

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

è possibile che le prime onde — quelle dotate di maggior velocità — non abbiano potuto conservare a grande distanza tutta l'energia necessaria per potere agire sopra strumenti per quanto delicatissimi; ed inoltre che questi non siano stati perturbati che al sopraggiungere d'altri gruppi d'onde meno affievolite, è vero, ma dotate di minor velocità. Ciò potrebbe esser vero anche nel caso che le onde sismiche siano della stessa natura, per es. le longitudinali, in quanto che esse potrebbero arrivare ad una data località con diverso ritardo, secondo il vario percorso tenuto. Tanto meglio poi se si tratti di differenti specie d'onde che si propaghino per loro natura con diversa velocità; poichè in tal caso se per una commozione sismica sufficientemente intensa possono tutte agire fino ad una certa distanza, per una commozione di minor forza, alcune specie d'onde potrebbero forse arrivarvi ancora, ma così affievolite da essere incapaci d'influenzare gli stessi strumenti.

Siamo così in presenza d'un'altra causa di complicazione nello studio del meccanismo di propagazione delle onde sismiche; poichè il risultato a cui si giunge nel calcolo della loro velocità, oltre che dalla qualità e sensibilità degli strumenti, dalla loro maggiore o minore distanza dall'epicentro e dalla profondità del focolare sismico — come ho già avuto occasione di mostrare in altre mie Note precedenti — potrebbe dipendere anche dalla intensità stessa della commozione sismica.

#### Chimica. — *Soluzioni solide fra composti a catena aperta* (1).

Nota di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio GIACOMO CIAMICIAN.

Una lunga serie di ricerche venne eseguita in questo laboratorio per stabilire quali analogie di costituzione determinino fra due composti la formazione di soluzione solida, ed il conseguente comportamento crioscopico anormale, quando uno di questi venga sciolto nell'altro. Nonostante che diversi sperimentatori abbiano osservato alcuni casi di soluzione solida fra composti a catena aperta, tuttavia la quasi totalità delle anomalie osservate si verifica fra composti a catena chiusa, ed a questi esclusivamente si riferiscono le regole finora stabilite.

Ad esempio fra composti ciclici vale la regola, che se uno di essi venga sciolto in un altro che ne differenzi solo per due atomi d'idrogeno in più od in meno, ha luogo formazione di soluzione solida. Ciò si verifica fra composti di svariatissima costituzione chimica purchè a catena chiusa. P. es. diidronaftalina in naftalina, tetraidrodifenile in difenile, anidride maleica in anidride succinica. Passando a composti a catena aperta ciò non si verifica più. Soluzioni di acido oleico in acido stearico, di acido butirrico in acido

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

crotonico, hanno comportamento crioscopico normale. La spiegazione di questo fatto deve senza dubbio ricercarsi in ciò, che la formazione o la scissione di un doppio legame apporta in un composto a catena aperta un'alterazione della simmetria molecolare ben più grande, che in un composto a catena chiusa, e toglie quindi fra due composti che per tal modo differiscono la capacità di formare soluzione solida. Ciò venne posto in rilievo da Garelli (1).

Bisogna quindi, per trovare esempi di soluzioni solide fra composti a catena aperta, sperimentare su sostanze che abbiano la stessa configurazione molecolare. Küster (2) osservò infatti che la tricloroacetamide, e la tribromoacetamide che si trovano certamente in tali condizioni, formano fra di loro miscele isomorfe. Così pure secondo Rothmund (3) tetracloruro e tetrabromuro di carbonio formano soluzione solida. In tali condizioni di identica configurazione molecolare si trovano senza dubbio fra di loro: cloroformio, bromoformio, e jodoformio; e rispettivamente cloruro, bromuro e joduro d'etilene. Il bromoformio ed il bromuro d'etilene vennero introdotti come solventi in crioscopia rispettivamente da Ampola e Manuelli, e da Raoult. Era prevedibile che sciogliendo in essi i rispettivi composti clorurati e jodurati si avesse formazione di soluzione solida, e quindi anomalia di comportamento crioscopico. Era inoltre lecito il formulare ipotesi sulla misura relativa di tali anomalie. Infatti è noto che, quando si forma soluzione solida, la curva dei punti di congelamento tende ad accostarsi alla retta che unisce i punti di congelamento dei due componenti. Si poteva dunque prevedere che i composti clorurati, che hanno temperature di fusione assai più basse di quelle dei derivati bromurati, avrebbero presentata solo un'anomalia relativamente leggera; e che invece sarebbe stata fortissima quella presentata dai composti jodurati che fondono a temperatura assai più alta. Tali ipotesi vennero completamente verificate dall'esperienza.

#### I. Determinazioni in bromoformio.

Il bromoformio usato come solvente proveniva dalla ditta Kahlbaum; fu purificato lavandolo con acqua alcalina, seccandolo, e distillandolo a pressione ridotta. Si congelava a  $+ 8^{\circ},5$ . Ampola e Manuelli indicano la temperatura  $+ 7^{\circ},8$ .

