

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

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.

Otteni 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.

della base adoperai sempre l'acido $N \text{ o } \frac{8}{10}$, secondo che erano più o meno concentrate, usando come indicatore il metilorange.

L'Alluminio, adoperato in tornitura, che mi servì nelle prime esperienze era, in confronto a' campioni che comunemente si trovano in commercio, abbastanza puro. Conteneva principalmente piccole quantità di ferro e di silicio e tracce di sodio, della cui ricerca mi occupai particolarmente. Eseguendo l'analisi su circa 8 gr. di Alluminio, ottenni dopo 24 ore pochi cristallini isolati di piroantimoniato sodico, di cui due grandi come una capocchia di spillo, gli altri minutissimi; operando poi sulla stessa quantità di metallo per la ricerca del sodio, ma con la reazione di Streng, notai dopo qualche ora la formazione di pochi tetraedri di acetato doppio di uranio e sodio. Non ho potuto decidere se queste piccole quantità di sodio fossero in lega con l'Alluminio o non appartenessero più tosto ad un po' di scoria finamente commista: in ogni modo non credo che le impurezze su descritte potessero modificare l'andamento generale della reazione, se non forse rendendo il metallo più facilmente attaccabile dalla soluzione alcalina; tuttavia per ottenere migliori risultati nelle pesate dell'allumina, separantesi nella reazione, dovetti poi servirmi di un campione di alluminio molto più puro.

Riferisco ora i risultati delle diverse esperienze eseguite.

In un matraccio a distillare, della capacità di un litro, connesso con un refrigerante, munito di collettore, di boccie di lavaggio e finalmente di un tubo a sviluppo, feci reagire a caldo con 36 gr. d'idrato di trietilsolfina, disciolti in 400 d'acqua, circa gr. 9 di Alluminio (calc. gr. 2,38 di alluminio per il tipo *orto* - cioè un atomo di metallo per tre molecole di base, e gr. 7,14 di alluminio per il tipo *meta* - cioè un atomo di metallo per una molecola di base). La reazione incominciò subito con formazione di schiuma e sviluppo di gas, mentre col vapor d'acqua distillava un olio volatile dell'odore del solfuro di etile. Per qualche tempo l'alluminio si disciolse, restando limpida la soluzione, ma protraendo il riscaldamento, essa cominciò ad intorbidare e si venne deponendo una sostanza bianca polverulenta. Arrestai la reazione quando il metallo in eccesso non era evidentemente più attaccato: in questo momento la soluzione acquosa era ancora di più di 300 c. c., cioè abbastanza diluita, poichè io non aveva spinto il riscaldamento se non quanto fosse bastato perchè l'attacco del metallo procedesse non tumultuoso e distillasse quasi tutto l'olio volatile.

Il gas svoltosi era un miscuglio d'idrogeno (prevalentemente) e d'un idrocarburo saturo. Infatti non era assorbito dal bromo e dopo combustione nell'endiometro presentava una notevole contrazione di volume, benchè si fosse formato dell'acido carbonico.

L'olio volatile, distillato col vapor d'acqua, era solfuro d'etile. Bolliva infatti a $92^{\circ},6-93^{\circ}$, il suo composto cristallino bianco col cloruro mercurico fondeva ad $81^{\circ},3-83^{\circ}$ (non corretto), quello col cloruro platinico in aghi gialli,

ottenuto agitando la soluzione acquosa di acido cloroplatinico col solfuro di etile, fondeva in parte a 104°-109° e il resto a 170°; purificato per cristallizzazione dall'alcole cominciava a restringersi e ad annerire a 175°-178° per fondere con decomposizione a 185° (non corretto). Ora quello preparato da Blomstrand (1) fonde a 175° con decomposizione e quello di Loir a 108° (2) gr. 0,2450 di questo composto diedero dopo calcinazione gr. 0,0924 di platino, quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $[(C^2H^5)_2S]_2PtCl_4$
Platino	37,71	37,59

Ciò che rimase nel matraccio a reazione finita risultava di un po' di Alluminio inalterato, di un deposito di sostanza bianca e della soluzione acquosa a reazione sempre fortemente alcalina.

