

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCIX.
1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

dare l'indolina. Questo caso è la prova più chiara della mia supposizione; infatti qui si osserva che il joduro di butile terziario si stacca dalla molecola e non può reagire perchè a quella temperatura (già a 90°) si decompone in acido jodidrico ed isobutilene (dimetiletilene asimmetrico).

Queste ricerche verranno diffusamente esposte nella Gazzetta Chimica Italiana.

Chimica. — *Nuove ricerche sulle soluzioni solide* ⁽¹⁾. Nota di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mi propongo di riferire succintamente in questa Nota i risultati delle ricerche eseguite in quest'anno, intorno alle soluzioni solide. Queste ricerche vennero da me eseguite in collaborazione coi signori dott. L. Mascarelli e M. Padoa e formeranno oggetto di varie comunicazioni nella Gazzetta chimica, nelle quali verranno descritte con tutto il dettaglio le varie serie di esperienze.

Scopo di questi studi era di ricercare sempre più a fondo quali analogie di costituzione occorrono a determinare la formazione di soluzione solida fra due corpi. Io mi sono inoltre proposto di cercare se possono ritrovarsi fra corpi organici quelle relazioni di isomorfismo e di formazione di cristalli misti che si verificano fra corpi inorganici e viceversa.

Nell'esporre i risultati ottenuti, seguirò l'ordine delle serie di atomi o gruppi isomorfogeni quali esse vennero da me classificate ed ordinate in un lavoro riassuntivo, pubblicato lo scorso anno ⁽²⁾.

I. *Serie 2^a*: H,OH. — Come è noto, soprattutto dai lavori di Garelli, quasi tutti i composti ciclici sono isomorfi o formano soluzioni solide coi loro derivati ossidrilati in cui l'ossidrile sia legato direttamente al nucleo. Pei composti a catena aperta si aveva finora una sola osservazione di Garelli e Calzolari, secondo la quale l'acido glicolico avrebbe un comportamento crioscopico anormale in acido acetico.

Ci parve perciò non privo di interesse di studiare nuovi casi per trarne conclusioni più sicure.

A tale scopo, usando come solvente l'etere dimetilico dell'acido succinico, vi esperimentammo il comportamento crioscopico che in esso mostrano i principali suoi derivati mono- e biossidrilati e cioè gli eteri dimetilici degli acidi malico, d-tartrico e racemico.

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

⁽²⁾ *Ueber feste Lösungen*. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart, F. Enke, 1901.

Concentrazione. Abbassamento termometrico. Peso molecolare.

Malato dimetilico $C_6H_{10}O_5 = 162$

1,585	0,52	169
2,465	0,84	163
3,540	1,28	160

Tartrato dimetilico $C_6H_{10}O_6 = 178$

0,961	0,29	183
2,055	0,64	178
3,125	0,97	179

Racemato dimetilico $C_6H_{10}O_6 = 178$

0,795	0,28	157
1,714	0,60	159
2,846	0,96	164

Come si vede il comportamento di questi corpi è perfettamente normale e non vi ha traccia alcuna di formazione di soluzione solida. In modo affatto identico si comporta l'acido mandelico inattivo sciolto nel corrispondente acido fenilacetico ($K = 70$).

$C_8H_8O_3 = 152$

1,118	0,66	152
2,056	1,22	152
3,327	1,86	161

Si può dunque concludere che la tendenza dei corpi organici a formare cristalli misti coi loro derivati ossidrilati, in cui gli ossidrili siano legati ad una catena aperta, non è affatto generale e che anzi assai spesso ciò non si verifica. Essa può però aver luogo quando la grandezza molecolare sia assai rimarchevole, come io potei constatare studiando il comportamento dei due idrobenzoini sciolti nel dibenzile.

Idrobenzoino.

Concentrazione. Innalzamento termometrico.

0,856	0,02
1,721	0,03

Isidrobenzoino $C_{14}H_{14}O_2 = 214$

Abbassamento termometrico. Peso molecolare.

1,085	0,15	518
2,258	0,34	489

Come si vede, la formazione di soluzione solida ha luogo qui in misura assai notevole poichè dei due isomeri uno innalza addirittura il punto di congelamento del solvente, e l'altro dà abbassamenti due volte e mezzo più piccoli dei normali.

