

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

quel rumore sia dovuto alla resistenza dei chicchi contro l'aria. In conferma di ciò rammento il sibilare delle palle da fucile, e un curioso fenomeno che osservò lo sventurato viaggiatore G. M. Giulietti (1):

« Nella Foresta fra Magan ed Ali-beni, detta di Gheldabbàl, odesi col soffiare dei venti uno strano concerto di sibili acuti, ch'io attribuisco alla conformazione speciale delle spine delle acacie atrofizzate da una singolare malattia che le riduce in tanti fischiotti, di figura poco dissimile dalle ocarine, malattia prodotta dalla puntura d'un insetto ».

« Ma è probabile che al fischiare dei chicchi si unisca il crepitio elettrico, come afferma d'aver udito il P. Secchi (2). — Io mi figuro che fra il velo nevosio e il nembo avvenga un crepitio elettrico, paragonabile al fruscio elettrico delle macchine Holtz.

« Il prof. G. Tolomei, in una cortese rassegna (3) sulla mia *genesì della grandine*, ha esposte le sue difficoltà; su alcune di esse avevo risposto nella precedente 2ª Nota, e rispondo nella presente; ma sulla difficoltà, che la grandine possa fondere avanti di toccare terra, tratterò in una prossima Nota ».

Chimica-Fisica. — *Azione dei solventi neutri sulla velocità di formazione del joduro di trietilolfina.* Nota di G. CARRARA, presentata a nome del Corrispondente R. NASINI (4).

« In una mia precedente Nota studiai la velocità di reazione tra il joduro d'etile ed il solfuro d'etile da soli ed in presenza d'acqua; in questo lavoro esamino l'influenza di alcuni solventi neutri sulla velocità di questa reazione.

« La questione del come la velocità di una reazione vari con la natura del mezzo nel quale essa si compie, sin qui non è stata oggetto di molti studi, malgrado il grande interesse che essa presenta: può dirsi che su tale argomento non ci sono che le esperienze del Menschutkin (5), il quale esaminò l'influenza di molti solventi (ventitre) sulla velocità di formazione del joduro di tetraetilammonio, ottenuto dal joduro d'etile e dalla trietilammina. Il Menschutkin operò nel seguente modo: pose un volume di miscuglio equimolecolare di joduro d'etile e trietilammina in 15 volumi del solvente e scaldò in tubetti chiusi a 100°; la determinazione del joduro formatasi la fece per semplice titolazione del jodio. Egli verificò che era applicabile

(1) Giuseppe Maria Giulietti, Memorie pubbl. dalla sorella Elena Giulietti-Venco. Firenze, Tip. Barbèra, 1882, p. 45.

(2) Bull. Oss. Coll. Romano. Vol. XV, 1876, p. 73.

(3) L'elettricità. 14 genn. 1894, p. 20.

(4) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Padova.

(5) N. Menschutkin, *Ueber die Affinitätskoeffizienten der Alkylholoide und der Amine.* Zeitschrift für Physikalische Chemie, VI, pag. 41, anno 1890.

in tutti i casi l'equazione delle reazioni bimolecolari, soltanto i valori della costante, che è la misura della velocità di reazione, variavano assai coi vari solventi: riporto qui alcuni numeri che si riferiscono ai diversi solventi che hanno azione più acceleratrice e che tolgo dal libro di W. Nernst (1).

SOLVENTI	k	SOLVENTI	k
Esano	0.00018	Alcool metilico . .	0.0516
Eptano	0.000235	Alcool etilico . . .	0.0366
Xilolo	0.00287	Alcool allilico . . .	0.0433
Benzolo	0.00584	Alcool benzilico . .	0.133
Acetato d'etile . .	0.0223	Acetone	0.0608
Etere Etilico . . .	0.000757		

« Da questi studi sembra che la maggior azione acceleratrice l'abbiano i composti contenenti l'ossidrile, i composti non saturi, ed alcuni composti aromatici.

