

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

logico ammettere che se la cellula a selenio in un certo istante ha una data resistenza, diversa dall'ordinaria, da quell'istante la resistenza vada aumentando successivamente, e ciò sempre alla stessa guisa indipendentemente dall'essere stata prima colpita da luce più o meno intensa e per tempi più o meno lunghi.

« È in base a questa considerazione che io mi sono limitato a fare le osservazioni riportate, senza cambiare mai più la distanza della cellula dallo specchio e la intensità del raggio luminoso. Solo, se avessi adoperato un raggio di luce più intenso avrei ottenuto in più un tratto di curva precedente a quello disegnato nella figura.

« Dalla natura della curva della fig. 7, si rileva facilmente che l'azione della luce sul selenio è molto lenta, e che essa non è utilizzabile nel problema della visione a distanza con l'elettricità, tale come è stato presentato da Weiller, Sutton, Brillouin ed altri ».

**Fisica.** — *Sopra un nuovo metodo di misura del calore di vaporizzazione dei liquidi.* Nota del prof. STEFANO PAGLIANI, presentata dal Socio BLASERNA.

**Fisica terrestre.** — *Velocità di propagazione delle principali scosse del terremoto di Zante a Catania.* Nota del prof. A. RICCÒ, presentata dal Socio BLASERNA.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Chimica fisica.** — *Velocità di reazione in sistemi non omogenei. Decomposizione del cloruro di solforile* (1). Nota di G. CARRARA e I. ZOPPELLARI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« Lo studio della velocità di reazione in sistemi omogenei ha dato splendidi risultati, ed ha permesso l'applicazione a priori (nel massimo numero dei casi) di regole fisse per le quali si può prevedere quale sarà l'andamento di una reazione, conoscendo il numero delle molecole che vi prende parte; e inversamente, con grande probabilità, dalla conoscenza della velocità di una reazione si può dedurre il numero di molecole che vi partecipano. Invece lo studio della velocità di reazione in sistemi eterogenei non ha dato egualmente buoni risultati, per quanto si sia introdotto un altro elemento nell'equazione e cioè la superficie di contatto. Questo fatto è originato da una serie di difficoltà sperimentali, dipendenti da cause che riesce difficile di eliminare.

« Infatti nella reazione tra un solido e un liquido, che è il caso più

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

studiato, la grandezza, la natura della superficie di separazione, la presenza in esse anche di piccolissime tracce di impurezze, la maggiore o minore capacità di diffusione del prodotto di reazione ecc., sono tutte cause di piccole variazioni, le quali impediscono di ottenere numeri che rappresentino la velocità di reazione.

« Nella presente Nota mostriamo come con certe precauzioni si possa determinare la velocità di reazione in un sistema eterogeneo costituito da due liquidi, e mostriamo come l'equazione del sistema omogeneo sia in questo caso rispondente allo scopo.

« Il processo sperimentale da noi usato è quello che si segue nello studiare l'azione degli acidi sopra i metalli; determinando cioè la quantità di sostanza trasformata per una determinata superficie, quando la sostanza trasformante fosse in quantità tale da rendere il volume della sostanza trasformata una quantità trascurabile.

« Le difficoltà da vincere in questo caso, erano specialmente quelle prodotte dal fatto che, nelle vicinanze della superficie di contatto essendovi una grande quantità di sostanza trasformata in soluzione, avrebbe potuto alterarsi l'andamento della velocità di reazione; inoltre l'agitazione avrebbe potuto alterare la superficie, la quale, perchè i risultati fossero comparabili dovrebbe restare costante.

« Siamo riusciti a vincere queste difficoltà nel modo che diremo, e crediamo che il processo da noi adottato potrà anche in seguito servire allo studio di altre numerose reazioni analoghe.

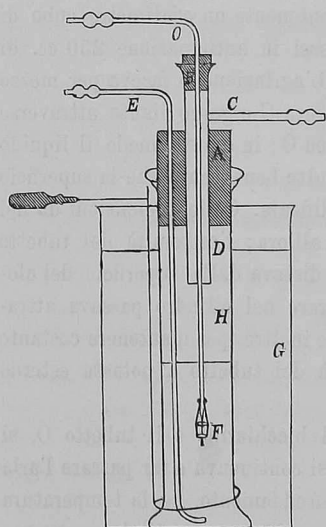


FIG. 1.

