

CINETICA DELLA SOLVOLISI DI ALOGENURI ALCHILICI SEGUITA COME 'CLOCK REACTION'

Riassunto

In questo articolo è riportato e descritto un esperimento sulla cinetica della solvolisi di un alogenuro alchilico, il *t*-butil cloruro, in mezzo misto acqua-acetone. La cinetica viene seguita col metodo delle velocità iniziali, trasformando la reazione in una 'clock reaction' ('reazione orologio').

Ciò si ottiene aggiungendo alla miscela di reazione una piccola quantità nota di Na^+OH^- , in modo tale che $[\text{Na}^+\text{OH}^-] \ll [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$.

In presenza di 2-3 gocce di indicatore blu di bromotimolo, il colore azzurro della miscela reagente vira bruscamente a giallo quando gli ioni OH^- vengono completamente consumati dagli ioni H^+ provenienti dalla solvolisi del *t*-butil cloruro.

Il tempo di viraggio, Δt , viene facilmente misurato con un contasecondi. Nelle condizioni dell'esperimento, la quantità

$$\Delta[\text{H}^+\text{Cl}^-]/\Delta t = -[\text{Na}^+\text{OH}^-]/\Delta t$$

può essere considerata come la velocità iniziale di reazione, v_0 . Un grafico di v_0 in funzione di $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$ fornisce una linea retta che passa praticamente per lo zero, mostrando così che la reazione è del primo ordine rispetto all'alogenuro alchilico.

Il coefficiente angolare della retta è quindi il valore della costante di velocità k . Nell'articolo è anche discusso il meccanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ per la reazione di solvolisi. Vengono infine date indicazioni per ulteriori esperimenti con alogenuri diversi e con diverse miscele di solventi

ROBERTO SOLDÀ^(*)
RINALDO CERVELLATI^(**)

Abstract

This article describes a kinetic experiment on the solvolysis of an alkyl halide, *t*-butyl chloride, in mixed water-acetone medium. The kinetics is followed by an initial rate method, transforming the reaction in a 'clock reaction'.

This is obtained adding to the reactant mixture a small, known amount of Na^+OH^- , so that $[\text{Na}^+\text{OH}^-] \ll [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$. Having added 2-3 drops of bromothymol blue solution as indicator, the blue colour of the solution suddenly changes to yellow when OH^- ions are completely consumed by H^+ coming from the solvolysis of *t*-butyl chloride. The time of the colour change, Δt , is easily measured by a stopwatch. In the conditions of the experiment the quantity $\Delta[\text{H}^+\text{Cl}^-]/\Delta t = -[\text{Na}^+\text{OH}^-]/\Delta t$ can be considered as the reaction's initial rate, v_0 . A plot of v_0 vs. $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$ gives a straight line with zero intercept showing that the reaction is first order in the alkyl halide. The value of the rate constant k is given by the slope of the straight line. The $\text{S}_{\text{N}}1$ mechanism for the reaction in these conditions is discussed. Suggestions for further work are also given.

Introduzione

L'insegnamento della chimica organica nella scuola secondaria superiore viene ormai impostato in modo moderno rispetto a quanto accadeva alcuni anni fa. Frequentemente in molti testi di chimica di base vengono illustrati anche i meccanismi delle principali reazioni organiche [1-5]. Ad esempio, tempo permettendo, il me-

canismo delle sostituzioni nucleofile degli alogenuri alchilici viene trattato nelle scuole secondarie superiori anche perché ben si presta ad applicare concetti di cinetica chimica quali ordine di reazione, equazione cinetica e significato di meccanismo di reazione, introdotti nel corso o nella parte del corso di chimica generale. Ciò è ovviamente tanto più vero negli indirizzi chimici degli istituti tecnici e professionali e nei licei con sperimentazioni di tipo chimico o chimico-biologico.

