

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

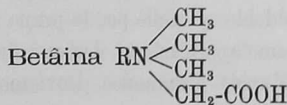
1897

variare da un numero negativo sino a 40 e più, si comprende subito la impossibilità che si possano avere buoni risultati. Nè giova come fa il Traube di invocare l'associazione: ciò avrebbe potuto farsi dimostrando in base ai fattori del Ramsay e dello Shields, gli unici insieme forse con quelli del Guye, che possano darci un'idea quantitativa dell'associazione, che realmente i valori troppo piccoli del covolume stanno con essi in relazione e in rapporto quantitativo: ed anche poi bisognava trovare una spiegazione pei valori eccessivamente elevati. Invece, come ho fatto già rilevare, non c'è nessun accordo tra i coefficienti di associazione del Traube con quelli del Ramsay e dello Shields. Il Traube gira la questione commettendo l'errore logico di adoperare i suoi numeri per calcolare la costante di associazione. Il prof. Guye comparò i volumi molecolari di molte sostanze da lui esaminate con quelli calcolati secondo la formula del Traube, e trovò che l'accordo non c'era. « Sans en rechercher la cause, nous constatons que les deux valeurs ne concordent pas toujours très bien » (1). Infatti le differenze assai spesso sono superiori a 10!

Tutto considerato io credo che i lavori del Traube non costituiscano altro che un modo diverso da quello tenuto sin qui per calcolare i volumi molecolari in base alle costanti atomiche e costitutive; metodo non preferibile agli altri, anzi ad essi inferiore per la poca esattezza dei risultati finali, per la incertezza nei valori fondamentali, per tutti i cambiamenti che si è costretti a fare, per tutte le ipotesi che bisogna immaginare quando il disaccordo fra l'esperienza e il calcolo è troppo grande. Di vere leggi non c'è da parlarne: e per i liquidi quella di Avogadro e quella di Gay-Lussac sono ancora da trovarsi e i soli modi per determinare la grandezza molecolare sono per ora quelli fondati sulle costanti di capillarità e, qualitativamente, quelli che si possono dedurre dalla teoria di Van der Waals.

**Chimica fisica.** — *Conducibilità elettrica di alcune basi a funzione mista e dei loro cloridrati.* Nota di G. CARRARA e di U. ROSSI, presentata dal Corrispondente NASINI.

Esponiamo qui sotto i risultati ottenuti con la misura della conducibilità elettrica molecolare delle sostanze di cui abbiamo parlato nella Nota precedente (2): ad essa si riferiscono pure i simboli adoperati.



(1) Ph. Guye e L. Chavanne, *Étude sur la dissymétrie moléculaire — Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs homologues.* Bull. Soc. Chimique, 5 Mars 1896 (3°, XV-XVI, pag. 275).

(2) V. pag. 152.

I valori di  $M_v$  II e  $\mu_v$  sono quelli esposti da Bredig nel suo lavoro più volte citato;  $M_v$  I sono i valori per le conducibilità molecolari trovate da Nasini e Costa (1). I valori di  $x$  però non sono quelli calcolati da Bredig, ma quelli da noi calcolati adottando per l'acido cloridrico la conducibilità limite 395 invece che 383; cosicchè sono diversi anche i valori  $\frac{K_3}{K_4}$ . Dobbiamo però osservare che i valori di  $x$  che si trovano nel detto lavoro di Bredig sono diversi da quelli che si calcolerebbero con la formola  $x = \frac{\mu_{HCl} - \mu_v}{M_v - \mu_v}$ , anche adottando  $\mu_{HCl} = 383$ , perchè probabilmente l'autore ritenne  $\mu_{HCl} - \mu_v$  costante per tutte le diluizioni di uno stesso cloridrato. Questo non porta grande differenza, quando si tratta di cloridrati poco idrolizzati come quelli delle quattro basi da lui esaminate insieme al cloridrato di betaina, ma nel caso di quest'ultima, dove l'idrolisi è molto forte e, nelle soluzioni più diluite, quasi completa, la differenza nei valori di  $x$  è sensibile. Così pure sensibile è l'influenza che ne subisce il valore  $\frac{K_3}{K_4}$ , il quale, nel caso in questione, non è più così costante come apparisce col primo metodo di calcolo. Le maggiori differenze si trovano appunto nelle diluizioni più forti.