Il cloroformio pur esso proveniente dalla ditta Kahlbaum, fu purificato collo stesso metodo. Bolliva a  $60^{\circ},5$  e  $750^{\text{mm}}$ . Esso fu raccolto in palline tarate. Ecco i risultati di tre serie di determinazioni crioscopiche.

Per la costante tenni il valore:  $k = 144$  trovato da Ampola e Manuelli (4).

(1) Gazz. chim. ital. 1894, II, 251.

(2) Zeitschr. für Phys. Chemie, VIII, 584.

(3) Zeitschr. für Phys. Chemie, XXIV, 705.

(4) Gazz. chim. ital. 1895, II, 91.

Concentrazioni	Abbass. termometrico	Peso molecolare ( $k = 144$ ) CH Cl <sub>3</sub> = 119.4
0.1603	0°.16.5	140.0
0.3697	0°.38	140.1
0.6578	0°.67.5	140.3
1.3146	1°.32	140.2
2.4358	2°.45	146
3.9018	3°.78	149
0.1643	0°.16.75	141.2
0.4258	0°.43.75	140.2
0.1722	0°.17.5	141.4

Una serie di misure era pure stata eseguita da Ampola e Manuelli (loco citato) di cui riporto qui i risultati, calcolando i valori dei pesi molecolari dai loro dati.

Concentrazioni	Pesi molecolari
0.1156	119.0
0.4408	135.1
1.7928	136.7
3.0534	141.9
4.2092	144.9

Come si vede questi risultati concordano sufficientemente bene coi miei, eccetto il valore dato dalla prima concentrazione. Il comportamento crioscopico del cloroformio in bromoformio non è quindi normale, come i citati autori avevano creduto di dover concludere. L'anomalia non è fortissima, come del resto era prevedibile, ma è assai spiccata, ed è poi rimarchevolissima, nelle mie determinazioni, la costanza caratteristica dei valori dati dalle concentrazioni più basse.

Come dissi più sopra era prevedibile che assai più forte sarebbe stata l'anomalia presentata dal jodoformio.

Il jodoformio usato fu cristallizzato ripetutamente dall'alcool e fondeva a 119°. Ecco i risultati avuti in tre serie di misure:

Concentrazioni	Abbass. termometrico	Peso molecolare ( $k = 144$ ) CH J <sub>3</sub> = 394
0.2214	0°. 5.25	607
0.4269	0°.10.25	600
0.5443	0°.35.5	603
0.8282	0°.19.75	604
1.4872	0°.35.5	603
1.7744	0°.42.5	601
3.4914	0°.82	613

L'anomalia è quindi fortissima, ed i valori ottenuti si possono ritenere costanti.

Per comprovare col massimo rigore la formazione di soluzione solida fra bromoformio e jodoformio, vennero eseguite due determinazioni quantitative col metodo solito. Come sostanza normale usai il difenile. Il comportamento normale del difenile risulta dalla seguente determinazione:

Concentrazioni	Abbass. termometrico	Peso molecolare ( $k = 144$ ) $C_{12}H_{10} = 154$
0.4072	0°.39	151
1.1313	1°.05	155

Nelle determinazioni quantitative seguii il metodo già più volte descritto. La massa cristallina separata veniva liquefatta col semplice calore della mano, raccolta e pesata in vasetto a tappo smerigliato. Con essa si riempivano alcune palline pure accuratamente pesate. Per l'analisi di queste seguii il metodo indicato da Beckmann (1) in un caso analogo. Per ciascuna determinazione chiudevo cioè in tubi due di queste palline con un forte eccesso di potassa alcoolica. Chiuso il tubo, provocavo la rottura della pallina e scaldavo in stufa per due ore a 120°-130°. Nel contenuto di uno di questi tubi determinavo bromo e jodo assieme allo stato di sali d'argento; nell'altro il jodo allo stato di joduro di palladio. Dalla quantità di jodo, riferita a tutta la massa cristallina, avevo la quantità del jodoformio in essa contenuto.

Da quella di bromo calcolavo parimenti quella del bromoformio; e per differenza ottenevo quella del difenile.

Ecco i risultati analitici:

I<sup>a</sup> esperienza. In gr. 32.81 di bromoformio vennero sciolti gr. 0,6178 di jodoformio, e gr. 0,4620 di difenile. La massa cristallina separata pesava gr. 8.3804.

Di essa: gr. 0.6654 fornirono gr. 1.4762 di  $Ag\ Br + Ag\ J$   
gr. 1.3859 fornirono gr. 0.0172 di  $Pd\ J_2$ .

II<sup>a</sup> esperienza. In gr. 47.76 di bromoformio vennero sciolti gr. 0.8845 di jodoformio e gr. 0.5538 di difenile. La massa cristallina separata pesava gr. 8.8867.

Di essa: gr. 0.1381 fornirono gr. 0.3065 di  $Ag\ Br + Ag\ J$   
gr. 0.4834 fornirono gr. 0.0067 di  $Pd\ J_2$ .