In questo lavoro viene descritto un esperimento relativo allo studio cinetico della solvolisi di un alogenuro alchilico, il cloruro di *ter*-butile, reazione che, nelle condizioni che verranno proposte, è interpretabile attraverso un meccanismo $\text{S}_{\text{N}}1$. La cinetica di queste reazioni viene usualmente seguita per via potenziometrica o conduttometrica, ma nei laboratori didattici delle scuole la strumentazione necessaria non è sempre disponibile o, se lo è, piaccimetri e conduttori sono in numero limitato, certamente non adeguato per lavori di gruppo né tantomeno per un lavoro individuale. D'altra parte anche il metodo mediante titolazione con NaOH [6] richiede, come quelli strumentali, l'uso di equazioni cinetiche integrate per l'elaborazione dei dati sperimentali e, l'integrazione dell'equazione di velocità presuppone conoscenze di matematica che in generale gli allievi delle secondarie non possiedono quando affrontano la chimica organica.

Nell'esperimento che qui viene proposto, si utilizza il metodo delle velocità iniziali, trasformando opportunamente la reazione di solvolisi in una 'clock reaction' (o 'reazione orologio').

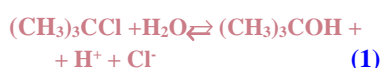
Le 'clock reactions' sono processi in cui, dopo un certo intervallo di tempo, avviene una rapida variazione di

(*) IPSIA 'G. Ceconi', Via Manzoni, 6, I-33100 Udine

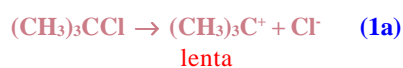
(**) Dipartimento di Chimica 'G. Ciamician', Università di Bologna, Via Selmi, 2, I-40126 Bologna

una delle loro grandezze o caratteristiche, ad esempio un brusco cambiamento di colore. Il decorso di un tale fenomeno può essere seguito in modo molto semplice usando un contasecondi. Il metodo che verrà descritto permette di superare sia il problema della strumentazione sia l'ostacolo matematico, portando comunque a risultati in buon accordo con quelli ricavabili dalla letteratura.

La solvolisi degli alogenuri alchilici
L'idrolisi degli alogenuri alchilici, come il cloruro di ter-butile:



è una sostituzione nucleofila al carbonio saturo in cui il nucleofilo è il solvente ed è quindi un esempio di solvolisi. Nelle condizioni sperimentali di seguito riportate, la reazione (1) è interpretata dal seguente meccanismo S_N1 :



Infatti è noto che, almeno finché l'alogenuro uscente Cl^- non si accumula nella soluzione, la velocità della reazione inversa della (1) è trascurabile [7]. A prescindere dalle controversie tuttora esistenti sulla solvolisi in generale [8], diverse evidenze sperimentali portano alla conclusione che la reazione (1) in soluzione diluita e comunque nella sua fase iniziale è del primo ordine in $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ e di ordine zero in H_2O [9], pertanto l'equazione di velocità è:

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

in accordo con lo stadio lento del meccanismo S_N1 .

Come detto nell'introduzione, si può pervenire a questa equazione studiando la cinetica di reazione con il metodo delle velocità iniziali trasformando la reazione (1) in una 'clock reaction'. Ciò si ottiene facendo avvenire la (1), ragionevolmente lenta a temperatura ambiente e in solvente misto acqua/acetone, simultaneamente alla reazione:



Che è praticamente istantanea rispetto alla (1).

Sicché, in presenza di una piccola quantità di Na^+OH^- , tale che la sua concentrazione sia molto inferiore a quella del $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, tutto l' OH^- presente in soluzione viene rapidamente consumato dall' H^+ che si forma nella (1). Se nella miscela viene aggiunta qualche goccia di indicatore blu di bromotimolo (BBT, azzurro in ambiente basico e giallo in ambiente acido) si avrà quindi, dopo il tempo necessario a consumare gli ioni OH^- , un brusco viraggio di colore: da azzurro a giallo. Questo comportamento è tipico di una 'clock reaction'. Il tempo di viraggio, misurabile con un contasecondi, dipende dalla concentrazione di $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ e, nelle condizioni sopra descritte ($[\text{Na}^+\text{OH}^-] \ll [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$), la variazione di colore si verifica prima che la concentrazione dell'alogenuro alchilico sia variata in modo apprezzabile, quindi in pratica il tempo di viraggio dipende dalla concentrazione iniziale di $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$.

