

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCIII
1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

I° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

adoprandone uno strato di 15 millimetri, non si osservava aumento sensibile nell'ombra, ma era sempre trasparentissimo; e non ho potuto andare più oltre per mancanza di quel raro metallo.

Queste anomalie, che avevo più volte confermate nel giugno passato, non sapevo come spiegarle. Quando il prof. Roiti, scoprendo la crittrocrosi ⁽¹⁾, veniva a portare la luce sui fatti riferiti.

Il potere penetrante dei raggi X nel litio è paragonabile al potere diatermano del salgemma, che è indipendente dalla grossezza, e dalla sorgente. Si capisce anche che i poteri penetranti non sono assoluti, ma devono variare colla grossezza delle lastre. Forse riducendo i metalli a strati infinitesimi, i poteri penetranti potrebbero avere una relazione netta coi pesi atomici. Provai anche delle foglie sottilissime di metalli pesanti (Fe, Cu, Zn, Cd, Sn, Pt, Pb), le cui grossezze erano in ragione inversa dei pesi atomici; e le loro ombre sembravano tutte uguali, però sempre più scure di quelle dei metalli leggeri. Ma pensando che i metalli pesanti hanno trasparenze piccolissime, questo risultato favorevole potrebbe essere illusorio.

Conclusioni: 1°. Il metallo più trasparente ai raggi X è il litio, e la sua trasparenza non cresce colla grossezza dello strato, come si verifica pel potere diatermano del salgemma.

2°. L'anomalia della maggior trasparenza del sodio rispetto al potassio farebbe credere che la trasparenza pei raggi X sia una funzione del peso atomico, anzichè della densità.

Chimica. — *L'ossalato di metile in crioscopia.* Nota di G. AMPOLA e C. RIMATORI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Fra i numerosi solventi esaminati dal punto di vista crioscopico e che mostrano un comportamento diverso secondo la differente funzione chimica, non è stato finora preso in considerazione alcun etere della serie alifatica; per questo motivo abbiamo creduto non esser privo di interesse lo studio dell'ossalato di metile, tanto più che dall'esame fatto da Paternò sul veratrol (Rend. Acc. Linc. 1895, vol. IV, 2° sem.), risulta il fatto che questa sostanza quantunque neutra, dimostra nondimeno un comportamento eguale per le diverse sostanze. In altri termini sembra che la sostituzione dei metili ai due idrogeni degli ossidril fenici, non tolga al composto la facoltà di presentarsi in crioscopia come una sostanza di natura fenolica.

L'ossalato di metile si presta assai bene ad esser studiato come solvente, non solo per la costanza del punto di fusione (40 e 80), ma anche perchè presenta così poco marcato il fenomeno della surfusione da permettere di lavorare con più celerità e sicurezza.

I risultati ottenuti con diverse sostanze sono i seguenti:

⁽¹⁾ A Roiti, *Crittrocrosi* ecc. R. Lincei, Mem. luglio, 1896, e: *Un'altra esperienza di crittrocrosi*, Rendiconti, 6 sett. 1896.

I. Sostanze varie.

Toluene C^7H^8 . PM. = 92

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
1	0.4302	0.26	0.604	55.568	87.5
2	1.2314	0.79	0.643	59.156	
3	2.4104	1.38	0.572	52.624	
4	3.9050	2.06	0.527	48.484	
5	5.7677	2.78	0.481	44.252	
6	7.4244	3.34	0.449	41.308	
7	11.0409	4.57	0.413	37.996	
8	17.5794	6.34	0.360	33.120	
9	29.8805	9.04	0.302	27.784	175.0

