ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

2° SEMESTRE.



R O M A

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

Nel caso delle granatilamine e tropilamine il sostituente legato agli atomi α - α' è il ponte, rispettivamente di tre e due atomi di carbonio; nelle amine dell' Harries invece, vi è il gruppo metilico, il quale distrugge la simmetria della molecola rispetto al piano piperidinico.

Questo modo di spiegare l'isomeria osservata trova un appoggio nel fatto che la triacetonalcamina:

. H OH
$$H_2C-C-CH_2$$
 $| CH_3)_2C-N-C(CH_3)_2$

non esiste che in una forma sola.

Resterebbe ora da stabilire quale degli isomeri rappresenti la forma *cis* e quale la *trans*; rimanendo nel campo degli alcaloidi del melagrano, dirò che i fatti noti non mi permettono ancora di decidere con certezza la questione, che potrà forse essere risolta con studì ulteriori.

Per ultimo dirò che le considerazioni sopra esposte sono estensibili anche ai derivati che invece del gruppo aminico contengono l'ossidrile e aggiungerò che, quantunque composti di questo genere non manchino nel gruppo granatanico, pure finora non si è osservata alcuna isomeria in essi, probabilmente pel fatto che non si sono potuti ottenere che per riduzione dei corrispondenti chetoni. Ora è noto che con questo metodo anche nella serie tropanica non si giunge che alle basi alcooliche della forma stabile. Perciò si può affermare che gli alcool granatanici noti, altro non sono che gli omologhi delle corrispondenti forme stabili della serie tropanica. Le modificazioni labili si potranno avere forse dalle corrispondenti amine.

Chimica fisica. — Sulla reciproca solubilità dei liquidi. Nota I^a di Giuseppe Bruni, presentata dal Socio G. Ciamician.

Parte teorica.

Il fatto che certi liquidi, come l'acqua e l'etere, possano sciogliersi reciprocamente solo in determinati rapporti, e che le loro miscele possano quindi dividersi in due strati, è noto da moltissimo tempo. Tali fenomeni attirarono ripetutamente l'attenzione dei cultori della chimica fisica, e vennero quindi fatti oggetto di numerose ricerche. Fra queste ricorderò, oltre alle più antiche di Frankenheim (¹) ed Abaschen (²), quelle di Guthrie (³), Schreine-

- (1) Lehre v. Kohätion. Breslau, pag. 199 (1835).
- (2) Bull. Soc. imp. natur. Moscou, XXX, 271 (1857).
- (3) Phil. Mag. (5) XVIII, 29, 499, 503 (1884).

makers (¹), Klobbie (²), Spring e Romanow (³) che studiarono alcuni casi speciali; e sopratutto i lavori più diffusi e d'indole generale di W. Alexejew (⁴) e di V. Rothmund (⁵). In quest'ultimo lavoro trovasi oltre ad una vasta discussione della teoria di tali processi, anche un riassunto storico e bibliografico assai completo delle ricerche precedenti.

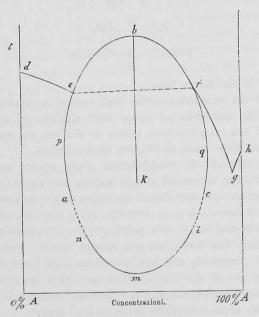


Fig. 1.

Questi lavori hanno condotto alla conclusione che la proprietà di tali miscele liquide di dividersi in due strati in ciascuno dei quali predomina uno dei due componenti non si mantiene in generale a tutte le temperature; ma che in certe determinate condizioni di temperatura tale divisione in due strati non avviene più. Sotto tale rispetto le coppie di liquidi finora sperimentate possono dividersi in due categorie: Il maggior numero di queste coppie al disopra di una data temperatura presentano una completa miscibilità, ed al disotto di quella possono dar luogo ad una divisione in due strati. Se si usa il solito sistema di rappresentazione grafica — portando

⁽¹⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., XXIII, 417 (1897).

⁽²⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., XXIV, 618 (1897).

⁽³⁾ Zeitschr. f. Anorg. Ch., XIII, 29 (1897).

⁽⁴⁾ Journ. f. pr. Ch. XXV, 518 (1882); Wied. Ann. XXVIII, 305 (1886).