Perciò, dal tempo trascorso dal mescolamento dei reagenti al viraggio, è possibile risalire alla velocità iniziale, v_0 , della reazione. Infatti, variando la concentrazione iniziale di $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ e mantenendo costante la quantità di Na^+OH^- , varierà il tempo di viraggio Δt ma sarà sempre $\Delta[\text{H}^+\text{Cl}^-] = \text{costante} = \text{concentrazione di } \text{Na}^+\text{OH}^- \text{ aggiunta, per cui:}$

$$v_0 = \frac{\Delta[\text{H}^+\text{Cl}^-]}{\Delta t} = \frac{[\text{costante}]}{\Delta t} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$$

Passando ai logaritmi si ha:

$$\log(1/\Delta t) = \log k + \log[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 - \log[\text{costante}]$$

Ponendo in un grafico i valori di $\log(1/\Delta t)$ vs $\log[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$, i punti risultanti devono essere interpolati da una retta con coefficiente angolare 1, ordine di reazione rispetto a $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, e intercetta ($\log k - \log[\text{costante}]$). Poiché $\log[\text{costante}]$ è noto, dal valore dell'intercetta si può determinare il $\log k$ e quindi la costante di velocità.

Più semplicemente, interpolando un grafico dei valori di v_0 ($=[\text{costante}]/\Delta t$) in funzione di $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$, si otterrà una linea retta la cui intercetta sarà praticamente uguale a zero. Questo andamento è tipico di una reazione di primo ordine e il coefficiente angolare della retta è la costante di velocità k .

Riassumendo, si può ritenere che $\Delta[\text{H}^+\text{Cl}^-]/\Delta t = [\text{costante}]/\Delta t$ sia una misura della velocità iniziale della reazione nelle condizioni sperimentali descritte perché:

- (a) il tempo di viraggio è abbastanza breve rispetto al tempo richiesto affinché la reazione (1) proceda del 50% o del 75%, sicché la concentrazione di $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ non viene apprezzabilmente modificata rispetto alla concentrazione iniziale;
- (b) il tempo di viraggio è abbastanza lungo rispetto al tempo di mescolamento dei reagenti e quindi questo può essere considerato ininfluente;
- (c) la concentrazione di H_2O , in grande eccesso rispetto a quella di $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, non varia in pratica durante la reazione e tanto meno nel tempo occorrente per il viraggio dell'indicatore.

* * *

Questa parte dell'articolo può essere utilizzata dall'insegnante per introdurre l'argomento della solvolisi degli alogenuri alchilici e del meccanismo S_N1 , nonché a spiegare in cosa consiste una 'clock reaction'. Ulteriori informazioni su queste reazioni si possono trovare in [10]. E' ovvio che l'insegnante si avvarrà di questa parte per illustrare gli scopi dell'esperimento. A tale proposito spetta all'insegnante stabilire la quantità di informazioni da fornire agli allievi, in altre parole se deciderà di considerare l'esperimento come verifica della conseguenza che il meccanismo S_N1 conduce a una cinetica del primo ordine nella concentrazione dell'alogenuro alchilico dovrà presentare tutto il materiale sopra esposto, se invece deciderà di usare i dati sperimentali per far 'ricavare' l'equazione di velocità, allora si limiterà a illustrare il meccanismo S_N1 come ipotesi di meccanismo di reazione per la solvolisi di un alogenuro alchilico. In ogni caso dovrà spiegare agli allievi che con adeguati esperimenti cinetici non realizzabili facilmente a scuola si è potuto stabilire che l'ordine di reazione rispetto a H_2O è zero nelle condizioni in cui si opera e che vi sono evidenze sperimentali dirette e indirette dell'esistenza di carbocationi [9].