« L'apparecchio del quale ci siamo serviti è il seguente fig. 1. Esso consta di un largo cilindro H, il quale è chiuso alla parte superiore da un tappo A il quale porta un tubetto E che si prolunga fino alla parte inferiore del cilindro, mentre l'altra tubulatura porta una canna D larga 20 mm. con una tubulatura laterale C; la sommità è chiusa da un tappo B, attraversato da un tubo O, che finisce in punta affilata di circa mm. 0,5 di diametro e che arriva sino a due terzi dell'altezza del cilindro. Verso l'estremità inferiore del tubo O, attaccati ad un anello di platino sostenuto da una rigonfiatura nel vetro, stanno appesi tre fili di platino che sostengono un altro anello dove si pone il bicchierino F,

in modo che la tubulatura affilata O riesca a 15 mm. circa dal fondo del bicchierino (fig. 2).

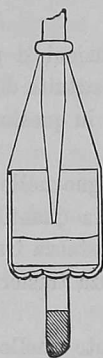
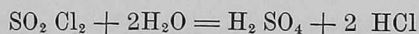


FIG. 2.

« Questo bicchierino, di cui si può variare il diametro a volontà, deve però essere sufficientemente largo onde non faccia sentire al liquido l'influenza della capillarità; noi lo abbiamo usato del diametro di 17 mm.; oltre a ciò deve avere il fondo perfettamente piano e portare nella parte centrale inferiore esterna una piccola appendice di vetro con mercurio onde zavorrarlo e tenerlo verticale. Il cilindro così montato è immerso in un altro più grande contenente acqua, la cui temperatura si mantiene costante con un agitatore. Per temperature distanti qualche decina di gradi dalla temperatura ambiente, abbiamo posto oltre che nel bagno esterno anche nel liquido interno un termometro, e abbiamo mantenuto costante la temperatura facendo arrivare nel bagno esterno una corrente di vapore d'acqua che si poteva interrompere a volontà.

« Abbiamo studiato prima di tutto come tipo di queste reazioni l'azione dell'acqua sul cloruro di solforile che come è noto avviene secondo l'equazione



inoltre abbiamo studiato l'influenza dell'idrato potassico su questa velocità di reazione.

« L'operazione si faceva immergendo nel cilindro, attraverso la tubulatura D il bicchierino sospeso al tubo O e contenente un centimetro cubo di cloruro di solforile. Nel cilindro si erano messi in anticipazione 250 cc. di acqua, e portati poi alla temperatura voluta. L'agitazione si faceva per mezzo di una corrente d'aria aspirata per la tubulatura C e gorgogliante attraverso l'acqua per l'estremità inferiore dei tubetti E ed O; in questo modo il liquido nel bicchierino e nel cilindro viene agitato molto bene, senza che la superficie di contatto del cloruro di solforile venga modificata. Colle dimensioni da noi adottate, la velocità dell'aria era di tre litri all'ora; l'estremità del tubetto affilato aveva il diametro di circa mm. 0,4 e distava dalla superficie del cloruro di solforile mm. 5. L'aria prima di entrare nel cilindro passava attraverso due tubi ad U contenenti potassa solida, e inoltre, per mantenere costante il gorgoglio d'aria nel bicchierino, l'estremità del tubetto a potassa esterno era tirata in un filo capillare.

« Trascorso il tempo voluto si levava il bicchierino e il tubetto O, si chiudeva la tubulatura con un altro tappo e si continuava a far passare l'aria per completare il miscuglio; poscia, dopo raffreddamento, se la temperatura era superiore a quella ambiente, si prelevavano 25 cc. e si titolava con potassa decinormale l'acidità e nel caso in cui usammo 250 cc. di soluzione



decinormale di potassa invece che d'acqua, si titolava l'alcalinità restante con un acido decinormale. Dai centimetri cubi di alcali assorbito, con l'equazione sopra scritta calcolammo la quantità di cloruro di solforile trasformato.