Il deposito bianco era idrato d'alluminio; infatti da gr. 1,0077 di sostanza si ottennero dopo calcinazione gr. 0,6610 di Al^2O_3 , quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $Al(OH)_3$
Alluminio	34,72	34,61

La soluzione acquosa non conteneva altro che allumina e la base solfinica: lasciata all'aria intorbidava per separazione di allumina per azione dell'acido carbonico. L'idrato di trietilsolfina, dopo separata l'allumina con corrente di anidride carbonica, venne constatato trattando la soluzione concentrata con acido cloroplatinico, con che si ottenne il cloro platinato in begli aghi aranci, che, purificati per cristallizzazione dall'acqua, fondevano decomponendosi a 213°-214° (non corretto) e diedero all'analisi i seguenti risultati.
I. Da gr. 0,5529 di sostanza si ottennero dopo calcinazione gr. 0,1658 di platino e

II. da gr. 0,6195 di sostanza = gr. 0,1857 di platino quindi in 100 p.

	trovato	calcolato per $[(C^2H^5)_2S]_2PtCl_4$
Platino	29,98	29,98
	29,97	—

Tentai dalla soluzione, contenente la base solfinica e l'allumina, lasciata nel vuoto sul cloruro di calcio, di ottenere l'alluminato cristallizzato. In tutti i casi si ebbe in definitiva una sostanza siropposa, decomponentesi ben presto con crepitio speciale, con separazione di allumina e sviluppo di gas e di solfuro d'etile. Nè ottenni migliori risultati tentando di separare l'alluminato con alcole. Non mi rimaneva quindi che determinare i rapporti in peso in cui si trovavano tra loro nella soluzione l'alluminio e la base solfinica. A tale scopo l'allumina fu dosata evaporando a secchezza, poi calcinando il residuo di una determinata quantità di soluzione; e la base solfinica, trattando pure una parte aliquota della stessa soluzione con corrente

(1) I. pr. (2)-38-357.

(2) A. ch. (3)-39-441.

di anidride carbonica, separando il precipitato formatosi e titolando il liquido filtrato con acido cloridrico $N/10$. Questo metodo non è rigorosamente esatto, poichè un poco di allumina resta in soluzione, ma si tratta di quantità così piccole da non influire sull'apprezzamento del rapporto tra l'allumina e la base stessa, almeno in modo molto sensibile. Infatti in due esperienze di confronto appositamente eseguite, ebbi i seguenti risultati:

- 1.° Allumina ottenuta per calcinazione dopo evaporazione di un determinato volume di soluzione gr. 0,1062
 2.° Allumina ottenuta per calcinazione dopo evaporazione di un determinato volume di soluzione. " 0,1059
 3.° Allumina ottenuta per calcinazione del precipitato prodotto dal CO^2 sullo stesso volume di soluzione. " 0,0980
 4.° Allumina ottenuta per calcinazione del precipitato prodotto dal CO^2 sullo stesso volume di soluzione. " 0,0982

Ora dal dosamento dell'allumina e della base solfinica nella soluzione su detta rilevasi come l'alluminio fosse con la base stessa combinato nel rapporto *meta*. Infatti:

25 c. c. di soluzione diedero dopo evaporazione e calcinazione gr. 0,1026 di Al^2O^3 .
 25 c. c. di soluzione consumarono, tolta l'allumina, c. c. 21 di acido cloridrico $N/10$, quindi 1 p. alluminio era combinata con 5,25 p. di base (calc. per il rapporto *meta*: 1 p. di alluminio per 5,03 p. di base).

Per completare le mie ricerche era ancora necessario dosare le rispettive quantità delle diverse sostanze formantisi nella reazione, confermare con ulteriori esperienze quantitative la formazione del metalluminato e precisare il termine della reazione che ha due fasi distinte 1^a fino a che l'alluminio non si discioglie più; 2^a quando, diventata la soluzione assai concentrata, l'alluminato viene per azione del calore a decomorsi.

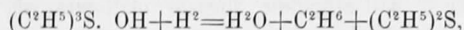
Cominciai dal far reagire l'alluminio sulla base nel rapporto di un atomo di metallo per tre molecole d'idrato solfinico (rapporto = *orto*) cioè c. c. 200 di soluzione al 2,04 % di base si riscaldarono in un matraccio a distillare con gr. 0,296 di alluminio (calc. gr. 0,270). La necessità di adoperare soluzioni diluite di base solfinica appare chiaramente anche da quanto dirò più innanzi. La soluzione avvenne senza intorbidamento: il gas ed il solfuro d'etile svolgentisi si lavavano ripetutamente in una soluzione di cloruro mercurico, che riteneva il solfuro d'etile allo stato di $(C^2H^5)^2 S. HgCl^2$, ciò che permetteva pure di pesarlo comodamente. A reazione finita si riportò con acqua la soluzione al volume primitivo: su una parte aliquota si dosò l'allumina e su un'altra la base rimasta dopo la reazione.