Prerequisiti

- Nozioni di base di chimica organica sugli alogenuri alchilici: preparazione e idrolisi.
- Concetti fondamentali di cinetica

chimica: velocità di reazione, equazione di velocità, ordini di reazione, costante di velocità, significato di meccanismo di reazione.

Parte sperimentale

Materiali e reagenti

- Burette da 25 o 50 mL e pipette graduate da 10 e 20 mL
 - Bechers da 50 o 100 mL
 - Bacchettine di vetro
 - Matraccio tarato da 250 mL
 - Termometri (-10 – 100 °C)
 - Contasecondi
 - Soluzione stock acetonica di ter-butyl cloruro 0.184 M: per prepararne 250 mL porre 5.0 mL di ter-butyl cloruro nel matraccio tarato, sciogliere e portare a volume con acetone anidro.
 - Soluzione stock di Na^+OH^- 0.006 M in acqua distillata. Si può convenientemente preparare per diluizione di una soluzione normex 0.1 M.
 - Acetone anidro
 - Acqua distillata
 - Soluzione di indicatore blu di bromotimolo (BBT) allo 0.05% con contagocce. Se si dispone dell'indicatore solido, stemperare in un mortaio 0.1 g dell'indicatore in 3.2 mL di NaOH 0.05 M fino a che si è ottenuta una soluzione. Trasferire in un matraccio da 200 mL e portare a volume con acqua distillata. Le ditte di prodotti chimici forniscono soluzioni di indicatore pronte per l'uso.
- Le quantità di soluzioni stock da preparare, la vetreria, il numero di termometri e di contasecondi dovranno comunque essere stabiliti dall'insegnante a seconda che l'esperimento venga effettuato individualmente o per gruppi di due o più allievi. Tuttavia, se possibile, si consiglia di non formare gruppi di più di due studenti.

Procedimento

In un becher da 50 mL porre 3.0 mL di Na^+OH^- 0.006 M, 10.0 mL di acqua distillata, 12.0 mL di acetone anidro e 3 gocce di soluzione di blu di bromotimolo (BBT). Mescolare con una bacchettina di vetro. La soluzione appare colorata in azzurro. Prendere nota della temperatura della soluzione. Aggiungere quindi 1.0 mL della soluzione acetonica di ter-butyl cloruro, mescolare una sola volta cronometrando col contasecondi dal mescolamento fino a che il colore della soluzione vira al giallo.

Ripetere la prova modificando le quantità di acetone e soluzione acetonica di ter-butyl cloruro in modo tale che l'unica concentrazione che varia sia quella dell'alogenuro alchilico, e annotare il tempo di viraggio. In Tabella 1 sono riportate le quantità usate e i tempi di viraggio misurati in una serie di prove effettuate durante un esperimento condotto da allievi della classe terza Operatori Chimico Biologici dell'IPSIA 'G. Ceconi' di Udine nell'anno scolastico 1999/2000.

Tabella 1 – Dati relativi a una serie di prove

Prova #	mL NaOH 0.006 M	mL H ₂ O distillata	mL acetone anidro	BBT gocce	mL t-BuCl in acetone	tempo di viraggio, Δt (s)
1	3.0	10.0	12.0	3	1.0	340
2	3.0	10.0	11.0	3	2.0	190
3	3.0	10.0	10.0	3	3.0	117
4	3.0	10.0	9.0	3	4.0	91

Temperatura = 24 °C,

Volume totale miscela = 26 mL in solvente acetone/H₂O 50% v/v

Elaborazione dei dati e risultati

Gli allievi, in base alle loro conoscenze stechiometriche e matematiche dovranno trasformare le quantità ponderali in concentrazioni espresse in mol L⁻¹, calcolare le velocità iniziali e i relativi logaritmi, i reciproci dei tempi di viraggio e i relativi logaritmi.

Per v_0 si ha:

$$v_0 = \Delta[\text{H}^+\text{Cl}^-]/\Delta t = [\text{Na}^+\text{OH}^-]/\Delta t,$$

ma

$$[\text{Na}^+\text{OH}^-] = 3.0 \text{ mL} \times 6.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} / 26 \text{ mL} = 6.92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

sicché

$$v_0 = 6.92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / \Delta t \text{ s.}$$

In Tabella 2 sono riportati questi dati sperimentali riferiti alle quattro prove di Tabella 1.