⁽⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., XXVI, 433 (1898).

sull'asse delle ascisse le concentrazioni riferite a 100 parti di miscela e su quello delle ordinate le temperature — i fenomeni ora esposti sono rappresentati schematicamente dalla curva $a\,b\,c$ (fig. 1). I tratti $a\,b$ e $b\,c$ rappresentano p. es. le curve di solubilità del metiletilchetone nell'acqua, e dell'acqua nel metiletilchetone (Rothmund); queste due curve coincidono nel punto di b che è un punto di massimo. L'analogia del punto b in cui vengono a confondersi due fasi liquide, col punto critico in cui vengono a confondersi una fase liquida ed una fase gassosa, venne posta in rilievo pel primo da Orme Masson (¹). Tale punto si chiama perciò punto critico di soluzione. Rothmund (l. c.) studiò quali delle leggi che regolano lo stato critico siano applicabili ai fenomeni sopradescritti; egli trovò che nelle miscele finora studiate si verifica con una notevole approssimazione la legge del diametro retto; cioè: il diametro (fig. 1, retta $b\,k$) delle corde parallele all'asse delle concentrazioni è una retta che passa pel punto critico. Non si verifica invece la legge degli stati corrispondenti.

Oltre alle coppie di liquidi della categoria suaccennata, ne esistono altre le quali presentano pure un punto critico, ma questo anzichè essere un punto di massimo è un punto di minimo. I due componenti di queste coppie, p. es. acqua e trietilammina, sono miscibili in tutti i rapporti al disotto di una certa temperatura; al disopra di questa invece, ha luogo la divisione in strati. La curva lmn (fig. 1) rappresenta l'andamento della miscibilità nelle miscele di questa categoria. Per esse Rothmund trovò che non si verifica la legge del diametro retto.

La scoperta di questa seconda categoria di miscele a punto critico inferiore indusse il van 't Hoff (2), a supporre che in questi casi debba, a temperature più elevate di quelle alle quali venne finora sperimentato, esistere un secondo punto critico al disopra del quale si avrebbe di nuovo la miscibilità completa dei due componenti. La curva di miscibilità sarebbe in questo caso una curva chiusa come è rappresentata dalla fig. 1 riunendo i segmenti abc, lmn colle linee punteggiate. L'esistenza di una curva di tale forma può ammettersi per considerazioni puramente teoriche. Infatti dalla teoria di van der Waals sulla continuità degli stati liquido e gassoso, deve dedursi che in prossimità del punto critico tutti i liquidi debbano esser fra di loro completamente miscibili. Inoltre per alcune coppie di liquidi si sono realizzate sperimentalmente curve che sembrano accostarsi ad una curva chiusa (p. es. per le miscele di metiletilchetone, dietilchetone, alcool isobutilico, alcool amilico e β-collidina con acqua). Degna di nota fra queste è la curva di miscibilità delle miscele di acqua e di metiletilchetone studiata da Rothmund. Essa è rappresentata schematicamente dalla curva a b c della stessa fig. 1,

⁽¹⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., VII, 500.

⁽²⁾ Vorlesungen ü. physik. u. theor. Chemie, Heft. I, pag. 41.

e più esattamente dalla curva esterna della fig. 3. Come si vede dalla figura schematica si hanno infatti in questa curva nei punti p e q, rispettivamente un minimo ed un massimo di solubilità. Così le miscele di questi liquidi comprese fra le concentrazioni corrispondenti ai punti a e p e quelle comprese tra le concentrazioni corrispondenti a c e q, possono dar luogo alla formazione di due strati solo in un certo intervallo di temperatura, al disopra ed al disotto del quale restano forzatamente omogenee. Una curva con andamento simile, ma con punto critico inferiore presentano le miscele di acqua e β -collidina.

Una curva di miscibilità completamente chiusa, non potè però fino ad ora essere sperimentalmente realizzata ed il riuscirvi presenterebbe certamente un notevole interesse. A ciò si oppongono però difficoltà sperimentali di vario genere. Per le miscele a punto critico superiore esse sono dovute sopratutto al fatto che si dovrebbe discendere a temperature troppo basse, alle quali i due rami della curva di miscibilità, incontrando la curva di congelamento o di solubilità allo stato solido, non potrebbero esistere che in uno stato di equilibrio instabile o metastabile. Per le miscele a punto critico inferiore, formate tutte da ammine grasse, o da basi piridiniche con acqua, la difficoltà consiste nelle troppo alte temperature a cui si dovrebbe arrivare, ed alle quali i tubi che si adoperano nelle esperienze sono facilmente intaccati e si rompono.