Ossalato d'etile $C^6H^{10}O^4$. PM. = 146

10	0.2730	0.18	0.659	96.214	80.2
11	0.6379	0.26	0.407	59.422	
12	1.0055	0.38	0.377	55.042	
13	1.7529	0.68	0.387	56.502	
14	2.2110	0.79	0.357	52.122	148.0
15	3.0665	0.92	0.300	43.800	
16	4.9857	1.56	0.312	45.552	
17	7.4481	2.34	0.314	45.844	
18	9.8268	3.06	0.311	45.406	
19	13.6110	4.16	0.305	44.530	
20	33.5254	7.60	0.226	32.996	233.9

Bromoformio $CHBr^3$. PM. = 253

21	0.2522	0.14	0.555	140.415	95.2
22	0.8579	0.33	0.386	97.658	
23	1.6063	0.46	0.286	72.358	
24	2.3045	0.58	0.251	63.503	
25	3.2023	0.76	0.244	61.732	
26	4.3753	1.02	0.232	58.696	
27	5.6592	1.30	0.229	57.937	
28	7.2759	1.62	0.222	56.166	
29	10.7801	2.34	0.217	54.901	
30	14.6714	3.05	0.207	52.271	255.4
31	20.1180	4.08	0.202	51.106	
32	23.9790	4.65	0.190	48.070	
33	36.7482	6.67	0.181	45.793	292.1

Paraxilene $C^6H^4(C H_3)^2$. PM. = 106

34	0.3117	0.20	0.641	67.946	82.4
35	0.7185	0.42	0.583	61.798	
36	1.0341	0.62	0.599	63.494	
37	1.4104	0.77	0.545	57.776	
38	2.0289	1.08	0.532	56.392	
39	2.7538	1.39	0.504	53.424	
40	3.3608	1.68	0.499	52.894	
41	4.1605	2.08	0.499	52.894	
42	4.9424	2.46	0.497	52.682	106.3
43	6.1781	2.93	0.473	50.138	
44	7.8325	3.50	0.446	47.276	
45	9.7334	4.00	0.410	43.460	
46	12.1077	4.52	0.373	39.538	
47	13.7818	6.13	0.444	47.064	119.0

Nitrobenzina $C^6H^5 NO_2$. PM. = 123

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
48	0.4485	0.22	0.490	60.270	107.8
49	0.9252	0.44	0.475	58.425	
50	1.4138	0.64	0.452	55.596	
51	2.4115	1.08	0.447	54.981	
52	3.2895	1.40	0.426	52.398	
53	4.2508	1.84	0.432	53.136	
54	5.2716	2.25	0.426	52.398	
55	6.4584	2.73	0.422	51.906	
56	8.4270	3.24	0.384	47.232	
57	10.8379	4.14	0.381	46.863	
58	13.3148	5.01	0.376	46.248	
59	15.8487	5.84	0.368	45.264	
60	19.1672	6.90	0.359	44.157	
61	24.2659	8.10	0.333	40.959	158.7

Veratrol $C^6H^4(OCH_3)^2$. PM. = 138

62	0.4964	0.22	0.443	61.134	119.3
63	0.9913	0.36	0.363	50.094	
64	1.6802	0.60	0.357	49.266	
65	2.4982	0.87	0.348	48.024	
66	3.8201	1.30	0.340	46.920	
67	5.6927	1.94	0.340	46.920	
68	8.6771	2.84	0.327	45.126	
69	13.8572	4.24	0.305	42.090	
70	24.7227	6.78	0.274	37.812	192.9

II. Fenoli.

Fenol $C^6H^5 OH$. PM. = 94

71	0.3797	0.17	0.447	42.018	118.2
72	0.7557	0.34	0.449	42.206	
73	1.3055	0.71	0.543	51.042	97.3
74	2.1058	1.09	0.517	48.598	
75	2.9758	1.58	0.530	49.820	
76	4.6728	2.35	0.502	47.188	
77	6.0553	3.01	0.497	46.718	
78	7.6881	3.81	0.495	46.530	
79	9.7866	4.79	0.489	45.966	
80	11.6972	5.63	0.481	45.214	
81	13.3453	6.40	0.479	45.026	
82	17.6066	8.29	0.470	44.180	112.3

