

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

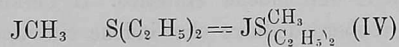
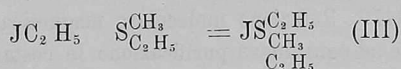
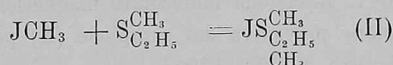
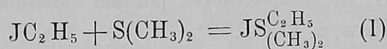
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

Chimica fisica. — *Sui coefficienti di affinità dei solfuri alchilici per gli joduri alchilici* <sup>(1)</sup>. Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« In un mio precedente lavoro <sup>(2)</sup> ho riassunto i fatti che stavano pro e contro l'ipotesi di una diversità fra le valenze dello solfo, ed ho mostrato come questa ipotesi non sia del tutto destituita di fondamento, malgrado che fino ad ora non si sieno ottenuti isomeri che chiamerò di valenza, i quali solo potevano darne una dimostrazione rigorosa.

« In un'altra mia Nota <sup>(3)</sup> ho accennato alla possibilità di chiarire l'importantissimo argomento servendosi della velocità di reazione e cioè studian dola nei casi indicati dalle reazioni seguenti:



« Infatti dai lavori di Klinger e Maassen <sup>(4)</sup> si è dimostrata l'identità dei caratteri fisici e cristallografici del joduro di dimetiletilsolfina e di alcuni suoi sali doppi, tanto quando lo si otteneva con la (I) che con la (II) reazione e così pure del joduro di dietilmetilsolfina e de' suoi derivati tanto se ottenuti con la reazione (III) che con la (IV).

« Questa prova che sarebbe sufficiente nei casi di isomeria ordinari non lo è per questo caso speciale. Perchè questa isomeria, della quale non si conosce alcun caso veramente sicuro, potrebbe, invece che con le ordinarie diffe-

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

<sup>(2)</sup> *Sopra alcune tetine isomere*. Rendiconti R. Accademia dei Lincei, Classe di Scienze fisiche ecc., vol. II, 1° semestre, anno 1893, pag. 180.

<sup>(3)</sup> *Sulla velocità di reazione tra il joduro d'etile e il solfuro d'etile ecc.* Rend. R. Acc. Lincei, Classe di Scienze fisiche ecc., vol. II, 2° sem., anno 1893, pag. 408.

<sup>(4)</sup> *Ueber einiger Sulfinverbindungen und die Valenzen des Schwefels*. Liebig' Annalen. CCXLIII, pag. 193, anno 1888.

renze di caratteri fisici, manifestarsi con una diversa capacità di reagire dei costituenti fra loro, durante la formazione.

« Ora queste solfine, nell'ipotesi di una diversità fra le quattro valenze dello solfo, dovrebbero differire solo per la valenza occupata dai diversi gruppi. Difatti è evidente che l'etile nella (I) non occuperebbe la stessa valenza che nella (II), e così pure il metile nella (III) non occuperebbe la stessa valenza del metile nella (IV). Dunque, sempre nell'ipotesi accennata, è naturale che se il gruppo alchilico si unirà a preferenza con una che con un'altra valenza dello solfo si avrà, a parità di temperatura, una maggior velocità di formazione del joduro solfinico quando il gruppo potrà occupare il posto preferito senza spostarne un altro che già lo occupa.

« Partendo appunto da tale concetto, ho intrapreso lo studio di questa velocità di reazione.

« Dovetti operare a temperatura bassa (0°) onde non incorrere negli errori che possono produrre le reazioni secondarie, per le quali si finisce ad avere la sostituzione dei gruppi alchilici più alti con i più bassi.

« La temperatura venne mantenuta con ghiaccio finamente pesto in un apparecchio dal quale poteva scolare l'acqua.

« Il metodo è identico a quello da me seguito per la determinazione della velocità di formazione della trietilsolfina e descritto nella mia Nota sopra accennata.

« Il tempo venne misurato in ore. Il calcolo venne fatto con la solita equazione delle reazioni bimolecolari, che, nella sua espressione finale, si riduce come è noto a

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

dove  $x$  rappresenta la quantità trasformata su 100 parti di miscuglio equimolecolare,  $A = 100$  rappresenta il miscuglio equimolecolare primitivo,  $t$  il tempo in ore.

« In un caso ho dovuto, in causa della grande velocità di formazione, sottrarre alla quantità trasformata e al tempo un coefficiente iniziale.

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

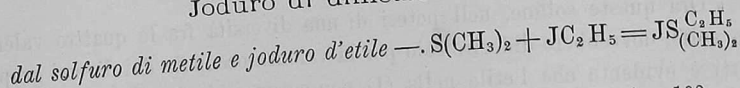
« Il solfuro di metile bolliva a 37°.5 (colonn. nel vapore) a 758 mm. a 0°.

« Il solfuro di metile preparato secondo il metodo di Krüger bolliva a 66°.5-67°.5 (colonna nel vap.) alla pressione di 763 mm. a 0°.

« Il joduro d'etile bolliva a 72°.5-73°.5 (colonn. nel vapor.) alla pressione di mm. 762.2 a 0°.