Mi si presentò poi la questione se la formazione di cristalli misti potesse aver luogo fra composti in cui un ossidrilico fosse sostituito ad un atomo di idrogeno legato all'azoto, cioè per esempio fra derivati di ammonio e di ossiammonio. Come ebbi già a far notare nel mio già citato lavoro riassuntivo (pagg. 39, 40) fra le forme cristalline dei solfati d'ammonio e di idrossilammina esistono alcune relazioni morfotropiche; tali relazioni è facilmente prevedibile che possano accrescersi col crescere della grandezza delle molecole fino a dar luogo ad un vero e proprio isomorfismo. Infatti Meyerigh⁽¹⁾ trovò che l'idrossilammina dà coi solfati di alluminio e di cromo dei veri e propri allumi. Questo autore non si curò tuttavia di verificare se tali allumi possano cristallizzare assieme coi comuni allumi di ammonio e di potassio.

Io ho eseguito talune esperienze a questo riguardo con risultato pienamente affermativo. Immergendo cristalli di allume cromoammonico e cromo-potassico in una soluzione dell'allume di alluminio e idrossilammina, quest'ultimo vi cresce attorno quantunque abbastanza lentamente. Da soluzioni miste di allume di idrossilammina con allume ordinario, e con allume d'alluminio e d'ammonio, mi riuscì inoltre di preparare cristalli misti omogenei della solita forma ottaedrica.

Meyerigh riferisce anche di aver preparato un solfato doppio di idrossilammina e di magnesio della formola $MgSO_4 \cdot (NH_3 \cdot OH)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$. Nell'intento di vedere se questo sale fosse isomorfo coi solfati doppi della serie magnesiacca ne tentai la preparazione in diverse condizioni, ma invano. Dalle soluzioni miste ottenni sempre i due componenti separati. Esperimentai pure su soluzioni miste di solfato d'idrossilammina con solfato di nickel e di cobalto, ma anche qui ottenni sempre accanto ai cristalli colorati di questi ultimi sali, quelli incolori del sale d'idrossilammina. Non intendo però di escludere la possibilità della formazione di tali sali doppi, al quale proposito eseguirò esperienze sistematiche ed esaurienti.

Era ora naturale il ricercare se anche i composti organici della idrossilammina possano dare soluzioni solide coi corrispondenti derivati della ammonica. A tale scopo impiegai la p-tolilidrossilammina e la α -naftilidrossilammina⁽²⁾ sciogliendole rispettivamente in p-toluidina ed in α -naftilammina.

(1) Berichte X, 1946.

(2) Queste due sostanze mi vennero gentilmente fornite rispettivamente dall'illustre professor Bamberger di Zurigo e dal dottor L. Wacker di Monaco, a cui esprimo qui i più vivi ringraziamenti.

Concentrazioni. Abbassamenti termometrici. Peso molecolare.

p-tolilidrossilammina in p-toluidina (K = 53)

$C_7H_9ON = 123$

1,059	0,40	140
2,148	0,83	137
3,139	1,235	135

α -naftilidrossilammina in α -naftilammina (K = 79)

$C_{10}H_9ON = 159$

0,754	0,41	184
1,524	0,67	180

Come si vede vi ha una anomalia abbastanza spiccata, per quanto non molto rilevante.

II. *Serie 2^a e 3^a*: H, OH, NH₂. — Oltre ai composti ossidrilati, anche i composti ciclici, che contengono un gruppo amminico al posto di un atomo d'idrogeno del nucleo, danno coi corpi da cui prendono origine soluzioni solide, per quanto in misura più limitata dei primi. Io espressi quindi l'opinione (loco citato pag. 42) che i corrispondenti composti ossidrilati ed ammidati dovessero in genere cristallizzare assieme fra loro. Ciò era stato constatato finora da Muthmann (¹) per le miscele degli eteri tetraetilici degli acidi p-diossi- e p-diamminopiromellitici.

Io sperimentai anzitutto su miscele di p-cresolo e p-toluidina usando il primo come solvente (K = 75,5).

Concentrazioni. Abbassamenti termometrici. Peso molecolare.