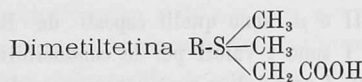
*Cloridrato di betaina.*

$v$	$M_v$	$\mu_v$	$x$	$\frac{K_3}{K_4}$
	I	II		
16	189.63	—	—	—
32	227.14	—	—	—
64	268.93	273	103	0.582
128	308.99	308	106	0.699
256	339.46	339	108	0.804
512	360.41	361	110	0.880
1024	—	373	111	0.922
				(93.9)
				Media 78.7

*Bromidrato di betaina.*

$v$	$M_v$	$\mu_v$	$x$	$\frac{K_3}{K_4}$
16	198.6	100	0.331	98.2
32	228.8	103	0.430	98.5
64	269.0	106	0.556	92.0
128	294.4	109	0.641	112.0
256	319.1	111	0.734	(129.8)
512	337.6	113	0.791	—
1024	347.6	114	0.826	—
2048	349.2	—	—	—
$\infty$	—	115.8	—	—
				Media 100.2

(1) Sul potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti — Tip. R. Acc. dei Lincei Roma, 1891, pag. 101.

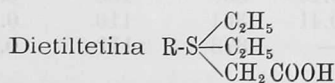


*Cloridrato.*

16	240.9	101	0.476	37.0
32	277.7	103	0.596	36.4
64	309.3	107	0.702	38.7
128	337.7	109	0.800	40.0
256	349.5	111	0.840	(58.2)
512	358.5	113	0.870	—
1024	357.9	115	—	—
2048	357.5	—	—	—
∞	—	116.9	—	—
				Media 38.1

*Bromidrato.*

16	261.7	108	0.530	26.7
32	293.7	110	0.637	28.6
64	329.8	112	0.758	26.9
128	357.4	114	0.857	24.9
256	374.5	116	0.916	25.6
512	390.4	118	0.970	(16.3)
1024	390.0	—	—	—
2048	390.2	—	—	—
∞	—	119.7	—	—
				Media 26.5

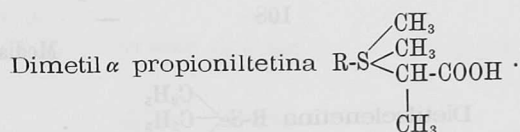


*Cloridrato.*

$\nu$	$M_\nu$	$\mu_\nu$	$\alpha$	$\frac{K_2}{K_4}$
16	227.9	91	0.450	43.5
32	268.4	93	0.580	45.4
64	292.0	95	0.656	51.1
128	318.4	97	0.742	60.0
256	333.4	99	0.791	(89.7)
512	343.5	101	0.824	—
1024	344.6	103	—	—
2048	345.1	—	—	—
∞	—	105.2	—	—
				Media 50.0

*Bromidrato.*

16	235.4	94	0.467	39.1
32	274.1	96	0.590	37.7
64	306.0	98	0.703	38.4
128	332.8	100	0.781	45.9
256	347.1	102	0.807	(11.5)
512	352.0	104	0.877	—
1024	354.0	106	—	—
2048	352.2	—	—	—
∞	—	107.8	—	—
				Media 40.3

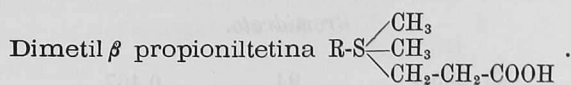


*Cloridrato.*

16	243.9	91	0.501	30.7
32	275.6	93	0.606	34.3
64	310.2	95	0.717	35.0
128	329.8	97	0.781	45.9
256	339.3	99	0.812	(69)
512	346.4	101	0.813	—
1024	350.7	103	—	—
2048	348.1	—	—	—
∞	—	105.2	—	—
				Media 36.4