« Il Menshutkin giunge alla conclusione, che tale azione acceleratrice non dipenda, o solo in piccola parte, dalla natura fisica del solvente, ma piuttosto dalla sua costituzione chimica, e che sia da attribuirsi ad un processo chimico. Egli fa poi rilevare come sembri esistere una relazione tra l'energia acceleratrice dei solventi e la facoltà di condurre l'elettricità, o di conservare la conducibilità degli elettroliti: gli alcool per esempio mostrano una certa conducibilità quando contengono sciolto un elettrolite. Egli aggiunge poi che sono necessarie altre esperienze per stabilire sino a dove si estenda un tale parallelismo.

« Io ho cominciato il mio studio coll'esaminare l'azione dei solventi ossidrilici per vedere se essi si comportano in modo analogo all'acqua, la quale, come dimostrai, ha forte azione acceleratrice, malgrado che le due sostanze che reagiscono non sieno in essa solubili o quasi. In tutti i solventi da me adoperati erano solubili tanto il joduro d'etile quanto il solfuro e nella maggior parte, come già per l'acqua, vi era solubile anche il joduro di trietil-solfina formatosi. Eseguii le esperienze a temperatura diversa per vedere se la velocità di formazione variava come quando le due sostanze reagiscono da sole, nel qual caso oltre alla temperatura di 66° la velocità diminuisce. Il metodo che io ho seguito non differisce essenzialmente da quello già descritto nella mia Nota precedente.

« Un volume di miscuglio equimolecolare di solfuro d'etile e joduro di metile precedentemente pesato, veniva portato ad un volume doppio con l'ag-

(1) Theoretische Chemie, pag. 455.

giunta del solvente indi distribuito nei vari tubetti a volume uguale: si deduceva poi la quantità reale di miscuglio di solfuro d'etile e joduro d'etile contenuto in ogni singolo tubetto. Questi tubi, anche qui chiusi con un dardo di fiamma, venivano tenuti nel ghiaccio prima e dopo il riscaldamento. Il termostato a vapori era quello accennato nella mia Nota precedente. Quanto al metodo analitico era pur sempre quello stesso cioè la precipitazione con etere anidro, solo che in questo caso trattandosi sempre di solventi solubili in etere non solo, ma che scioglievano anche il joduro di solfina, fatta eccezione di due l'etere ed il benzolo, per evitare il pericolo che una piccola parte di quest'ultima potesse passare in soluzione dovetti aggiungere una grande quantità di etere anidro, circa cento volumi, e poi tenere etere e precipitato raffreddato con ghiaccio per mezz'ora prima di raccogliere il precipitato. In questo modo l'etere ridiveniva limpido e il joduro di solfina si deponneva completamente allo stato solido cosicchè l'etere che filtrava non ne conteneva affatto. Una volta raccolta la solfina e evaporato l'etere che l'imbeveva si scioglieva in acqua e si determinava titolandone il jodio col metodo volumetrico di Mohr.

« I solventi da me impiegati erano perfettamente anidri ed avevano le seguenti costanti: i pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4° e le pesate sono state ridotte al vuoto.

Alcool metilico: punto d'ebullizione 65°-66° a mm. 762.1, a 0°; peso specifico $d_4^{25.7} = 0.79040$.

Alcool etilico: punto d'ebullizione 78° a mm. 764 a 0°; peso specifico $d_4^{25.7} = 0.79160$.

Alcool propilico normale: punto d'ebullizione 97° a mm. 763.5 a 0°; peso specifico $d_4^{22.5} = 0.80756$.

Alcool isopropilico: punto d'ebullizione 81°-82° a mm. 763.8 a 0°; peso specifico $d_4^{22.1} = 0.79186$.

Alcool allilico: punto d'ebullizione 95°-96° a mm. 776 a 0°; peso specifico $d_4^{8.2} = 0.86128$.