« Naturalmente ci sono varie precauzioni da prendere; prima di tutto impedire che, durante l'introduzione del bicchierino con il cloruro di solforile, l'agitazione prodotta dall'immersione non ne faccia uscire qualche gocciolina aumentando così la superficie di contatto. Noi siamo riusciti ad evitare questo inconveniente prelevando 3 o 4 cc. dai 250 misurati e ponendoli nel bicchierino prima dell'immersione per mezzo di una pipetta affilata, poi abbiamo fatto arrivare sul fondo il cloruro di solforile; ovvero coprendo con quei pochi centimetri cubi d'acqua il cloruro di solforile che già si era messo nel bicchierino. Va da sè che il tempo si conta dal contatto dell'acqua col cloruro di solforile nel bicchierino, e che ci siamo assicurati che nel brevissimo tempo che trascorre dal versamento del cloruro di solforile sott'acqua all'immersione del bicchierino, non si ha un aumento di temperatura possibile. Un'altra precauzione è la regolarità dell'efflusso, la quale si ottiene facilmente quando si osservino i dettagli da noi esposti e si misuri l'acqua che affluisce dall'aspiratore in un determinato tempo.

« Ci siamo persuasi con opportune esperienze, che un eccesso d'acqua maggiore di 250 cc. non ha nessuna azione sulla velocità di decomposizione del cloruro di solforile.

« Nella tabella seguente diamo i risultati delle nostre esperienze e dei nostri calcoli secondo la formola logaritmica nota  $\frac{1}{t} \lg \frac{A}{A-x} = AC$ , che vale per i sistemi omogenei, prendendo  $A = 1$  e la formola

$$\frac{1}{tO} \lg \frac{A}{A-x} = A'C'$$

per sistemi eterogenei, essendo  $t$  il tempo e  $O$  la superficie di contatto. Abbiamo calcolato i valori di  $\lg \frac{A}{A-x}$ , giacchè molti sperimentatori si limitano a dare questi invece degli altri  $\ln \frac{A}{A-x}$  che sono ai primi proporzionali; per ciò che riguarda l'andamento della reazione è perfettamente lo stesso riferirsi ai logaritmi naturali o a quelli volgari.

« Il cloruro di solforile bolliva a 69°5 (colonna nel vapore) alla pressione di 755, a 0°.

« La superficie bagnata era di cq. 2,37 temperatura = 10°.

« È facile a comprendersi che essendo 2,3025 il fattore per passare dai logaritmi volgari a quelli naturali ed essendo  $O = 2,37$  i numeri  $AC$  e  $A'C'$

risultano quasi identici: ciò non avverrebbe naturalmente se la superficie fosse diversa.

| Tempo<br>in<br>minuti | per 25 cc.             |  | $lg \frac{A}{A-x}$ | AC      | $lg \frac{A}{A-x}$ | A'C'    |
|-----------------------|------------------------|--|--------------------|---------|--------------------|---------|
|                       | CC di KOH<br>assorbiti | $\frac{N}{10}$<br>SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>scomposto |                    |         |                    |         |
| 30                    | 2,8                    | 0,0094   | 0,00410632         | 0,00014 | 0,00945480         | 0,00013 |
| 45                    | 4,6                    | 0,0155   | 0,00672269         | 0,00015 | 0,01547899         | 0,00014 |
| 75                    | 6,8                    | 0,0229   | 0,01004541         | 0,00013 | 0,02312955         | 0,00013 |
| 90                    | 8,25                   | 0,0278   | 0,0122465          | 0,00014 | 0,02819756         | 0,00013 |
| 120                   | 9,2                    | 0,0310   | 0,01367970         | 0,00011 | 0,03149750         | 0,00011 |
| 150                   | 13,0                   | 0,0438   | 0,0189966          | 0,00013 | 0,04372815         | 0,00012 |
| 180                   | 14,0                   | 0,0472   | 0,0216440          | 0,00012 | 0,04983540         | 0,00012 |
| 240                   | 18,0                   | 0,0607   | 0,02718646         | 0,00011 | 0,06259682         | 0,00011 |
| 300                   | 21,6                   | 0,0729   | 0,03249788         | 0,00011 | 0,07482636         | 0,00011 |
| 330                   | 23,8                   | 0,0803   | 0,0363494          | 0,00011 | 0,08369449         | 0,00011 |
| 390                   | 27,9                   | 0,0941   | 0,0429691          | 0,00011 | 0,09893635         | 0,00011 |
| 450                   | 34,5                   | 0,1096   | 0,0503798          | 0,00011 | 0,15599948         | 0,00011 |

Temperatura = 30°.

|     |      |        |            |         |            |         |
|-----|------|--------|------------|---------|------------|---------|
| 30  | 5,8  | 0,0195 | 0,00851501 | 0,00028 | 0,01960581 | 0,00027 |
| 45  | 7,6  | 0,0256 | 0,01123201 | 0,00025 | 0,02586170 | 0,00024 |
| 60  | 9,7  | 0,0327 | 0,01443653 | 0,00024 | 0,03324011 | 0,00023 |
| 120 | 19,7 | 0,0664 | 0,02983002 | 0,00025 | 0,06868362 | 0,00024 |