Timol $C^{10}H^{14}O$. PM. = 150

83	0.3992	0.11	0.275	41.250	192.2
84	0.8565	0.30	0.350	52.500	
85	1.3431	0.50	0.372	55.800	
86	2.5295	0.88	0.347	52.050	152.3
87	4.0003	1.38	0.344	51.600	
88	5.5342	1.80	0.327	49.050	
89	8.1931	2.59	0.318	47.700	
90	9.3075	2.94	0.315	47.250	
91	11.5922	3.64	0.314	47.100	
92	13.4566	4.13	0.306	45.900	
93	16.0807	4.88	0.303	45.450	
94	18.5149	5.52	0.298	44.700	
95	22.5904	6.51	0.288	44.200	
96	28.7187	7.92	0.275	41.250	192.2

III. Alcoli.

Trimetilcarbinol $C^4H^{10}O$. PM = 74

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
97	0.4215	0.14	0.332	24.568	159.2
98	0.7925	0.28	0.353	26.022	
99	1.3675	0.51	0.372	27.528	
100	1.8211	0.60	0.329	24.346	
101	2.5479	0.85	0.333	24.642	
102	3.6356	1.24	0.341	25.234	
103	4.9846	1.68	0.337	24.938	
104	6.3067	2.06	0.326	24.124	
105	7.8800	2.47	0.313	23.162	
106	9.7180	2.96	0.304	22.496	
107	11.6859	3.48	0.297	21.978	
108	17.1950	4.70	0.273	20.202	
109	27.0547	6.42	0.237	17.538	
110	46.6965	7.86	0.168	12.432	314.7

Etere dietilico della glicerina

$C^7H^{16}O^3$. PM. = 148

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
125	0.2439	0.07	0.287	42.476	184.2
126	0.7197	0.20	0.277	40.996	
127	1.3175	0.30	0.227	33.596	
128	2.0073	0.46	0.229	33.892	
129	2.7218	0.60	0.220	32.560	
130	4.1755	0.86	0.205	30.340	
131	6.4126	1.27	0.198	29.304	
132	9.2355	1.77	0.191	28.264	
133	15.8583	2.86	0.180	26.640	
134	24.8006	4.20	0.169	25.012	312.8

IV. Acidi.

Alcool caprilico $C^8H^{18}O$. PM = 130

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
111	0.3336	0.12	0.359	47.670	147.2
112	0.6755	0.20	0.296	38.480	
113	1.2689	0.40	0.315	40.950	
114	1.8655	0.56	0.301	39.130	
115	2.5723	0.75	0.291	37.830	
116	3.7591	1.04	0.276	35.880	
117	4.9672	1.32	0.265	34.450	
118	6.1572	1.60	0.259	33.670	
119	7.5740	1.89	0.249	32.370	
120	9.0155	2.22	0.246	31.980	
121	10.6280	2.54	0.238	30.940	
122	13.0360	2.91	0.223	28.990	
123	17.9490	3.60	0.200	26.000	
124	24.7834	4.34	0.175	22.750	302.1

Acido isobutirrico $C^4H^8O^2$. PM. = 88

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
135	0.3572	0.15	0.419	36.872	126.1
136	0.8389	0.36	0.429	37.752	
137	1.6253	0.62	0.381	33.528	
138	2.3749	0.94	0.395	34.760	
139	3.3978	1.27	0.373	32.824	
140	4.6956	1.77	0.376	33.088	
141	7.2194	2.53	0.350	30.800	
142	8.5348	2.92	0.342	30.096	
143	10.5656	3.53	0.334	29.392	
144	14.8365	4.57	0.308	27.104	
145	20.1022	5.83	0.290	25.520	
146	34.2881	8.39	0.244	21.472	216.6