Alcool benzilico: punto d'ebullizione 204°-7 (corr.) a mm. 770.15 a 0°; peso specifico $d_4^{8.2} = 1.05246$.

Acetone: punto d'ebullizione 56°-56°-5, colonna nel vapore, a mm. 758.2 a 0°; peso specifico $d_4^{8.2} = 0.80156$.

« Dalla tabella seguente apparisce come la formula generale delle reazioni bimolecolari è applicabile, la qual cosa non poteva forse assicurarsi a priori visto che la quantità del solvente non può ritenersi come infinitamente grande rispetto a quella delle sostanze che reagiscono: del resto questa condizione non era soddisfatta nemmeno nelle esperienze del Menschutkin.

Soluzione in alcool metilico.

“ $t = 66^\circ$ (vapor d'alcool metilico).

Tempo in minuti	Peso del miscuglio senza solvente	Peso del joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	A C
15'	1.4554	0.1033	7.09	0.0763	0.0051
31	1.4757	0.2005	13.58	0.1648	0.0053
50	1.4509	0.2927	20.17	0.2526	0.0051
67	1.4509	0.3862	26.61	0.3626	0.0054
media delle A C =					0.0052

Soluzione in alcool etilico.

“ $t = 78^\circ$ (vapor d'alcool etilico).

Tempo in minuti	Peso del miscuglio senza solvente	Peso del joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$ (A=100)	A C
15'	1.4551	0.2657	18.26	0.2234	0.0149
30	1.4551	0.5240	36.00	0.5625	0.0189
45	1.4638	0.6027	41.86	0.7200	0.0160
180	1.4551	1.1128	76.47	3.2500	0.0181
235	1.4629	1.1845	80.90	4.2356	0.0185
media delle A C =					0.0173

“ $t = 100^\circ$ (vapor d'acqua).

15'	1.4595	0.8684	59.50	1.4691	0.0979
20	1.4595	0.9496	65.06	1.8621	0.0931
22	1.4596	0.9619	65.90	1.9325	0.0878
(¹) 30	1.4595	1.0234	70.11	2.3456	0.0782
media delle A C =					0.0929

Soluzione in alcool etilico.

“ $t = 66^\circ$ (vapor d'alcool metilico).

15'	1.4540	0.0590	4.06	0.0423	0.0028
30	1.4632	0.1046	7.15	0.0770	0.0026
35	1.4540	0.1353	9.30	0.1014	0.0029
60	1.4632	0.1599	10.92	0.1226	0.0020
120	1.4632	0.3788	25.89	0.3493	0.0029
960	1.4540	1.0430	71.73	2.5373	0.0026
media delle A C =					0.0026

“ $t = 78^\circ$ (vapor d'alcool etilico).

15'	1.4594	0.1107	7.59	0.0821	0.0055
20	1.4594	0.1476	10.11	0.1125	0.0056
35	1.4594	0.2386	16.35	0.1955	0.0056
media delle A C =					0.0056

(¹) Troppo piccola la A C perchè ci avviciniamo al limite: esclusa dalla media.

" $t = 100^\circ$ (vapor d'acqua).

15'	1.4621	0.2878	19.68	0.2450	0.0163
20	0.5848	0.1353	23.13	0.3009	0.0150
31	1.4621	0.4059	27.75	0.3840	0.0125
media delle A C = 0.0146					

Soluzione in alcool propilico normale.

" $t = 66^\circ$ (vapor d'alcool metilico).

Tempo in minuti	Peso del miscuglio senza solvente	Peso del joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	A'C
15'	1.4509	0.0332	2.36	0.0242	0.0016
25	1.4509	0.0590	4.07	0.0424	0.0017
40	1.4509	0.0910	6.27	0.0669	0.0017
60	1.4509	0.1279	8.82	0.0966	0.0016
media delle A C = 0.0016					

" $t = 78^\circ$ (vapor d'alcool etilico).

