0190	0,98	0,0099	0,00039
35	1,9546	0,0251	1,28	0,0130	0,00037
60	1,6876	0,0320	1,90	0,0194	0,00032
80	1,2218	0,0295	2,41	0,0247	0,00031
90	1,8654	0,0563	3,02	0,0311	0,00035
95	2,2310	0,0689	3,08	0,0318	0,00033
150	2,9196	0,1560	5,34	0,0564	0,00037
220	1,7692	0,1132	6,39	0,0683	0,00031
240	1,8286	0,1378	7,53	0,0814	0,00034
360	1,7462	0,1747	10,00	0,1111	0,00031
440	2,0176	0,2681	13,19	0,1519	0,00035
520	1,7470	0,2485	14,22	0,1658	0,00034
(2) 800	1,7890	0,4699	26,26	0,3551	0,00044
(2) 900	2,3794	0,6583	27,62	0,3817	0,00042
(2) 1200	1,5470	0,5280	34,19	0,5195	0,00043
(2) 1280	2,0104	0,7194	35,31	0,5458	0,00044
(2) 1610	1,7176	0,7331	42,68	0,7446	0,00046

Media della AC=0,00034

(1) F. Nenbeck, *Ueber Molekularvolumina aromatischer Verbindungen*. Zeitschrift für physikalische Chemie, I, 653, anno 1887.

(2) Queste determinazioni sono escluse dalla media per le ragioni che esporrò in seguito.

Per la temperatura di 80° (vapor di benzolo)

20	1,9364	0,0049	0,25	0,0025	0,00012
30	1,7856	0,0098	0,55	0,0055	0,00018
60	1,5664	0,0172	1,10	0,010	0,00017
75	1,5940	0,0209	1,03	0,0104	0,00014
125	2,2226	0,0332	1,49	0,0151	0,00012
210	1,7902	0,0418	2,33	0,0238	0,00011
300	2,2650	0,0861	3,82	0,0397	0,00013
360	2,3614	0,1085	4,59	0,0481	0,00013
					Media della AC=0,00014

Per la temperatura di 100° (vapor d'acqua)

30	2,4012	0,0025	0,10	0,0010	0,00003
35	1,1706	0,0015	0,12	0,0012	0,00003
300	1,5704	0,0020	0,12	0,0012	0,000004
1225	1,6186	0,0027	0,16	0,0016	0,000001

« Dai numeri esposti nelle precedenti tabelle appare evidente che la reazione da me considerata segue l'andamento di una reazione bimolecolare; le deviazioni del prodotto AC del valore medio sono assai piccole o almeno sono dello stesso ordine di quelle che si riscontrano in lavori congeneri (1). Per la temperatura per la quale ho fatto il maggior numero di esperienze, cioè a 66°, l'accordo è veramente soddisfacente, tolte le esperienze per tempi molto lunghi dove come vedremo si rendono sensibili delle reazioni secondarie che costituiscono una causa d'errore. È facile il vedere come la velocità di formazione sia accelerata dall'innalzamento della temperatura, però solo entro certi limiti, passati i quali comincia a diminuire: così dalla temperatura ordinaria salendo a quella di 41° e poi di 66° si ha un notevole aumento, ma poi verso 80° si ha una diminuzione nella formazione del joduro di trietilsolfina, giacchè la quantità trasformata è così piccola che è presso a poco uguale di quella che si forma a zero. Per tempi molto lunghi la velocità cresce; ciò appare, come osservai sopra, per le esperienze fatte a 66°, però succede in modo ancora più evidente a 80°.

« Da alcune determinazioni eseguite a questa temperatura e che non ho riportato nelle tabelle per le ragioni che dirò in seguito tolgo i seguenti numeri

per 1200 minuti	AC = 0,00052
per 1320 " "	AC = 0,00050

(1) Vedere i lavori di Menschutkin sopra i coefficienti di affinità degli alchili alogenati e delle ammine (Zeitschr. für physikalische Chemie, V, 389; VI, 41), di Hecht, Conrad e Bruckner sopra i coefficienti di affinità (Ibidem, IV, 273) ecc. ecc.

valori molto superiori a quelli trovati per tempi piccoli. La ragione, come dissi, si deve ricercare in una reazione secondaria la quale avviene quanto più s'innalza la temperatura e s'allunga il tempo della reazione. Se ne ha indizio dal colore rosso che assume la massa di joduro solfinico formatosi (anche se fuori dell'azione della luce). Questa colorazione è dovuta evidentemente a del jodio in parte libero, in parte combinato sotto una delle forme di polijoduro solfinico.