Assai più facile appariva il realizzare una curva chiusa di miscibilità con sistemi di tre corpi, ed io diressi la mia attenzione su questi sistemi. In questo lavoro vengono quindi descritte le ricerche da me fatte sugli equilibri nelle miscele di acqua e di metiletilchetone in cui fosse presente sempre alcool etilico nella proporzione di 1,5 per cento parti della quantità totale di miscela.

Anche sui sistemi ternarî vennero eseguite numerose ricerche da Duclaux (¹), Traube e Neuberg (²), Pfeiffer, (³), Baucroft (⁴), Crismer (⁵), Linebarger (⁶), e più recentemente ed in modo assai completo da Schreinemakers (⁻) e da Snell (⁶). Però in tal caso i fenomeni sono teoricamente assai più complicati. Ciò risulta già subito dalla teoria delle fasi di Gibbs, poichè i sistemi ternarî a due fasi liquide, avendo rispetto ai sistemi binarî

⁽¹⁾ Ann. chim. phys. (5) VIII, 264 (1867).

⁽²⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., I, 509 (1887).

⁽³⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., IX, 444 (1892).

⁽⁴⁾ Journ. of phys. Chem., I, 34 (1896).

⁽⁵⁾ Bull. Acad. Roy. Belg., XXX, 97 (1895).

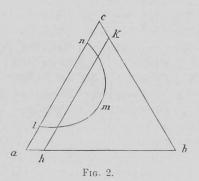
⁽⁶⁾ Amer. Chem. Journ., XIV, 380 (1892).

⁽⁷⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., XXIII, 417 (1897); XXVI, 237; XXVII, 95 (1898).

⁽⁸⁾ Journ. of physik. Chem., II, 457 (1898).

per lo stesso numero di fasi un componente di più, posseggono un grado superiore di varianza.

Facciamo uso come sistema grafico del noto diagramma triangolare (fig. 2) in cui le concentrazioni dei 3 componenti sono rappresentate dalle distanze dai 3 lati di un triangolo equilatero, e le temperature si portano su un asse perpendicolare al piano del triangolo. Se come nel caso da me scelto si aggiunge a due componenti reciprocamente solubili un terzo che sia con entrambi completamente miscibile, si genera una superficie di misci-



bilità che Snell (l. c.) chiama superficie dinerica e di cui la curva lmn (fig. 2) rappresenta la proiezione sul triangolo di base. Determinando le temperature di miscibilità di miscele di acqua e metiletilchetone che contenevano sempre 1,5 $^{\rm o}/_{\rm o}$ d'alcool etilico, io ho quindi determinato una sezione della superficie dinerica secondo un piano hk parallelo ad uno dei piani coordinati.

Come io avevo preveduto, tale intersezione è una curva chiusa quale è rappresentata dalla fig. 3. In questa è riportata per confronto la curva di equilibrio delle miscele di acqua e metiletilchetone senza aggiunta di alcool studiate da Rothmund. Le miscele di acqua e metiletilchetone che contengono 1,5 p. cento d'alcool possono quindi dividersi in due strati solo fra due determinate temperature: $+16^{\circ}$ e $+148^{\circ}$. Al disotto ed al disopra rispettivamente di queste due temperature esse restano omogenee qualunque sia la loro composizione. Nella curva da me determinata vi sono quindi due punti critici uno superiore ed uno inferiore. Come però fece osservare Schreinemakers (l. c.) questi due punti critici non sono il punto di massimo ed il punto di minimo rispetto alle temperature (¹). Infatti la curva abc della fig. 1, oltre all'avere il significato fin qui datole di curva lungo la quale diventano omogenee od eterogenee le miscele di due componenti, può anche

^{(&#}x27;) Cfr. Duhem, Mécan. chim., t. IV, pag. 176.

considerarsi derivata in altro modo, prendendo cioè i due componenti in un dato rapporto, e determinando il variare della composizione dei due strati in equilibrio col variare della temperatura. Fin che si tratti di miscele binarie, le due curve derivate nei due modi ora descritti manifestamente coincidono; nelle miscele ternarie però tale coincidenza non si verifica più.