15'	1.4613	0.0849	5.81	0.0617	0.0041
30	1.4613	0.1722	12.53	0.1433	0.0047
45	1.4613	0.2337	15.99	0.1903	0.0042
63	1.4613	0.3272	22.39	0.2885	0.0046
media delle A C = 0.0044					

" $t = 100^\circ$ (vapor d'acqua).

15'	1.4737	0.1673	11.35	0.1280	0.0085
30	1.4737	0.2927	19.86	0.2478	0.0083
media delle A C = 0.0084					

Soluzione in alcool isopropilico.

" $t = 66^\circ$ (vapor d'alcool metilico).

15'	1.4572	0.0320	2.19	0.0223	0.0015
32	1.4572	0.0664	4.56	0.0477	0.0015
50	1.4572	0.0873	5.99	0.0637	0.0013
95	1.4572	0.1624	11.14	0.1255	0.0013
media delle A C = 0.0014					

" $t = 78^\circ$ (vapor d'alcool etilico).

15'	1.4600	0.0615	4.21	0.0439	0.0029
53	1.4600	0.1734	11.88	0.1348	0.0025
70	1.4600	0.2189	15.00	0.1765	0.0025
media delle A C = 0.0026					

" $t = 100^\circ$ (vapor d'acqua).

15'	1.4787	0.0517	3.49	0.0362	0.0020
18	1.4720	0.0492	3.34	0.0345	0.0019
20	1.4720	0.0517	3.49	0.0362	0.0018
30	1.4787	0.0541	3.66	0.0380	0.0013
36	1.4720	0.0504	3.43	0.0355	0.0010

« La quantità trasformata rimane costante con l'aumentare del tempo; perciò rappresenta il limite di formazione.

Soluzione in alcool allilico.

« $t = 100^\circ$ (vapor d'acqua).

15'	1.4808	0.4772	32.22	0.4754	0.0317
20	1.4808	0.5658	38.21	0.6184	0.0309
30	1.4808	0.6544	44.19	0.7918	0.0264
					media delle A C = 0.0297

Soluzione in alcool benzilico.

« $t = 100^\circ$ (vapor d'acqua).

10'	0.6509	0.2534	38.93	0.6370	0.0637
15	0.6509	0.3050	46.78	0.8790	0.0587
20	0.6509	0.3370	48.22	1.0738	0.0537
					media delle A C = 0.0587

« Oltre che con questi alcool sperimentai nelle stesse condizioni con altri solventi come l'etere etilico, il benzolo, il mercaptano etilico, l'acetone. I primi, cioè l'etere etilico, il benzolo scaldati anche per 2880 minuti a 60° non diedero affatto formazione di joduro di trietilsolfina e così pure a 80° e a 100° . A temperatura ordinaria dopo due mesi osservai la formazione di piccole quantità. Nel mercaptano etilico come solvente, scaldato tanto a 66° quanto a 100° , per 60' minuti non ebbi affatto formazione di joduro solfinico.

« A 100° l'acetone diede luogo alla formazione di una piccolissima quantità di joduro di trietilsolfina come si può vedere dai seguenti numeri:

« $t = 100^\circ$ (vapor d'acqua).

Tempo in minuti	Peso del miscuglio senza solvente	Peso del joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	A C
15	1.2164	0.0037	0.33	0.0033	0.0002
31	1.2164	0.0049	0.40	0.0040	0.0001
					media delle AC = 0.00015

« Visto che questi solventi ritardano assai e anche impediscono la formazione del joduro di trietilsolfina ho creduto abbastanza dimostrata la loro diversità di comportamento coi precedenti alcool e non ho fatto altre ricerche con essi.