« Non ho creduto necessario per adesso di studiare attentamente i prodotti di questa reazione secondaria e mi sono sempre limitato a scegliere i tubetti dove il joduro solfinico era bianco o quasi. È naturale dunque che nei tubetti dove c'era una piccola quantità di jodio allo stato di poljoduro, il quale al pari del semplice joduro di trietilsolfina è insolubile in etere, si trovasse una quantità di jodio maggiore e si calcolasse in conseguenza una quantità di joduro di trietilsolfina formatosi maggiore della reale. Si spiegano così gli aumenti di velocità trovati pei tempi lunghi.

« La combinazione dell'ioduro di etile e del solfuro di etile è una reazione limitata dalla reazione inversa, cioè decomposizione per opera del calore del joduro solfinico. La determinazione esatta dei limiti non riesce molto facile appunto per la formazione dei composti rossi di cui ho parlato sopra. Nondimeno dò qui alcuni numeri a questo riguardo.

« Alla temperatura di 100 dopo 990 minuti il joduro di trietilsolfina si decompone per totalità, giacchè non ne sarebbe rimasto inalterato che 0.65 per 100. La decomposizione però non è molto rapida perchè per 60 minuti è quasi trascurabile.

« Alla temperatura di 80° il limite di formazione sembra essere vicino a 92 %, giacchè in un tempo di 8150 minuti ottenni 92,21 % di joduro solfinico. Alla stessa temperatura la decomposizione raggiunge il 94,14 % per 1455 minuti. Ma, ripeto, dò questi numeri con riserva per le ragioni sopra dette.

« È noto che i composti solfinici, secondo l'osservazione già fatta da Oefele <sup>(1)</sup> e confermata poi dagli studi di Krüger <sup>(2)</sup>, Nasini e Scala <sup>(3)</sup>, Klinger e Maassen <sup>(4)</sup>, si formano in maggior abbondanza in presenza di una piccola quantità d'acqua, tanto che nella loro preparazione si consiglia sempre di aggiungerla, Klinger e Maassen <sup>(5)</sup> osservano che veramente la reazione è accelerata, ma il prodotto che si ottiene è meno puro.

« Io ho cercato di studiare l'azione acceleratrice dell'acqua; tale studio però presenta alcune difficoltà sperimentali, non potendosi in questo caso

(1) Liebig's Annalen, t. CXXXII, pag. 82, anno 1864.

(2) Journal für praktische Chemie, t. XIV, pag. 193, anno 1876.

(3) Gazzetta Chimica XVIII, pag. 62, anno 1888.

(4) Liebig's Annalen, t. CCXLIII, pag. 199, anno 1888.

(5) Memoria citata.



precipitare con etere come nei casi precedenti e restando sempre un po' di solfuro sciolto nell'acqua, il che come dissi disturbava la titolazione. L'analisi in questi casi venne fatta nel modo seguente: aperto il tubetto si versava il contenuto in un imbuto a robinetto, si lavava il tubetto ripetute volte con acqua in modo da non avere più di 25 cc. di liquido acquoso, si aggiungevano 50 cc. di etere e si agitava. Si separava lo strato eterico, e l'acqua rimessa nello stesso imbuto veniva agitata una seconda volta con etere a egual volume, indi si separava il nuovo etere, si lavava l'imbuto con acqua e riunitala alla prima soluzione, si scaldava verso i 50° per espellere l'etere e si titolava al solito con soluzione di nitrato d'argento. Mi assicurai con parecchie prove in bianco che dopo il secondo trattamento con etere non rimanevano più tracce apprezzabili di solfuro e di joduro sciolto nell'acqua eterea le quali potessero durante il riscaldamento dar luogo a joduro di solfina.