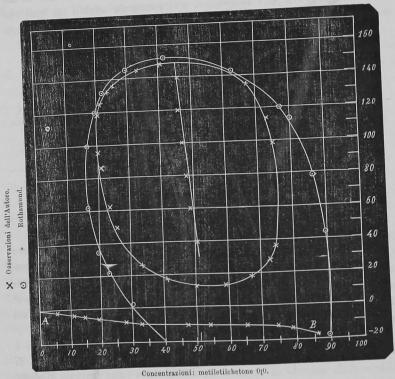


Fig. 3.

Operando nel secondo modo si viene a generare una seconda superficie che si dice la superficie critica. Queste due superficie, la critica e la dinerica, si tagliano secondo una curva, ed è questa curva che segna il luogo dei punti critici sulla superficie dinerica. I due punti critici sulla curva da me determinata sarebbero quindi dati dall'intersezione di questa curva colla curva sezione della superficie critica sullo stesso piano. Tali punti non sono affatto necessariamente il punto di massimo e quello di minimo. Pel punto critico superiore però, visto che il tratto superiore della curva si scosta assai poco da quello delle miscele binarie, si può ritenere che esso sarà assai poco lontano dal punto di massimo.

Come si vede dalla fig. 3, per la parte superiore della curva da me determinata si verifica con notevole esattezza la regola del diametro retto, verificata da Rothmund in tutte le miscele a punto critico superiore: cioè il diametro delle corde parallele all'asse delle concentrazioni è rettilineo. Però nella parte inferiore della curva questa regola non si verifica più.

Vediamo ora in quale rapporto starà la curva di miscibilità allo stato liquido ora determinata, con la curva di solubilità allo stato solido. Tali rapporti per le miscele binarie a punto critico superiore sono rappresentate dalla fig. 1. La curva di solubilità consta di 3 rami: i rami de ed fg lungo i quali si deposita uno dei due componenti. I punti e ed f in cui questi tagliano la curva di solubilità allo stato liquido sono alla stessa temperatura (1). Infine si ha il ramo gh lungo il quale si deposita l'altro componente. Nel punto crioidratico q coesistono entrambi i componenti come fasi solide. Data la forma della curva di solubilità allo stato liquido realizzata nel caso da me studiato, era prevedibile che essa non avrebbe incontrato affatto la curva di solubilità (o di congelamento) allo stato solido. Io ho infatti realizzato sperimentalmente un largo tratto di questa curva, osservando le temperature di congelamento delle miscele di acqua e metiletilchetone contenenti 1,5 p. c. d'alcool etilico. Dalle esperienze risulta verificata la previsione suespressa, che cioè la curva di solubilità (o congelamento) allo stato solido non incontra in alcun punto la curva di miscibilità allo stato liquido. Anche tale nuova curva si trova tracciata nella fig. 3. Il fatto ora realizzato è pure un risultato sperimentale nuovo. Si erano infatti realizzati alcuni casi in cui le due curve non si incontravano (2); ma in tali casi la curva di miscibilità allo stato liquido si trovava in stato d'equilibrio instabile. Nel caso presente si tratta di curve rappresentanti equilibrî stabili. Casi simili si realizzeranno prevedibilmente in tutti i casi di miscele binarie a punto critico inferiore.

Parte sperimentale.

Il metiletil
chetone impiegato proveniva dalla fabbrica di E. Merck. Fu rettificato e bolliva costante a $80^{\circ},5-81^{\circ}$ sotto la pressione di $761^{\rm mm}$.

Il metodo da me seguito fu il seguente: Volendo operare sempre su miscele che contenessero 1,5 parti d'alcool etilico su 100 di miscela, aggiunsi alcool etilico assoluto in questa proporzione tanto all'acqua, quanto al chetone da impiegare. Pel resto operai esattamente nel modo indicato da Rothmund, introducendo quantità date dei due liquidi così preparati in tubetti di vetro robusto chiusi ad una estremità, i quali venivano ripesati e quindi

⁽¹⁾ Rothmund, Zeitschr. f. physic. Ch., XXVI, 483; Duhem, Mécan. chim., t. IV, pag. 176.