Tabella 2 – Dati di velocità iniziale, concentrazione iniziale di $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ e inverso del tempo di viraggio per le quattro prove di Tabella 1

prova #	v_0 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	$[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$	$\log[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$	$1/\Delta t$ (s ⁻¹)	$\log(1/\Delta t)$
1	2.04×10^{-6}	7.08×10^{-3}	-2.150	2.94×10^{-3}	-2.532
2	3.64×10^{-6}	14.2×10^{-3}	-1.848	5.26×10^{-3}	-2.279
3	5.92×10^{-6}	21.2×10^{-3}	-1.674	8.55×10^{-3}	-2.068
4	7.61×10^{-6}	28.3×10^{-3}	-1.548	11.0×10^{-3}	-1.959

Il metodo più semplice e immediato per determinare ordine e costante di velocità dai dati contenuti in Tabella 2 è quello di costruire un grafico di v_0 in funzione di $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$ come mostrato in Figura 1.

I punti sperimentali sono ben interpolati da una linea retta, ottenuta utilizzando un programma che effettua la regressione lineare ai minimi quadrati.

L'equazione:

$$v_0 \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2.69 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}) \times [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 \text{ (mol L}^{-1}) + 4.80 \times 10^{-8} \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

mostra che la retta di regressione passa praticamente per lo zero (il valore dell'intercetta è piccolissimo) e ciò, come già detto, indica che la reazione è del primo ordine rispetto all'alogenuro alchilico. Il coefficiente angolare dà quindi il valore della costante cinetica k . L'errore percentuale su k , stimato utilizzando il metodo riportato da D.C. Harris [11] e tenendo conto degli errori nel prelievo dei reagenti è di circa il 10%. Si ha quindi:

$$k = (2.7 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Si può anche costruire un grafico del $\log(1/\Delta t)$ in funzione del $\log[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$ (vedi Figura 2).

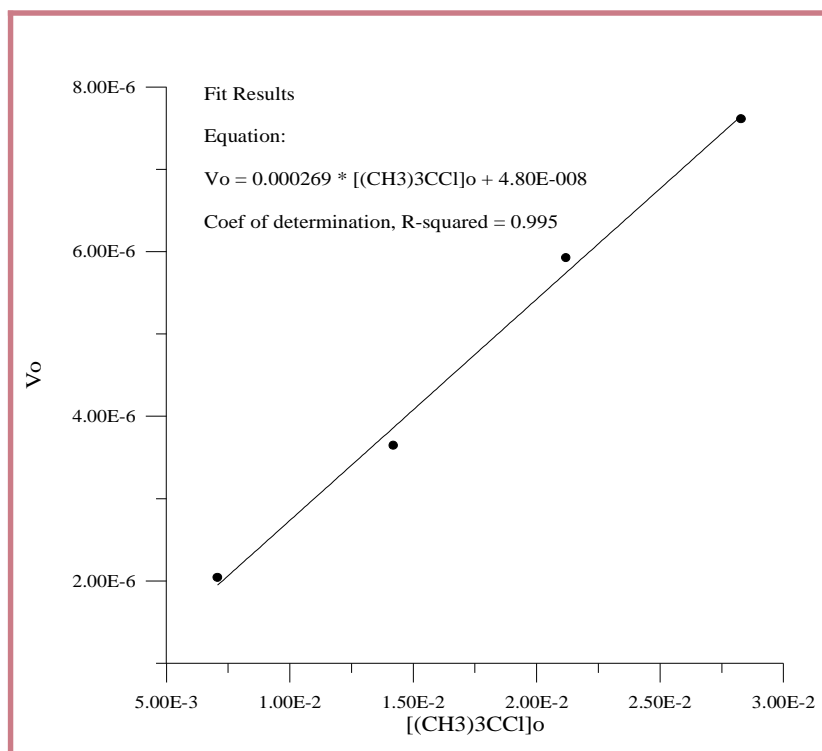


Figura 1 - Grafico di v_0 in funzione della concentrazione iniziale di $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