« Tanto il solfuro di etile quanto il joduro di etile sono insolubili nell'acqua, mentre il joduro di trietilsolfina è solubilissimo; siamo dunque qui in presenza di un sistema non omogeneo al quale non si può applicare la solita equazione, e d'altra parte non potevo aver dati sufficienti per applicarne un'altra più complicata. Perciò mi limito a riportare i seguenti risultati ottenuti:

Tempo in minuti	Percentuale di miscuglio trasformato	
	Con acqua (volume eguale)	Senza acqua
	t = 66°	
30	3,21	—
35	—	1,29
120	8,73	—
150	—	5,34
	t = 80°	
150	17,34	—
210	—	2,33
	t = 100°	
40	8,14	0

« Le ipotesi più semplici che si possono fare per questa azione acceleratrice dell'acqua sono due: o ammettere che l'acqua, tenuto conto specialmente che è un po' dissociata elettroliticamente, abbia una funzione come da intermediaria tra il joduro di etile ed il solfuro d'etile, formando idrato di solfina ed acido iodidrico, i quali alla loro volta reagirebbero per dare joduro di trietilsolfina e ricomporre l'acqua; ovvero la seguente: il joduro di trietilsolfina appena formatasi si scioglie nell'acqua ed in tal modo la reazione inversa cioè la sua decomposizione per opera del calore è ritardata o evitata, giacchè sciogliendosi nell'acqua, come si può dimostrare sperimentalmente, esso subisce la decomposizione elettrolitica in solfinone e jodione; ora si può e si deve

ammettere, per esperienze fatte, che realmente nell'acqua il joduro solfinico è più stabile che solo; il qual fatto non ha nulla che possa sorprendere, giacchè in definitiva noi abbiamo qui non più il joduro solfinico che si scompone per l'azione del calore, ma un altro sistema costituito dai prodotti della dissociazione elettrolitica del joduro di trietilsolfina, sistema molto più stabile all'azione del calore che non il joduro dissociato. Delle due ipotesi io propendo rei per la seconda, perchè la formazione anche temporanea dell'idrato e dell'acido iodidrico non spiegherebbe poi come a 100° possa formarsi joduro di solfina in presenza d'acqua, mentre non se ne forma quando l'acqua manca e si scompone se si è già formato.

**Chimica.** — *Sopra alcuni derivati dell'acido glutammico. Acidi piroglutammici e piroglutammidi attivi* (1). Nota di A. MENOZZI e G. APPIANI, presentata a nome del Socio KÖRNER.

« In una Nota presentata a quest'Accademia (2) abbiamo riferito intorno a ricerche sopra alcuni derivati dell'acido glutammico, le quali conducevano ai seguenti fatti principali. La sostanza preparata e descritta la prima volta da Habermann col nome di glutimide, mediante ebollizione con idrato di bario, dà il sale baritico dell'acido glutammico inattivo, dal quale con acido solforico si ottiene l'acido glutammico inattivo libero. Questo per semplice ricristallizzazione dall'acqua dà cristalli emiedrici di segno contrario. La stessa sostanza descritta come glutimide per azione di acido cloridrico a caldo dà il cloridrato dell'acido glutammico inattivo, rispettivamente i cloridrati dei due stereoisomeri di segno contrario. Trattando il prodotto ottenuto coll'eterificare l'acido glutammico a mezzo di acido cloridrico gassoso e alcool, con ammoniaca alcoolica, filtrando per separare il cloruro ammonico, saturando il filtrato con ammoniaca e lasciando in riposo, deposita una nuova sostanza isomera della precedente, da cui si distingue fra altro perchè devia il piano della luce polarizzata, e perciò da noi chiamata glutimide attiva, per distinguerla dalla precedente inattiva. La glutimide attiva si trasforma in acido glutammico ordinario mediante ebollizione con idrato di bario o con acido cloridrico; scaldata con ammoniaca alcoolica a 140-150° dà glutimide inattiva.

« Ora la continuazione delle nostre ricerche ci ha portati in possesso di alcune altre sostanze nuove, i cui rapporti con quelle che formano argomento di quella prima Nota e con altri derivati dell'acido glutammico, ci paiono molto interessanti. Queste nuove ricerche ci hanno dimostrato che le sostanze

(1) Lavoro eseguito nel Laborat. di Chimica agraria della R. Scuola sup. d'agr. Milano.

(2) Menozzi e Appiani, *Sopra alcuni derivati dell'acido glutammico*. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. VII, 1891, 1° fascicolo, p. 33.