$C_7H_9N = 107$

1,186	0,78	113
2,225	1,41	119
3,339	2,09	121

La anomalia, se esiste, è quindi in ogni modo debolissima. Era però prevedibile che essa dovesse manifestarsi più spiccatamente ed in misura più elevata usando miscele di composti a peso molecolare maggiore, conformemente a quanto venne finora sempre osservato. Come tali, scelsi le miscele di α -naftolo in α -naftilammina e di s-tribromoanilina in s-tribromofenolo. Siccome la costante di depressione molecolare di questo ultimo corpo non era nota, io la determinai approssimativamente disciogliendovi come sostanze normali il difenile e la naftalina, ed ottenni come valore medio K = 204. Il tribromofenolo simmetrico è dunque il composto organico che possiede la

(¹) Zeitschr. für Kristallographie 19. 357.

costante numericamente più alta constatata finora. È un ottimo solvente che permette di eseguire letture della massima precisione.

Concentrazioni. Abbassamenti termometrici. Peso molecolare.

α -naftolo in α -naftilamina (K = 79)

		$C_{10}H_8O = 144$
	°	
0,775	0,23	266
1,028	0,32	254
2,271	0,69	260
3,171	0,92	272

s-tribromoanilina in s-tribromofenolo (K = 204)

		$C_6H_5Br_3N = 331$
	°	
1,054	0,23	935
2,152	0,49	896
3,074	0,71	883
4,093	0,95	879

Come si era previsto, l'anomalia è fortissima; si può quindi dire che i composti ossidrilati cristallizzano in genere assieme ai corrispondenti composti ammidati.

III. *Serie 5^a*: $CH \equiv N \equiv$. — Il gruppo metinico è nei composti ciclici sempre isomorfogeno coll'atomo d'azoto. Esso lo è inoltre spesso anche quando si trova in catena aperta, come venne provato da Muthmann (1) per i sali degli acidi metandisolfonico ed imidodisolfonico e da me per la serie dei tre composti: *stilbene* $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$; *benzilidenanilina* $C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_5$; *azobenzolo* $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$.

Una relazione perfettamente analoga a quella che esiste fra gli ultimi composti è quella che presentano fra loro l'*azossibenzolo* $C_6H_5 \cdot N - N \cdot C_6H_5$

ed il cosiddetto etere n-fenilico della benzaldossima $C_6H_5 \cdot CH - N \cdot C_6H_5$;

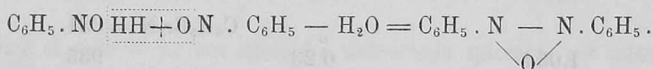
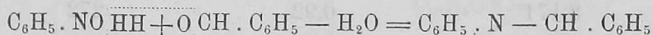
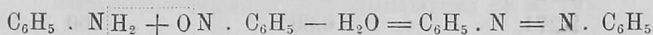
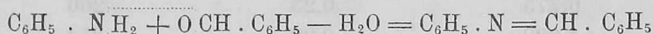
Usai l'azossibenzolo come solvente, e siccome la costante non ne era nota, la determinai sciogliendovi come sostanze normali il difenile, il dibenzile e la naftalina; come valore medio ottenni $K = 85$. Coll'etere n-fenilico della benzaldossima ottenni il risultato seguente:

Concentrazioni. Abbassamenti termometrici. Peso molecolare.

		$C_{13}H_{11}ON = 197$
	°	
1,082	0,18	511
2,079	0,34	520
3,113	0,48	550

(1) Berichte 31. 1880.

Come si vede l'anomalia è fortissima e dello stesso grado all'incirca di quella presentata dalla benzilidenanilina sciolta nell'azobenzolo. Considerando ora le formole di queste coppie di composti, si vede che i loro componenti differiscono in ciò che sono prodotti di condensazione gli uni della benzaldeide, gli altri del nitrosobenzolo colla anilina e colla fenilidrossilammina.