« Klinger e Maassen scaldando in tubi chiusi a 140° il joduro di trietilsolfina in alcool metilico riuscirono a trasformarlo in ioduro di trimetilsolfina: ora sorgeva spontanea l'obbiezione se nelle condizioni in cui sperimentai una trasformazione simile potesse aver luogo. Mi accertai che non era avvenuta nessuna sostituzione di gruppi metilici agli etilici; in primo luogo osservando i cristalli del joduro fra i quali non ne osservai di quelli monometrici quali dovrebbero essere quelli di trimetil o di dimetiletilsolfina; inoltre trasformando

il joduro di trietilsolfina ottenuto nelle condizioni da me descritte a 100°, in cloruro per mezzo del cloruro d'argento, indi precipitando con cloruro di platino, e determinando il platino.

Da gr. 0,2904 di cloroplatinato ebbi gr. 0.0868 di platino.

« Cioè per 100:

calcolato per il cloroplatinato di trietilsolfina	trovato
30.07	29.90

« La quantità di solvente da me aggiunto, un egual volume, è affatto arbitraria, perciò ho voluto vedere se l'aumento o la diminuzione del solvente facesse variare la legge dell'accelerazione e se il solvente desse la massima accelerazione quando si trova in rapporti molecolari con le sostanze che reagiscono.

« Per questa prova scelsi il solvente che aveva dimostrato maggior influenza, cioè l'alcool metilico alla temperatura di 100°.

Soluzione in una molecola di alcool metilico.

(Circa 1/2 di alcool per 1 di miscuglio).

« $t = 100^\circ$ (vapor d'acqua).

Tempo in minuti	Peso del miscuglio senza solvente	Peso del joduro di solfina formatosi	x Percentuale	$\frac{x}{A-x}$	A C
15'	1.3467	0.3542	26.30	0.3057	0.0204
25	"	0.4600	34.15	0.5186	0.0207
32	"	0.5314	39.45	0.6515	0.0204
					media delle A C = 0.0205

« Durante il riscaldamento avviene una separazione in due strati.

Soluzione a volume eguale di alcool metilico.

(Riportato dalla tabella precedente).

15'	1.4595	0.8684	59.50	1.4691	0.0979
20	"	0.9496	65.06	1.8621	0.0931
22	"	0.9619	65.90	1.9325	0.0878
(1) 30	"	1.0234	70.11	2.3456	0.0782
					media delle A C = 0.0929

Soluzione con 2 volumi di alcool metilico.

15'	1.3218	0.6298	47.64	0.9098	0.0606
20	"	0.7380	55.83	1.2640	0.0632
25	"	0.8093	61.23	1.5793	0.0632
30	"	0.8512	64.39	1.8082	0.0603
					media delle A C = 0.0618

Soluzione con 4 volumi di alcool metilico.

15'	1.3188	0.4502	34.13	0.51814	0.0345
20	"	0.5560	42.15	0.7286	0.0364
25	"	0.6519	49.43	0.9774	0.0391
30	"	0.6888	52.22	1.0929	0.0364
					media delle A C = 0.0366

(1) Esclusa dalla media.

« Riassumendo dunque, se si confrontano i risultati ottenuti dallo studio della velocità di reazione del solo joduro d'etile con il solfuro d'etile senza intervento di alcun solvente e che ho esposto in una mia precedente Nota, con quelli che appaiono dalle precedenti tabelle, si vede dimostrata ed evidente l'azione acceleratrice del solvente.

« Infatti:

Medie delle A C

	$t = 41^\circ$	$t = 66^\circ$	$t = 80^\circ$	$t = 100^\circ$
Miscuglio senza solvente	0.00013	0.00034	0.00014	0

« Oltre a ciò si nota una progressiva accelerazione con l'aumentare della temperatura fatta eccezione per l'alcool isopropilico.