*Bromidrato.*

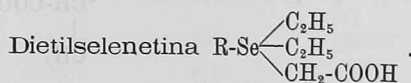
$\nu$	$M_\nu$	$\mu_\nu$	$\alpha$	$\frac{K_3}{K_4}$
16	248.8	93	0.510	30.1
32	285.7	95	0.632	30.0
64	312.0	97	0.714	36.9
128	337.0	99	0.795	41.5
256	344.9	101	0.821	33.8
512	352.1	103	0.844	—
1024	357.6	105	0.862	—
2048	357.3	—	—	—
∞	—	108	—	—
				Media 34.4



*Bromidrato.*

16	109.8	93	0.055	(5040)
32	123.8	95	0.095	3280
64	140.8	97	0.172	1827
128	162.0	99	0.210	2298
256	188.4	101	0.301	1988
512	220.7	103	0.399	1935
1024	248.9	105	0.491	2162
2048	249.2	—	—	—
$\infty$	—	108	—	—

Media 2248

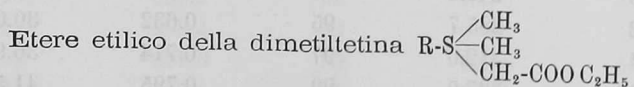


*Bromidrato.*

16	99.2	93	0.020	39200
32	106.5	96	0.034	17920
64	113.5	98	0.051	23360
128	124.1	100	0.081	19605
256	129.2	102	0.091	29100
512	137.5	103	0.117	32999
1024	142.8	105	0.129	—
2084	144.8	—	—	—
$\infty$	—	108	—	—

Media 27030

I valori  $\frac{K_3}{K_4}$  in causa della piccolissima idrolisi sono più oscillanti.



Abbiamo ritenuto di notevole interesse studiare anche la conducibilità molecolare di questa sostanza nella quale, per mezzo dell'eterificazione del gruppo carbossilico, viene a mancare l'idrogeno acido. È importante osservare come questo bromuro dell'etere si comporti quale un sale di una base assai più forte, che non subisce idrolisi. Un confronto interessante è quello che si può fare tra la conducibilità del bromuro dell'etere tetinico e

quella del cloruro di trietilolfina tolta dai dati di Bredig. Come appare dai numeri che qui sotto riporto, se si tien conto che la velocità di migrazione del bromo è 73 in confronto di quella del cloro che è 70.2, le due serie di numeri sono coincidenti; il che dimostra essere le velocità di migrazione dei due kationi uguale e perciò giustificato il metodo di calcolo di  $\mu_v$  precedentemente adottato. Inoltre appare che nelle basi tetiniche, e probabilmente anche nelle betainiche, sostituendo l'idrogeno ionizzabile con un gruppo non ionizzabile, l'energia della base aumenta cosicchè non si ha idrolisi. Il bromidrato dell'etere di dimetiltetina ha una conducibilità che si avvicina a quella del cloruro di trietilolfina, quantunque, bene inteso, non si possa per questo fatto dire che la base libera debba avere la stessa energia.

Ecco i risultati ottenuti e i valori della dissociazione  $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$  :

$v$	Bromuro dell'etere		Cloruro di trietilolfina
	$\mu_v$	$m$	$\mu_v$
16	85.65	0.793	—
32	91.60	0.848	89.7
64	95.22	0.881	93.6
128	97.02	0.898	96.8
256	98.95	0.916	99.2
512	100.56	0.931	100.5
1024	103.93	0.962	102.2
2048	105.45	0.985	—
$\infty$	108	—	105.8

A conferma dei risultati avuti nella misura della conducibilità dei cloridrati, abbiamo determinato la conducibilità delle basi libere