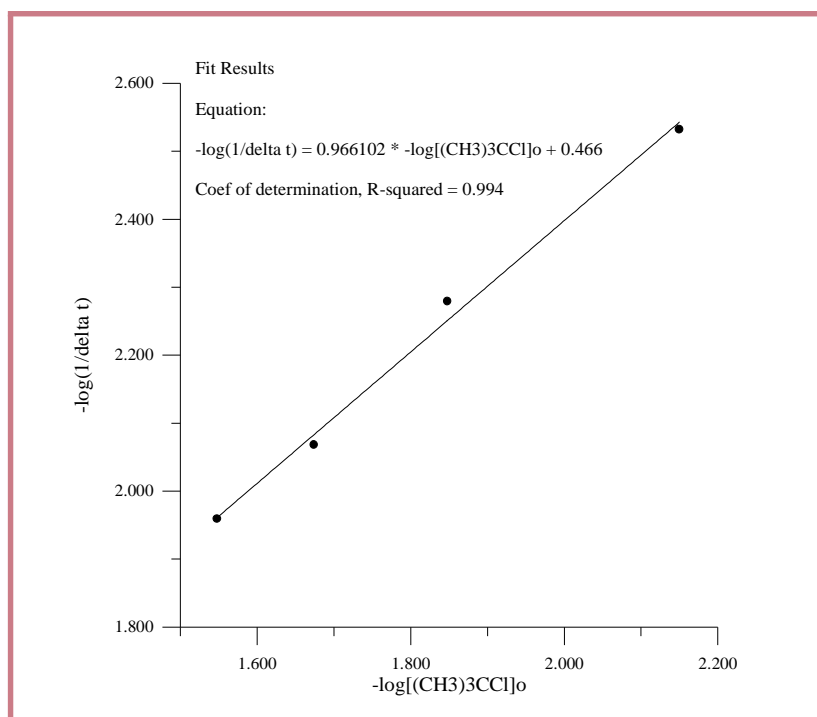


Figura 2 - Grafico di $-\log(1/\Delta t)$ in funzione di $-\log[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0$

Anche in questo caso i punti sperimentali sono ben interpolati da una retta la cui equazione è:

$$\log(1/\Delta t) = 0.966 \times \log[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]_0 - 0.466$$

Il coefficiente angolare, $0.966 \cong 1$, dà l'ordine di reazione rispetto all'alogeno alchilico e l'intercetta (-0.466) è: $\log k - \log[\text{costante}]$.

Poiché:

$$[\text{costante}] = [\text{Na}^+\text{OH}^-] = 9.62 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

si ottiene

$$k = 2.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

La costante di velocità per la reazione di solvolisi del ter-butil cloruro in miscela acqua/acetone al 50% in acetone non è stata misurata con alcun altro metodo e quindi non è possibile fare confronti con il dato qui riportato. Tuttavia si può calcolare un valore teorico usando un'equazione proposta da E. Grunwald e S. Winstein [12], che correla la velocità di solvolisi di un certo composto in un dato solvente e in un solvente di riferimento (acqua/etanolo, 80% in etanolo). Utilizzando tale equazione con i parametri relativi al ter-butil cloruro alla temperatura di 25°C , reperibili in letteratura [12], si trova che $k_{\text{teor.}} = 2.32 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Questo dato è in buon accordo con i risultati sperimentali qui riportati.

Osservazioni, suggerimenti e note finali

L'esperimento descritto, per la facilità dell'esecuzione, la semplicità dei materiali richiesti e l'elaborazione dei dati sperimentali, può essere fruibile anche in scuole non specificatamente a indirizzo chimico ma in cui viene sviluppato un corso di chimica che comprende alcuni concetti di cinetica e fondamenti di chimica organica, a patto che vi sia la possibilità (e la volontà) di far lavorare gli allievi in laboratorio. Le quantità dei reagenti e la composizione del solvente sono state scelte in modo da ottenere tempi di viraggio tali da poter ripetere, per ogni prova, almeno due o tre misure nell'arco di tempo totale della seduta di laboratorio, programmata in circa due ore.