Da 25 c.c. si ebbero dopo evaporazione gr. 0,0703 di Al^2O^3 e 25 c.c. consumarono, separata l'allumina, c.c. 32,3 di acido cloridrico $N/10$, quindi:

	trovati	adoperati
Alluminio gr.	0,2974	gr. 0,296
Base	" 3,50	" 4,08.

Si consumarono quindi durante la reazione gr. 0,58 d'idrato di trietilsolfina.

Supponendo che la sua decomposizione per azione dell'idrogeno nascente fosse accaduta secondo l'equazione:



avremmo dovuto ottenere gr. 1,54 di $(C^2H^5)^2S$, $HgCl^2$ e gr. 0,12 di etano per gr. 0,58 di base decomposta. Si ebbero infatti circa gr. 1,46 di sale mercurico e gr. 0,1350 di etano, poichè il gas svoltosi (circa 200 c.c. ridotti a 0° e 760^{mm}) all'analisi endiometrica diede i seguenti risultati (corretti):

Gas in esame	c.c.	4
Ossigeno	"	5,20
Gas totale	"	9,20
Dopo la combustione	"	3,20
Dopo l'azione dell'idrato sodico	"	2,84

Quindi dell'idrogeno totale svoltosi nella reazione circa $\frac{1}{3}$ avrebbe agito decomponendo l'idrato solfinico.

Ai 150° c.c. della soluzione rimasta dalla reazione precedente, contenenti quindi complessivamente gr. 0,2230 di alluminio e gr. 2,625 di base, si aggiunse un eccesso di alluminio e si operò come sopra riscaldando finchè l'alluminio non venisse più disciolto. Questo momento si apprezza bene, poichè, *se la soluzione non è diventata troppo concentrata*, non si vedono più svolgere bolle di gas. Noto come a questo punto si era formato nella soluzione del deposito bianco di allumina idrata.

Il gas svoltosi durante questa reazione (circa 100 c.c.) diede all'analisi endiometrica il seguente risultato (corretto):

Gas in esame	c.c.	5,2
Ossigeno	"	7,4
Gas totale	"	12,6
Dopo la combustione	"	4,80
Dopo l'azione dell'idrato sodico	"	3,96

Seguitai dopo ciò a concentrare la soluzione, la quale giunta ad un certo grado di concentrazione relativamente grande, incominciò a schiumeggiare fortemente e a svolgere solfuro di etile ed un gas, che era esclusivamente formato di etilene. Infatti era assorbito dal bromo, dando il bromuro con tutti i caratteri del bromuro di etilene (come potei constatare in altra esperienza eseguita con maggiori quantità di prodotto), e, dopo combustione all'endiometro, da un volume di gas se ne ottenevano due di acido carbonico.

Finalmente mi sembrò necessario ripetere una serie di esperienze per confermare la formazione del metalluminato di trietilsolfina. A tale scopo in un matraccio, munito di tubo a sviluppo, mettevo a reagire la soluzione

della base solfinica con una quantità di alluminio di poco maggiore a quella calcolata per il rapporto *meta* e riscaldavo fino a che non si aveva più (in soluzione non troppo concentrata) sviluppo di gas: dosavo quindi la base e l'allumina disciolte nel liquido, separato e dal deposito di allumina formatosi nella reazione e dall'alluminio rimasto inalterato, sia perchè messo in eccesso, sia perchè veniva ad esserlo ancor più, consumando l'idrogeno nascente parte della base solfinica.