« Il joduro di metile bolliva a 43° (colonn. nel vapor.) alla pressione di mm. 763°. a 0°.

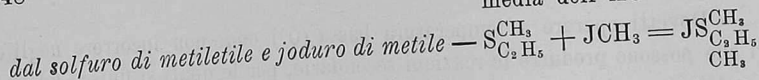
Joduro di dimetiletilsolfina.



temperatura = 0°

Tempo in ore	Peso del miscuglio in grammi	Peso del joduro formatosi	x percentuale	A = 100	
				$\frac{x}{A-x}$	AC
260	1.4361	0.0850	5.92	0.06292	0.000241
290	"	0.1134	7.89	0.08565	0.000295
330	"	0.1221	8.50	0.09290	0.000281
354	"	0.1308	9.10	0.10011	0.000282
548	"	0.1635	11.38	0.12841	0.000234

media dell AC = 0.00027

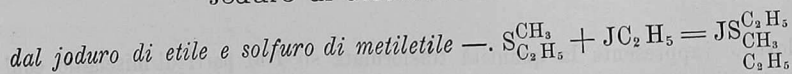


« La grande velocità di formazione mi obbligò in questo caso a sottrarre la quantità formatasi nelle prime tre ore, tenendo così conto del coefficiente iniziale che per tre ore è 0.04142:  
temperatura = 0°

Tempo in ore	Peso del miscuglio	Peso del joduro formatosi	x	A = 100	
				$\frac{x}{A-x}$	AC
15	1.4466	0.2167	14.98	0.17619	0.01174
20	"	0.2768	19.13	0.23655	0.01182
23	"	0.3074	21.24	0.26968	0.01172
46	"	0.5798	40.08	0.66889	0.01236
64	"	0.6671	46.42	0.86636	0.01353

media delle AC = 0.01223

Joduro di dietilmetilsolfina.



temperatura = 0°

Tempo in ore	Peso del miscuglio	Peso del joduro formatosi	x percentuale	A = 100	
				$\frac{x}{A-x}$	AC
24	1.3664	0.0058	0.42	0.00421	0.00017
50	"	0.0081	0.59	0.00592	0.00012
74	"	0.0139	1.02	0.01030	0.00014
115	"	0.0209	1.53	0.1553	0.00013

media delle AC = 0.00014

« In questa reazione si mette in libertà una piccola quantità di jodio trascurabile nelle determinazioni sopra esposte, ma che per tempi più lunghi colora la massa in rossastro. Questa eliminazione di jodio è ancora più sen-



sibile con l'elevazione di temperatura, come appare dalle determinazioni fatte alla temperatura del vapor d'etere, 36°, che qui sotto riporto. Ora non potendo escludere assolutamente che da questa reazione secondaria venga sensibilmente modificata la reazione principale che si considera, non ho creduto di estendere a tempi più lunghi e a temperature più elevate lo studio di detta reazione:

temperatura = 36°

				A = 100	
4	1.3592	0.0232	1.70	0.1729	0.00432
25	"	0.1693	12.46	0.14233	0.00570
48	"	0.3371	24.80	0.32978	0.00686

media delle AC = 0.0562

dal joduro di metile e solfuro d'etile —  $S(C_2H_5)_2 + JCH_3 = JS_{(C_2H_5)_2}^{CH_3}$

4	1.3700	0.0371	2.71	0.02785	0.00696
5	1.3707	0.0441	3.21	0.03316	0.00663
20	"	0.1670	12.18	0.13869	0.00693
26	"	0.2111	15.40	0.18203	0.00700
30	"	0.2482	18.11	0.22115	0.00737

media delle AC = 0.00697

« Riassumendo dunque, le medie delle costanti trovate alla temperatura di 0° sono le seguenti:

	AC
$JC_2H_5 + J(CH_3)_2 = JS_{(CH_3)_2}^{C_2H_5}$	0.000266
$SCH_3 + S_{C_2H_5}^{CH_3} = JS_{C_2H_5}^{CH_3}$	0.01223
$JC_2H_5 + S_{C_2H_5}^{CH_3} = JS_{C_2H_5}^{C_2H_5}$	0.00014
$JSH_3 + S(C_2H_5) = JS_{(C_2H_5)_2}^{CH_3}$	0.00697

« Dall'osservazione dei numeri che ho così ottenuto, appare evidentissima la diversa velocità di formazione degli stessi joduri solfinici a seconda del modo con cui si ottengono. È questa una prova decisiva in favore della diversità delle valenze dello zolfo? Io non lo credo, quantunque i risultati non sieno del tutto scoraggianti.

« Difatti si vede che i numeri più grandi della velocità di formazione sono quelli dove vi è il joduro di metile in reazione; è dunque naturale pensare che la diversità di velocità sia piuttosto causata dalla diversità del joduro che reagisce invece che dalla diversità delle valenze dello zolfo. Questa spiegazione è la più semplice e la più attendibile, però non esclude completamente l'altra poichè tutte due le cause potrebbero concorrere a dare lo stesso risultato, specialmente se si riflette che in una ipotesi o nell'altra doveva

essere certamente il composto più metilato o avente dei metili in reazione quello che si doveva formare con maggiore velocità; perchè, come ho fatto rilevare in altra mia Nota, mentre è facile fissare all'atomo di solfo un residuo alchilico più basso quando questo è già legato ad un altro più elevato, la reazione inversa non avviene o quasi; e così pure nelle solfine si osserva una tendenza al composto contenente un numero minore d'atomi di carbonio.