Applicando a questi dati analitici il metodo di calcolo già indicato in miei precedenti lavori, si ha che la differenza tra il jodoformio esistente nella massa cristallina e quello corrispondente al difenile e quindi contenuto nell'acqua madre è fortissima (circa 5 centigrammi in entrambe le determina-

(1) Zeitschr. für Phys. Chemie, XXII, 612.

zioni), e tale quindi da non poter esser ascritta ad errori d'esperienza. Deve quindi concludersi che, nel congelamento delle soluzioni di jodoformio in bromoformio, si separa una soluzione solida.

I risultati di tali calcoli sono i seguenti:

			i.	ii.
Soluzione liquida iniziale	{	Bromoformio	gr. 32.81	41.98
		Jodoformio	" 0.6178	0.8845
		Difenile	" 0.4620	0.5358
Soluzione liquida finale	{	Bromoformio	" 24.53	33.20
		Jodoformio	" 0.5409	0.7935
		Difenile	" 0.4185	0.5165
Acqua madre . . . . .	{	Bromoformio	" 1.3071	1.2406
		Jodoformio	" 0.0288	0.0297
		Difenile	" 0.0223	0.0193
Soluzione solida . . . . .	{	Bromoformio	" 6.9731	7.5358
		Jodoformio	" 0.0481	0.0613
Concentrazione iniziale della soluzione liquida ( $C_o$ )			1.823	2.038
" finale " " "			( $C_o$ ) 2.122	2.368
" media " " "			( $C_m$ ) 1.972	2.203
" della soluzione solida			( $C_s$ ) 0.6851	0.8054
Coefficiente di ripartizione		$\left(\alpha = \frac{C_s}{C_m}\right)$	0.35	0.37

Si possono ora correggere i valori dei pesi molecolari ottenuti prima, colla nota formula di Beckmann (1), usando per  $\alpha$  il valore 0.36 media dei due valori avuti dalle due determinazioni quantitative.

Come si vede dalla tabella seguente si ottengono dei valori quasi coincidenti col teorico.

Concentrazioni	Peso molecolare trovato $m_t$	Peso molecolare corretto $m = m_t(1 - \alpha)$
		CH J <sub>3</sub> = 394
0.2214	607	388
0.4269	600	384
0.5413	603	386
0.8282	604	387
1.4872	603	386
1.7744	601	385
3.4914	613	392

(1) Zeitschr. für Phys. Chemie, XXII, 612

II. *Determinazioni in bromuro d'etilene.*

I prodotti usati provenivano tutti dalla ditta Kahlbaum. Il bromuro ed il cloruro d'etilene vennero seccati su  $\text{CaCl}_2$  e distillati. Il primo bolliva a  $132^{\circ}.5$  e  $767^{\text{mm}}$  e si congelava a  $+10^{\circ}.2$ , mentre i primi sperimentatori che lo usarono come solvente indicano temperature varianti fra  $+8^{\circ}$  e  $+9^{\circ}$ . Il cloruro bolliva ad  $84^{\circ}$  e  $759^{\text{mm}}$ . Il joduro d'etilene polverizzato e seccato nel vuoto su  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , si presentava in cristallini prismatici bianchi fondenti ad  $83^{\circ}$ . Esso restava lungamente inalterato anche alla luce viva, mentre per minime tracce di impurità, si decompone rapidamente colorandosi.

Vennero eseguite due serie di misure pel cloruro d'etilene, e tre serie pel joduro, di cui le tabelle seguenti mostrano i risultati:

Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	
	Cloruro d'etilene	Peso molecolare ( $K = 118$ ) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = 99$
0.3834	$0^{\circ}.36.5$	124
0.6684	$0^{\circ}.65$	121
0.9323	$0^{\circ}.86$	128
1.6268	$1^{\circ}.49$	129
2.0559	$1^{\circ}.88$	129
4.3356	$3^{\circ}.88$	132
	Joduro d'etilene	$\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2 = 280$
0.2781	$0^{\circ}.07.5$	438
0.5800	$0^{\circ}.15.75$	435
0.6375	$0^{\circ}.17.5$	430
0.7655	$0^{\circ}.21$	430
1.8023	$0^{\circ}.49$	434
2.3929	$0^{\circ}.65$	434
3.6424	$0^{\circ}.97$	443

Il comportamento è spiccatamente anormale; anzi qui si osserva (specialmente pel joduro) il decrescere e quindi il risalire dei pesi molecolari; andamento che è assai frequente nelle anomalie dovute a formazione di soluzione solida.

Da questi dati risulta inoltre evidente il parallelismo previsto fra il comportamento crioscopico delle soluzioni di cloruro in bromuro d'etilene e quelle del cloroformio in bromoformio.

Tale parallelismo si verifica pure per le soluzioni dei composti jodurati.

Sarebbe ora assai facile l'immaginare altri gruppi di composti analoghi che presentassero fenomeni simili; ma questo non apparisce per ora necessario. Ciò che importava di far rilevare, e che risulta provato dalle presenti ricerche, è che anche fra composti a catena aperta, quando essi presentino la stessa configurazione molecolare, ha luogo la formazione di soluzione solida.