Si presentava ora naturale la questione se anche i loro composti primitivi, cioè i derivati nitrosilici ed aldeidici, posseggano la proprietà di cristallizzare assieme, ciò che starebbe in parallelo colle analogie nel comportamento chimico di quelle due serie di corpi che vennero rilevate da vari autori e segnatamente da A. Angeli. Ora siccome nè il nitrosobenzolo, nè la benzaldeide e nemmeno i loro omologhi immediatamente superiori si prestano ad esperienze crioscopiche, dovetti ricorrere, per verificare questo fatto, a composti più complessi e cioè agli eteri etilici degli acidi ftalaldeidico ed o-nitrosobenzoico $C_6H_5 \begin{array}{l} < CHO \\ < COO_2CH_5 \end{array}$ e $C_6H_4 \begin{array}{l} < NO \\ < COOC_2H_5 \end{array}$.

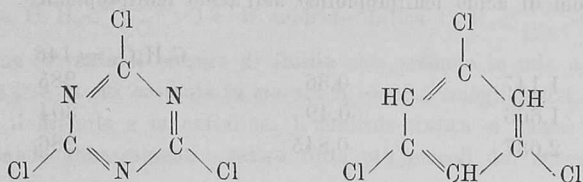
Si usò come solvente il primo dei due; ne fu determinata anzitutto la costante impiegando come corpi normali, il difenile, la naftalina ed il dibenzile; come valore medio si ottenne $K = 60,5$. Coll'etere dell'acido o-nitrosobenzoico ebbi i risultati seguenti:

Concentrazioni.	Abbassamenti termometrici.	Peso molecolare.
		$C_9H_9O_3N = 179$
1,607	0,38	224
2,630	0,67	243
4,013	0,93	261

L'anomalia è quindi spiccatissima e conclude quindi alla formazione di soluzione solida.

Voglio qui riferire anche un'esperienza che fu eseguita allo scopo di vedere se si potesse portare una conferma all'ipotesi della struttura ciclica che viene generalmente ammessa per i derivati cianurici. Se questa è esatta, poteva per esempio pensarsi che il cloruro di tricianogeno desse cristalli misti

col tricolorobenzolo simmetrico:



Si usò quest'ultimo corpo come solvente, e se ne determinò la costante sciogliendovi il difenile e l'etere dimetilico dell'idrochinone, ottenendo così un valore medio $K = 87$.

Col cloruro di tricianogeno si ebbero valori perfettamente concordanti coi teorici.

Concentrazioni.	Abbassamenti termometrici.	Peso molecolare.
	°	$C_3N_3Cl_3 = 184,5$
0,827	0,39	184,4
1,665	0,78	185,7
2,504	1,16	188,0

Non vi è quindi traccia di formazione di soluzione solida. Sarebbe però azzardato il voler trarre conclusioni sulla costituzione dei derivati cianurici da tali risultati negativi.

IV. *Serie 7^a*: $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C \equiv C-$. Le regole intorno alla formazione di cristalli misti fra composti a legami semplici e doppi in catena aperta, furono già date da Garelli e Calzolari (1) e da me e Gorni (2). Per ciò che riguarda i composti a tripli legami era nota finora una sola osservazione fatta da Boeris (3), che il tolano è isomorfo collo stilbene e col dibenzile. Mi sembra però non inutile verificare la formazione di soluzione solida fra composti acetilenici ed i corrispondenti derivati a legame semplice e doppio. A tale scopo vennero eseguite esperienze sciogliendo anzitutto l'etere dimetilico dell'acido acetilendicarbonico nel corrispondente etere dell'acido succinico.

Concentrazioni.	Abbassamenti termometrici.	Peso molecolare.
	°	$C_6H_6O_4 = 142$
0,802	0,25	178
1,823	0,56	181
3,102	0,98	178
4,892	1,46	187

(1) Gazz. chim. ital. 1899, II, 263.

(2) Ibidem, 1900, I, 80; II, 127.

(3) Questi Rendiconti 1900, I, 382.

L'anomalia è assai spiccata, e più notevole ancora è quella che si trova nelle soluzioni di acido fenilpropiolico nell'acido fenilpropionico.

	°	$C_9H_6O_2 = 146$
1,147	0,36	285
1,666	0,49	304
2,637	0,845	286

Fu quindi eseguita una serie di esperienze sciogliendo l'etere metilico dell'acido fenilpropiolico nel corrispondente etere dell'acido cinnamico ordinario; la costante di questo corpo fu trovata mediante l'impiego del difenile e dell'etere dimetilico dell'idrochinone come corpi normali ed è $K = 71$. Coll'etere fenilpropiolico si ottennero i numeri seguenti, da cui risulta la formazione di soluzione solida.