« Se questi fatti sieno poi causa o conseguenza è difficile determinarlo. Una certa idea però si può avere vedendo il comportamento di detti joduri in altre reazioni.

« Dallo studio fatto da W. Hecht, M. Conrad e C. Brückner sulla velocità di formazione degli eteri dagli alcoolati e joduri alchilici, tolgo i seguenti numeri (1):

		24°	AC	30°
Etilato sodico con	} joduro di metile	0.03136		0.06487
				0.05124
Metilato sodico con	} joduro di etile	0.007597		0.01571
				0.002414

« Anche qui si vede come la reazione sia molto più veloce quando vi è lo joduro di metile in reazione.

« Nel lavoro di Menschutkin sulla velocità di reazione degli alchili alogenati colle ammine organiche (2), venne determinata quella di vari joduri alchilici con la trietilammina. L'operazione venne fatta in soluzione di 15 volumi di benzolo e alla temperatura di 100°

		AC
trietilammina	} joduro di metile	0.665

« Anche qui è sempre lo joduro di metile quello che ha la maggior velocità di reazione. Però nei casi considerati da Hecht, Conrad e Brückner, la reazione è affatto diversa da quella da me studiata. Nella formazione degli eteri è una doppia decomposizione che avviene; mentre la formazione delle solfine è una vera addizione, piuttosto del tipo considerato dal Menschutkin; ma però da questo ancora molto diverso, perchè è in un caso il joduro di trietilmetilammonio che si forma, mentre nell'altro è quello di tetraetilammonio, e poi la reazione si operò in soluzione.

« Del resto, dando anche la dovuta parte all'influenza del joduro alchilico nell'accelerazione, resta sempre strano il comportamento così diverso dei due joduri nella formazione dello stesso composto; qui dove non si può par-

(1) *Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten*. Zeitschrift für Physikalische Chemie. vol. IV, pag. 273, ann. 1889.

(2) *Beiträge zur Kenntniss der Affinitätskoeffizient*. ecc. Zeitschr. f. Physik. Chem. vol. V, pag. 589, ann. 1890.

lare di dissociazione elettrolitica e dove non si può ammettere l'azione disgregante del solvente.

« Resta dunque difficile escludere assolutamente che anche il solfuro, che apparentemente dovrebbe restare inalterato, non prenda parte alla reazione e in questo caso la sua parte di influenza non potrebbe attribuirsi che alla diversa posizione che i gruppi andrebbero a prendere; però su questo argomento solo ulteriori studi potranno permettere di concludere.

« Lasciando per ora da parte la questione della diversità delle valenze, si può considerare l'azione degli ioduri alchilici sopra i solfuri alchilici nello stesso modo di quello degli acidi sopra le basi, dal punto di vista dello spartimento di una base fra due acidi o viceversa.

« È noto che si può prevedere *a priori* come si distribuirà una base fra due acidi con la nota formola (1)

$$\sqrt{\frac{C}{C_1}} = \frac{\xi}{1 - \xi}$$

dove C e C<sub>1</sub> sono le costanti di velocità di reazione dei due acidi con la base che si considera e ξ la quantità trasformata.

« L'impiego di questa formola per stabilire come un solfuro si spartisce fra due ioduri o un ioduro fra due solfuri, mi sembra un'applicazione interessante della teoria generale; la quale, estesa con opportuni studi a molti casi, potrà dare importanti risultati in chimica organica, offrendo il modo di prevedere in gran parte l'andamento di una reazione e di mettersi perciò nelle condizioni di avere un miglior rendimento nella preparazione di un prodotto.

« Prendendo per esempio il solfuro di metiletile e gli ioduri di metile e d'etile, da un miscuglio equimolecolare dei tre composti si potrà prevedere la quantità di ioduro di dimetiletilsolfina e di dietilmethylsolfina che si formerà.

« Difatti sostituendo alla formola i valori, si avrà

$$\sqrt{\frac{0.01223}{0.00014}} = \frac{\xi}{1 - \xi}$$

da cui si ha ξ = 0.9032.

« Per cui per 100 parti di solfuro di metiletile 90.32 si uniranno con lo ioduro di metile per dare lo ioduro di metiletilsolfina e 9.68 con ioduro di etile dando la dietilmethylsolfina.

« In questo caso speciale, siccome la determinazione dei due ioduri solfinici non si può fare che col metodo indiretto, determinazione del peso del miscuglio dei due ioduri e peso del jodio totale, ed i pesi molecolari non differiscono fra loro che di 14, la verifica sperimentale non è possibile; ma conto di ritornare sull'argomento, e di mostrare l'utilità di questa applicazione della cinetica chimica ».

(1) W. Ostwald. Lehrbuch der allg. Chemie. 1<sup>a</sup> Edizione. Vol. II, pag. 778.