Nelle scuole con indirizzo chimico come pure nei corsi di laurea in chimica, chimica industriale e CTF, (dove

probabilmente l'apparato sperimentale può essere migliorato attraverso l'uso di un termostato e di agitatori magnetici), gli esperimenti possono essere ampliati in diverse direzioni: si può ad esempio seguire la cinetica della solvolisi del ter-butyl cloruro in miscele acqua acetone a diverse composizioni, o usare un solvente organico diverso dall'acetone (MeOH, EtOH, ecc.). Si potrà così raccogliere tutta una serie di dati che serviranno a discutere l'effetto solvente sulla reattività delle sostituzioni nucleofile e a illustrare le correlazioni quantitative fra le velocità delle reazioni di solvolisi. Si possono poi seguire le cinetiche di alogenuri diversi nello stesso solvente per studiare relazioni reattività-struttura, ecc. Un gran numero di dati sperimentali ottenuti con metodi diversi sono reperibili in letteratura [12]. Infine, il metodo proposto in questo lavoro si presta molto bene a intro-

durare le caratteristiche e gli aspetti, a volte molto spettacolari, delle 'clock reactions', che sono attualmente oggetto di approfondite ricerche.

Ringraziamenti

Si ringraziano, per la collaborazione, la Sig. Livia Mercato, docente di laboratorio di chimica e i Sigg. Bartolomeo Di Lorenzo e Francesco Temi, periti chimici dell'IPSA "G. Ceconi" di Udine.

Bibliografia

- [1] F. Olmi, T. Pera, *Alchimia 2000, corso di chimica*, La Nuova Italia, Firenze, 1989, pp.363-366
- [2] C. Amore, M. Di Dio, L. Silvestro, *La chimica possibile*, Cedam, Padova, 1991, pp.412-413
- [3] G. Valitutti, A. Gentile, V. Gerosa, A. Tifi, *Fondamenti di Chimica*, Masson Scuola, Milano, 1992, pp.446-448
- [4] P. Pistarà, *Nuova Chimica*, Atlas,

Milano, 1996, pp.492-493

[5] D. Bovi, G. Favero, *Chimica, scienza sperimentale*, Etas, Milano, 1997, pp.632-635

[6] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, *Il laboratorio di chimica organica*, Sorbona, Milano, 1994, pp. 186-191

[7] E.S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston Inc., New York, 1959, pp. 255-257

[8] J. Dale, *J. Chem. Educ.*, **75**, 1482-1485 (1998)

[9] J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, 1962, pp.128-137

[10] R. Cervellati, *Le reazioni chimiche oscillanti, Una introduzione*, CLUEB, Bologna, 1995, pp. 41-44 e pp. 105-109

[11] D.C. Harris, *Chimica Analitica Quantitativa*, Zanichelli, Bologna, 1991, pp. 55-59

[12] rif. cit. in [9], pp 157-159 e riferimenti ivi contenuti



Ricordiamoci

Cari Soci e lettori è tempo di rinnovare l'iscrizione alla S.C.I.

Certamente questo mio appello sarà letto quando le schede di rinnovo sono in vostro possesso e, la maggior parte ha già provveduto all'invio della quota.

Ricordo che il rinnovo deve essere fatto il più presto possibile, faciliteremo in tal modo il lavoro di aggiornamento dell'Ufficio Soci.

Come saprete il primo numero della rivista viene spedito anche a chi non ha rinnovato l'iscrizione, è anche vero che chi si iscrive in ritardo riceverà i numeri arretrati, *spedizione questa che grava sulla redazione*; l'appello che vi rivolgo è quindi visto anche nell'ottica di fornire un aiuto alla redazione che già deve far fronte alle richieste di numeri non ricevuti a causa dei digiudi postali.

Pasquale Fetto