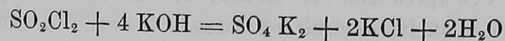
In soluzione decinormale d'idrato potassico alla temperatura di 10°.

|     |      |        |            |         |             |         |
|-----|------|--------|------------|---------|-------------|---------|
| 60  | 5,8  | 0,0195 | 0,00851501 | 0,00014 | 0,01960581  | 0,00014 |
| 120 | 11,3 | 0,0381 | 0,01682449 | 0,00014 | 0,03873838  | 0,00014 |
| 180 | 13,3 | 0,0449 | 0,01994668 | 0,00011 | 0,04592723  | 0,00011 |
| 240 | 19,0 | 0,0641 | 0,02873388 | 0,00012 | 0,066149758 | 0,00011 |

« Dai numeri sopra esposti si può rilevare facilmente che l'andamento della reazione, come apparisce dalla costante AC, segue la regola logaritmica delle reazioni monomolecolari in sistemi omogenei. I valori assoluti quali risultano dalla A'C', come è ben naturale seguono lo stesso andamento essendo dedotti dagli stessi valori.

« L'aumento di temperatura fa aumentare la velocità, e gli idrati alcalini in soluzione non la modificano, perchè come si vede abbiamo una stessa velocità, sia che si adoperi l'acqua, sia che si adoperi una soluzione decinormale di idrato potassico.

« Noi crediamo questo fatto di una certa importanza, perchè si sarebbe anche potuto supporre che la presenza d'un alcalo il quale non è in quantità come l'acqua tale da ritenersi grandissima rispetto a quella del cloruro di solforile, modificasse l'andamento della reazione, si avrebbe



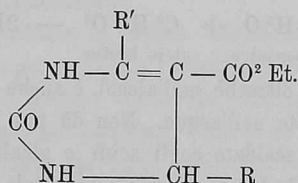
mentre invece visto che la velocità rimane la stessa, bisogna ammettere che avvenga prima la scomposizione del cloruro di solforile per parte dell'acqua, e che poscia i prodotti di scomposizione reagiscano con la potassa.

« Il metodo da noi descritto crediamo potrà prestarsi alla soluzione di altri simili problemi, e su di esso contiamo di ritornare ».

**Chimica.** — *Etere Benzalbiuretamidocrotonico e Benzalbiureto* (1). Nota del dott. PIETRO BIGNELLI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Benzalbiuretamidocrotonico.

« Nella Memoria pubblicata nella Gazzetta chimica (1) descrissi una serie di Uramidi aldeidiche degli eteri acetil ed ossalacetico. Dimostrai come la reazione fra urea, aldeide e gli eteri sopramenzionati fosse generale, nel senso che posti a reagire in quantità equimolecolari, mediante eliminazione di due molecole d'acqua, dettero sempre composti a catena chiusa e colla formola generale seguente:



ove con R si indichi un residuo aldeidico qualunque e con R' il (— CH<sup>3</sup>) dell'etere acetilacetico, oppure il (— CO<sup>2</sup> C<sup>2</sup> H<sup>5</sup>) dell'etere ossalacetico.

« Mi rimaneva da provare se la reazione succedeva anche con un'altra amide di costituzione e funzione poco diversa dall'urea; per questo, nella reazione che descriverò, sostituii all'urea il biureto idrato.

« A ricadere feci bollire per 4-5 ore una miscela formata di gr. 12,1 di biureto idrato finamente polverizzato, con gr. 10,6 di aldeide benzoica e gr. 13 di etere acetilacetico in 40-50<sup>cc</sup> di alcool assoluto, a cui aggiunsi ancora un paio di gocce di acido cloridrico concentrato. Per ebollizione a poco a poco il biureto si scioglie e il liquido si colora in giallo.

« Per raffreddamento si deposita dal liquido una sostanza solubile in alcool, molto più a freddo che non a caldo, dal quale si deposita in ciuffi di piccoli aghi fusibili a 184°-185°.

(1) Lavoro eseguito in parte nel laboratorio del prof. Schiff e parte in quello del prof. Guareschi.

(2) Gazz. chim. t. XXIII, parte 1<sup>a</sup>, 1893.