Acido valerianico $C^5H^{10}O^2$. PM. = 102

N. d'ord.	Concen- trazione	Abbass. termom.	Coeffic. d'abbass.	Abbass. molecolare	Peso molecol.
147	0.2354	0.08	0.339	34.578	155.9
148	0.5624	0.20	0.336	34.272	
149	1.0366	0.36	0.347	35.394	
150	1.7248	0.63	0.365	37.230	
151	2.4079	0.84	0.348	35.496	
152	3.2246	1.15	0.356	36.312	
153	4.4418	1.48	0.333	33.966	
154	5.7250	1.83	0.319	32.538	
155	6.9363	2.16	0.311	31.722	
156	8.7305	2.72	0.311	31.722	
157	11.0143	3.33	0.302	30.804	
158	13.9299	3.98	0.285	29.070	
159	19.9186	5.16	0.259	26.418	
160	32.2230	6.01	0.186	18.972	284.2

Nel considerare i risultati esposti, colpisce subito il fatto che l'ossalato di metile dimostra un andamento diverso da quello presentato dal veratrol, e che si può dire in gran parte identico a quello che dimostrano gli idrocarburi ed i loro prodotti di sostituzione alogenati e nitrati. Difatti, mentre nel veratrol tutte le sostanze di varia funzione chimica conducono allo stesso valore per la depressione molecolare, nell'ossalato di metile invece vediamo

che gli alcool e gli acidi danno un valore inferiore al normale e che diventa metà quasi alla stessa concentrazione in cui le stesse sostanze da noi esaminate dimostrano, sciolte in idrocarburi, un peso molecolare doppio di quello teorico. Riguardo però alle sostanze di natura fenolica, si nota che il solvente ora considerato si allontana dagli altri solventi neutri, poichè tanto il fenol quanto il timol non si discostano dal valore normale.

Mentre adunque gli acidi esplicano per le diverse sostanze un' egual forza di dissociazione, sembra che l'eterificazione, almeno per il caso considerato, tolga ad essi questa proprietà (a differenza dei fenoli) rendendoli sostanze neutre anche nel modo di comportarsi in crioscopia.

Riguardo poi alla costante che si deve adottare, noi l'abbiamo ricavata dalle seguenti medie:

Bromoformio	5	6	7	8	9		58.88
Paraxilene	4	5	6	7	8	9	53.74
Nitrobenzina	3	4	5	6	7		53.70
Toluene	1	2	3	4			53.95
Veratrol	2	3	4				49.12
Fenol	3	4	5				49.16
Timol	2	3	4	5	6		52.40

Media generale 52.87

Si può provvisoriamente considerare questa cifra come abbassamento molecolare normale, non essendo conosciuto il calore latente di fusione dell'ossalato di metile.

Chimica. — *Sul metalluminato di trietilsolfina* ⁽¹⁾. Nota di UGO ALVISI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nelle soluzioni acquose anche diluite e fredde d'idrato di trietilsolfina l'Alluminio metallico si discioglie con formazione d'alluminato e sviluppo d'idrogeno, che determina contemporaneamente una reazione secondaria sul legame solfinico. Mi è sembrato di qualche interesse descrivere questa reazione, che pone maggiormente in evidenza le analogie di comportamento tra gl'idrati solfinici e quello di potassio, principalmente per stabilire quale alluminato si venisse a formare.

Ottenni l'idrato di trietilsolfina in soluzione acquosa trattando con ossido di argento umido lo ioduro di trietilsolfina, preparato col metodo di Oefele ⁽²⁾ e purificato con ripetute cristallizzazioni dall'alcole assoluto, come consigliano il Nasini ed il Costa ⁽³⁾. Per stabilire il titolo delle soluzioni acquose

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Scuola d'Applicazione degli Ingegneri di Roma.

⁽²⁾ Liebig's Ann. vol. 132, pag. 82.

⁽³⁾ Ricerche Istituto Chimico della R. Università di Roma, 1890-91, pag. 308.