	°	$C_{10}H_8O_2 = 160$
0,975	0,28	247
2,971	0,84	253
6,399	1,78	255

Si può quindi concludere che i composti acetilenici cristallizzano assieme ai rispettivi composti saturi ed alle forme fumaroidi dei derivati etilenici.

V. — Io ho rivolto infine la mia attenzione a vedere se fosse possibile di riprodurre fra composti organici quelle interessanti relazioni di isomorfismo e di formazione di cristalli misti che si hanno quando uno o due atomi di fluoro sostituiscono un atomo di ossigeno, e quando un atomo di fluoro o di cloro sostituisce un ossidrile. Esempi di questa natura non sono rari fra composti inorganici. Pel primo caso ricorderemo l'isomorfismo constatato da Mauro e Scacchi ⁽¹⁾ fra fluoossimolibdati $MO_2Fl_2 \cdot 2KFl \cdot H_2O$, ipofluoossimolibdati $MOFl_3 \cdot 2KFl \cdot H_2O$, fluotitanati $TiFl_4 \cdot 2KFl \cdot H_2O$ e tutta una serie di altri sali doppi analoghi; accenneremo inoltre che gli iodati alcalini KIO_3 ed i fluoiodati KIO_2Fl_2 recentemente scoperti da Weinland, sono cristallograficamente isomorfi. Pel secondo caso richiameremo l'interessante isomorfismo fra Wagnerite $Mg(MgFl)PO_4$ e Triploidite $Mn(MnOH)AsO_4$; è poi noto che in numerosissimi fosfati e silicati basici naturali (Apatite, topazio ecc.), gli ossidrili sono sostituiti in una proporzione variabile da atomi di fluoro e di cloro o viceversa.

Perciò che riguarda il primo caso non era facile di trovare coppie di sostanze organiche accessibili alle misure crioscopiche e che presentassero le suaccennate relazioni di struttura; un esempio conveniente venne da me realiz-

(1) Atti Accad. Napoli, 1 marzo 1890.

zato colle miscele di cloruro di ftalile a cui, come è ben noto, spetta la formula ciclica $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C \\ CO \end{smallmatrix} Cl_2 \right\rangle O$ e di anidride ftalica $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$. Fu impiegato come solvente il cloruro di ftalile che, secondo le mie osservazioni, gela a $+12^\circ$ e la cui costante fu trovata $K = 98,5$ sciogliendovi come corpi indifferenti il difenile e la naftalina. L'anidride ftalica si palesò fortemente anormale dando abbassamenti quattro volte più piccoli dei normali.

Concentrazioni.	Abbassamenti termometrici.	Peso molecolare.
		$C_8H_4O_3 = 148$
1,652	0,29	570
3,217	0,58	555

Per ciò che riguarda la sostituzione degli ossidrili agli atomi di alogeni e viceversa, esiste un lavoro di G. Fels (1), il quale constata che fra composti che così si corrispondano non sussistono in genere analogie di forma cristallina. Una eccezione formano l'idrochinone ed i derivati p-bialogeno sostituiti del benzolo, che hanno relazioni morfotropiche abbastanza strette. Io sperimentai quindi anzitutto sulle miscele di due di queste sostanze (idrochinone e p-biclorobenzolo); potei però constatare non trattarsi di vero isomorfismo. Invero l'idrochinone non si scioglie affatto o quasi nel p-biclorobenzolo, ma potei osservare ripetutamente che i cristalli di idrochinone presenti al fondo, non hanno alcuna azione nel determinare la cessazione dello stato di sopra-fusione in cui si trova il solvente.

Un caso di isomorfismo trovai invece fra composti in cui gli atomi a gruppi isomorfogeni non formano una parte rilevante della molecola come nell'esempio precedente. Infatti il β -naftolo disciolto nella β -cloronaftalina ne innalza il punto di congelamento.

Queste esperienze provano ad ogni modo che queste interessanti relazioni possono ritrovarsi anche fra corpi organici; esse dovranno però essere continuate e completate.

(1) Zeitschr. f. Krystall. XXXII, 359,