Medie delle A C

	$t = 66^\circ$	$t = 78^\circ$	$t = 100^\circ$
Alcool metilico una molecola	—	—	0.0205
" " volume eguale	0.0052	0.0173	0.0929
" " 2 volumi	—	—	0.0618
" " 4 volumi	—	—	0.0366
" etilico volume eguale	0.0026	0.0056	0.0146
" propilico normale " "	0.0016	0.0044	0.0084
" isopropilico " "	0.0014	0.0026	—
" allilico " "	—	—	0.0297
" benzilico " "	—	—	0.0587
Acetone " "	—	—	0.0015

« Per rendere più evidente questo fatto farò eguale ad uno la massima velocità ottenuta quando si aveva il miscuglio senza solvente, cioè la media avuta alla temperatura di 66° , avremo così i rapporti di accelerazione dovuti al solvente:

$$0.00034 = 1$$

SOLVENTI	$t=66^\circ$	$t=78^\circ$	$t=100^\circ$
Alcool metilico una molecola . . .	—	—	60.3
" " volumi eguali . . .	15.3	50.9	273.1
" " 2 volumi	—	—	181.7
" " 4 volumi	—	—	107.6
" etilico volumi eguali . .	7.6	16.5	42.9
" propilico " " . .	4.7	12.9	24.7
" isopropilico " " . .	4.1	7.6	—
" allilico " " . .	—	—	87.3
" benzilico " " . .	—	—	172.6
Acetone " " . .	—	—	0.44

« Quanto poi all'influenza della quantità di solvente appare evidente che sino a un certo limite aumentando essa aumenta la velocità, passato questo limite succede invece il caso inverso. Del resto un simile comporta-

mento era anche in parte prevedibile perchè nel caso di una piccolissima quantità di solvente si capisce come il prodotto della reazione in certo modo sia da esso assorbito e separato dal miscuglio formando una soluzione che non contiene più le sostanze poste a reagire; mentre nel caso di grandi quantità di solvente disseminandosi le molecole o gli joni in maggior volume rendono men numerosi gli urti e perciò la combinazione.

« L'influenza della natura del solvente credo anch'io col Menshutkin sia da ricercarsi esclusivamente nella sua costituzione chimica anzichè nelle sue proprietà fisiche e questo appare ancora meglio in queste mie ricerche dove sono essenzialmente i solventi ossidrilici quelli che hanno prodotto forti accelerazioni e dove contrariamente a quello che aveva osservato il Menshutkin stesso l'acetone non produce quasi accelerazione. Questo è secondo me un fatto assai importante per convalidare l'ipotesi che il solvente agisca per la sua azione disgregante e l'osservazione del Menshutkin che sembri esistere una relazione tra la conducibilità degli elettroliti e la potenza acceleratrice viene qui confermata trovandosi negli alcoli che, come corpi del tipo acqua favoriscono la dissociazione elettrolitica, il massimo di accelerazione. Io ho esaminato se in soluzione alcoolica il joduro di etile e il solfuro di etile presentavano una conducibilità elettrica maggiore che quando sono soli, ma le differenze non sono che piccolissime; e anche il miscuglio equimolecolare sciolto nell'alcool e subito esaminato alla temperatura ordinaria non presentava conducibilità maggiore: ma non si può escludere che una certa dissociazione possa realmente aver luogo e su ciò tornerò fra breve.

« Del rimanente essendo il joduro solfinico solubile nei solventi che più accelerano credo che l'azione di questi possa ricevere almeno in parte una spiegazione analoga a quella che detti per l'acqua.

« In ultimo faccio notare come secondo le mie esperienze l'accelerazione diminuisce coll'aumentare del peso molecolare negli alcool della serie grassa satura, mentre per gli alcool allilico e benzilico si ha una forte accelerazione, e inoltre che mentre per gli alcool primari il joduro solfinico formatosi a 100° ha un limite di formazione molto elevato, invece nell'alcool isopropilico questo limite è molto basso ».

Chimica-Fisica. — *Sul potere rifrangente dell'alcool furanico, dell'acido piromucico e dei suoi eteri.* Nota di G. GENNARI ⁽¹⁾, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« In una Memoria intitolata: *Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici* R. Nasini e G. Carrara, hanno dimostrato che il furano e il dimetilfurano, in ispecie il primo, si comportano

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