*Idrati di*

$v$	Betaina	Dimetiltetina		Dietiltetina	Dietilse- lenetina	Dimetil $\alpha$ propioniltetina		Ettere etil- lidimetil- tetina
		(1)						
16	1.635	1.96	0.816	2.016	5.93	3.816	3.75	2.44
32	1.703	2.20	0.862	2.466	7.19	4.048	4.00	2.74
64	1.735	2.31	0.938	2.802	8.92	4.76	4.77	2.86
128	1.792	2.56	1.129	3.015	10.66	5.70	5.60	3.04
256	1.804	2.08	1.455	3.054	11.85	6.86	6.30	3.10
512	—	—	—	—	13.22	7.42	7.20	—

(1) Nasini e Costa, l. c. p. 100.

Insieme agli altri idrati abbiamo tentato la preparazione e l'esame dell'idrato dell'etere etilico della dietiltetina, usando nella trasformazione una quantità insufficiente di  $\text{Ag}_2\text{O}$  umido; ma i nostri risultati confermano quanto avevano già osservato Letts e Collie (1), che per i primi ne prepararono il bromuro, che cioè avviene una saponificazione quando si cerca di sostituire l'alogeno con l'ossidrilico, e il risultato finale è la formazione dell'idrato di dimetiltetina. I numeri che riportiamo sopra sono con tutta probabilità quelli dovuti a questa base, forse con tracce di ossido d'argento disciolto.

Così pure non abbiamo potuto, malgrado i ripetuti tentativi fatti, ottenere l'idrato della dietilselenetina perchè, come già uno di noi ebbe a osservare (2), questa base si scompone con grande facilità.

Dall'esame dei risultati esposti appare che i cloridrati e bromidrati di betaina, dimetil e dietiltetina e dimetil  $\alpha$  propionil tetina hanno conducibilità che sono assai prossime, specialmente nelle soluzioni più diluite, a quelle degli acidi cloridrico e bromidrico, come appare anche dai valori di  $x$ . Infatti per questi due acidi si hanno le conducibilità molecolari seguenti:

$v =$	8	16	32	64	128	256	512
{HCl . . . .	355	362	369	374	376	378	—
{HBr . . . .	361	367	373	377	380	380	381

Diversamente si comportano la dietilselenetina e la dimetil  $\alpha$  propionil-tetina e l'etere della dimetiltetina. Queste sostanze sono meno idrolizzate e l'ultima poi non lo è affatto.

Il comportamento degli idrati conferma pienamente quello dei sali, perchè si osserva appunto che sono le basi meno idrolizzate quelle che hanno la maggiore conducibilità allo stato di idrato, mentre le altre hanno una conducibilità piccolissima, tale da poter quasi rientrare, per alcune, negli errori d'osservazione. Di più la loro conducibilità non varia quasi con la diluizione. La formula proposta da Arrhenius è applicabile per le soluzioni nelle quali non si ha un'idrolisi troppo spinta, forse perchè in questi ultimi casi risente più fortemente l'influenza degli errori d'osservazione. I valori  $\frac{K_3}{K_4}$  per le soluzioni non troppo idrolizzate si mostrano discretamente costanti, ma in generale oltre l'idrolisi dell'80% non si mantengono più tali. Riassumendo le medie dei valori di  $\frac{K_3}{K_4}$  avremo la misura relativa della grandezza dell'affinità delle basi esaminate:

Betaina . . . . .	cloridrato	78.7
" . . . . .	bromidrato	(100.2)

(1) Jahresbericht üb. d. Fortschritte d. Chem., 1878, 683.

(2) G. Carrara, Gazzetta chimica, XXIV, II, 1894.