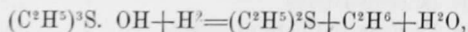
Riporto qui alcuni dati tra i migliori ottenuti:

	trovati		calc. per il rapporto <i>meta</i> ⁽¹⁾	
Base	gr.	4,50	gr.	4,527
Alluminio	"	0,90	"	0,90
Base	"	9,41	"	9,95
Alluminio	"	1,98	"	1,98
Base	"	4,08	"	4,57
Alluminio	"	0,91	"	0,91
Base	"	1,37	"	1,20
Alluminio	"	0,24	"	0,24
Base	"	3,93	"	3,62
Alluminio	"	0,72	"	0,72
Base	"	12,81	"	12,07
Alluminio	"	2,4	"	2,4

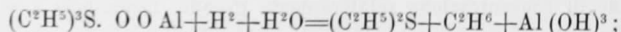
Le ultime tre esperienze vennero eseguite col campione di alluminio più puro.

Da quanto ho riferito riassumendo:

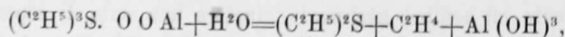
L'azione della soluzione dell'idrato di trietilsolfina sull'alluminio cessa quando il metallo è disciolto nel rapporto di un atomo ad una molecola di base solfinica, quindi, almeno in definitiva, è il metalluminato di trietilsolfina che viene a formarsi. Nella reazione, come quando l'alluminio si discioglie nell'idrato potassico o sodico, si svolge dell'idrogeno, parte del quale agisce sul legame solfinico, sia della base libera, secondo l'equazione:



sia del metalluminato di trietilsolfina, probabilmente secondo l'equazione:



infatti, mentre ancora dura l'azione della base sul metallo, già si vien deponendo dell'allumina. Quando poi la soluzione del metalluminato sia molto concentrata e sottoposta all'azione del calore, può decomporre anche totalmente e certamente secondo l'equazione:

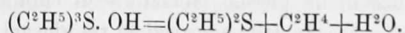


(1) Calcolato tenendo ferma la cifra dell'alluminio, come risultante da determinazione più sicura.

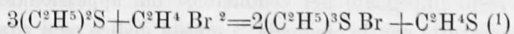
infatti nel vuoto sul cloruro di calcio o sull'acido solforico non si riesce ad essiccare il prodotto senza che esso venga a mano a mano e profondamente e completamente ad alterarsi, svolgendo solfuro di etile, gas etilene (come io provai con esperienza diretta) e separando dell'allumina.

Questo comportamento, sia della base solfinica di fronte all'idrogeno nascente, sia del suo metalluminato di fronte all'idrogeno nascente o da solo, trova riscontro nel modo di decomposizione della base solfinica da sola per azione del calore.

In un matraccio a distillare, mantenuto in un bagno di lega, e connesso con refrigerante mnunito di collettore, boccia a lavaggio e tubo a sviluppo, riscaldai su de' pezzi di pomice una soluzione di gr. 9 d'idrato di trietilsolfina in 100 c.c. d'acqua. Appena tutta l'acqua fu distillata, cominció la decomposizione della base. Si ottennero gr. 5,6 (calc. 5,9) di solfuro di etile, il cui sale mercurico fondeva ad 81°-82°,7 e un gas completamente assorbibile dal bromo e che all'analisi endiometrica da un volume, dopo combustione ne dava due di anidride carbonica. In una 2ª esperienza, operando con la doppia quantità di base e facendo assorbire questo gas dal bromo, ottenni gr. 23,4 (calc. 24,8) di bromuro di etilene grezzo, che rettificato bolliva a 128°-130°,6 (131°,6 secondo Regnault e 130°,3 secondo R. Schiff). In altri termini la decomposizione dell'idrato di trietilsolfina per azione del calore era accaduta secondo l'equazione:



Questo modo di decomposizione spiega poi perchè non si riesca dall'alcole etilico e solfuro d'etile ad ottenere per sintesi l'idrato di trietilsolfina, mentre si arriva ad ottenere il cloruro o il bromuro ecc., partendo dal solfuro di etile e dal cloruro o bromuro d'etile o dal bromuro d'etilene:



Mi sembra di qualche interesse ancora notare: Tuttevolte che la soluzione di una base complessa possa attaccare dell'alluminio metallico, questo metodo d'idrogenazione ha analiticamente un certo valore, poichè può fornire dei dati per giudicare della costituzione della base istessa.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BRIOSCHI dà il doloroso annuncio della morte del Socio straniero UGO GYLDÉN, mancato ai vivi il 9 novembre 1896; era stato nominato Socio nelle elezioni accademiche del corrente anno.

(1) I. B. f., 1875-256.