⁽²⁾ Alexejew (l. c.); Roozeboom, Rec. trav. chim. Pays-Bas, VIII, 2 (1889). Cfr. Rothmund, l. c., pag. 487.

saldati all'altra estremità. Osservavo tanto il punto in cui il liquido diveniva omogeneo, come quello in cui ricominciava ad intorbidarsi e prendevo la media delle due temperature. Mi servii di un termometro normale di Geissler graduato da -40° a $+60^{\circ}$ e diviso in $^{1}/_{5^{\circ}}$ con certificato della Physic. techn. Reichsanstatt, e di un termometro a scala mobile diviso in $^{1}/_{10}$ ° che regolavo col primo.

I limiti inferiori di miscibilità poterono venire osservati con una notevole approssimazione. Per queste osservazioni i tubi si trovavano immersi in un recipiente a doppia parete ripieno d'acqua in cui si producevano il raffreddamento od il riscaldamento coll'aggiunta di acqua fredda o calda. Pei limiti superiori di miscibilità (che osservavo scaldando i tubi in un bagno d'olio), come già osservò Rothmund, non possono farsi letture di grande esattezza. Nei dati relativi a questi mi limito quindi a indicare i gradi od al più i mezzi gradi. Nella tabella che segue sono esposti i risultati ottenuti. Le concentrazioni — pel modo scelto di rappresentazione grafica dei fenomeni — sono calcolate dividendo il peso del chetone contenuto nella miscela per la somma dei pesi dell'acqua e del chetone. Nella tabella trovasi indicato con t' la temperatura dell'intorbidamento del liquido, con t'' quella in cui il liquido torna limpido, e con t la media delle due temperature.

Concentrazione	Temperatura inferiore di miscibilità			Temperatura superiore di miscibilità		
	t'	t"	t	t'	t''	t
19,53	nessun		into	intorbidamento		
20,00	96,0	95,0	95,5	118	120	119
21,08	86,5	85,5	86,0	124	126	125
23,41	62,5	61,5	62,0	132	132	132
25,41	49,4	49,0	49,2	134	137	135,5
33,48	26,1	25,7	25,9	144	146	145
40,78	16,6	16,4	16.5	148	148	148
50,23	16.6	16,4	16,5	non fu determinato		
59,07	19,6	19,4	19,5	ing i	id.	
67,12	22,1	22,1	22,1	134	135	134,
73,17	28,2	27,8	28,0	113	115	114
75,25	36,0	35,8	35,9	98,9	99,7	99,
77,32	House	nessu			damen	

Come fu sopra accennato, vennero anche determinate le temperature di congelamento delle miscele di acqua e metiletilchetone contenenti $1.5~\mathrm{p.\,c.}$

d'alcool col risultato indicato nella tabella seguente. La curva relativa è indicata con AB nella fig. 3.

Concentrazione	Temper. di congelamento	Concentrazione	Temper. di congelamento	
0,000	- 0°,4	47,46	10,05	
5,715	2, 1	54,05	10, 9	
11,43	3, 8	66,22	11, 5	
14,48	4, 7	74,61	13, 3	
19,06	6, 4	79,13	14, 0	
27,91	8, 3	87,18	17, 5	
35,15 9,4		90,07 non gela a — 20, 5		

Mi propongo di continuare queste ricerche sia per completare lo studio degli equilibrî nel sistema ternario: acqua, metiletilchetone, alcool etilico, sia per estenderle ad altri sistemi ternarî e possibilmente binarî.

PERSONALE ACCADEMICO

Pervenne all'Accademia la dolorosa notizia della morte del Socio straniero Roberto Guglielmo Bunsen, avvenuta il 15 agosto 1899; apparteneva il defunto Socio all'Accademia, sino dal 2 luglio 1875.

CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia di scienze e lettere di Copenaghen; la Società Reale delle scienze di Upsala; le Società di scienze naturali di Emden e di Amburgo; la Società geologica di Sydney; la Direzione della R. Scuola navale di Genova; il Museo Britannico di Londra; il Museo di zoologia comparata di Cambridge Mass.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 7 agosto al 3 settembre 1899.

Arcidiacono S. — Principali fenomeni eruttivi avvenuti in Sicilia e nelle isole adiacenti nel semestre luglio-dicembre 1898. Modena, 1899. 8°.

Id. - Sul terremoto del 3 maggio 1899. Catania, 1899. 8°.

Astronomische Mittheilungen gegründet von D. R. Wolf. N. LXXXX herausgegeben von A. Wolfer. Zürich, 1899. 8°.

Baccarini P. — I caratteri e la storia della Flora Mediterranea. Catania, 1899. 8°.