Dimetiltetina . . . . .	cloridrato	38.1	
" . . . . .	bromidrato	26.5	
Dietiltetina . . . . .	cloridrato	50.0	
" . . . . .	bromidrato	40.3	
Dimetil $\alpha$ propioniltetina. . . . .	cloridrato	36.4	
" . . . . .	bromidrato	34.4	
Dimetil $\beta$ propioniltetina . . . . .	bromidrato	2248.0	
Dietilselenetina . . . . .	bromidrato	27030.0	
Anilina . . . . .	cloridrato	41000	} Basi esaminate da Bredig.
O. Toluidina . . . . .	"	29000	
m. Toluidina . . . . .	"	55000	
p. Toluidina . . . . .	"	132000	

Le differenze che si osservano fra le costanti ottenute dal cloridrato e dal bromidrato sono da attribuirsi all'approssimazione dei valori di  $\mu_v$  ed al fatto che non si può assolutamente escludere che, nella trasformazione del cloridrato in bromidrato specialmente per la betaina, avvenuta formando prima l'idrato e poi, per azione dell'acido bromidrico, il bromidrato si abbia qualche traccia di prodotto secondario che l'analisi non riesce a rivelarci. Riteniamo perciò, il valore del cloridrato di betaina più attendibile.

Quanto alla grandezza dei valori trovati, una interessante osservazione si può fare confrontando la dimetil  $\alpha$  propioniltetina e la dimetil  $\beta$  propioniltetina: questi due isomeri hanno un'energia basica molto diversa, cioè tale che sta come 1 a 61, ed è appunto l'allontanarsi del gruppo a funzione elettropositiva da quello a funzione elettronegativa che fa aumentare così l'energia della base. Un fatto pure di un certo interesse si è l'osservare come la sostituzione dello zolfo con il selenio aumenta l'energia della base da 1 a 1000.

Oltre alle basi citate esaminate da Bredig esistono altre basi deboli studiate da Walker (1) le quali subiscono un'idrolisi nei loro cloridrati altrettanto grande e anche maggiore di quelle da noi esposte. Di alcuna di queste riportiamo qui sotto i valori delle conducibilità molecolari per una diluizione di  $v = 50$  e quelli delle basi da noi studiate per  $v = 64$ .

	$\mu_{50}$		$\mu_{64}$
Propionitrile . . . . .	373.4	Clor. dimetil $\alpha$ propioniltetina .	310.2
Tiourea . . . . .	371.9	Clor. dimetiltotina . . . . .	309.6
Acetammide . . . . .	369.9	Clor. dietiltetina . . . . .	292.0
Urea . . . . .	368.6	Clor. di betaina . . . . .	273.0
Tioidantoina . . . . .	233.2	Brom. dimetil $\beta$ propioniltetina .	140.8

(1) Zeitschrift f. physikal. Chem., IV.

	<sup>1890</sup>	<sup>1891</sup>
Acido asparaginicò	226.0	Brom. dietilselenetina . . . . . 113.5
Asparagina . . . . .	217.0	Brom. etere etilico dimetiltetina 95.2
Glicocolla . . . . .	195.3	
Tiazol . . . . .	189.8	
Piridina . . . . .	108.1	
Anilina . . . . .	99.4	

Le tetine e la betaina sarebbero dunque basi più deboli della glicocolla, dell'asparagina e dell'acido asparaginicò e più forti dell'acetammide, tiourea e propionitrile.

### ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Fu eletto Socio nazionale:

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia*: GRASSI GIOVANNI BATTISTA.

Fu eletto Corrispondente:

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia*: FANO GIULIO.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: WEBER ENRICO e REYE TEODORO; per la *Meccanica*: DARWIN GIORGIO HOWARD; per la *Geografia matematica e fisica*: HELMERT FEDERICO ROBERTO.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: GAUDRY ALBERTO.

Nella Categoria IV, per la *Fisiologia*: KRONECKER UGO e SCHMIEDEBERG OSVALDO.

L'esito delle votazioni fu proclamato dal Presidente con circolare del 23 luglio 1897; e le elezioni del Socio nazionale e dei Soci stranieri furono approvate da S. M. il Re, con decreto in data del 23 agosto 1897.

### CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La R. Scuola navale superiore di Genova; la Società di scienze naturali di Emden; la Società geologica di Sydney; l'Osservatorio di Upsala.