

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Da alcune esperienze eseguite sembra che la pressione critica delle soluzioni saline sia superiore a quella del solvente puro ed aumenti con la concentrazione; ed era da prevedersi. I punti critici di miscele omogenee sono valori assoluti che dipendono solo dalla natura delle sostanze e dalla composizione della miscela, Ostwald (1) li chiama « punti critici assoluti o di ordine nullo » perchè non possiedono nessun grado di libertà. Ciò significa che se alla temperatura critica vera (quella che Centnerszwer (2) fa corrispondere al « grado critico di riempimento ») corrisponde un valore determinato della densità (critica), rimanendo fisse queste circostanze, fisso deve essere il valore della pressione e a variazioni della temperatura critica con la concentrazione, devono corrispondere variazioni fisse della densità e della pressione con la concentrazione; ed è probabile, per le relazioni che legano le variabili, che determinano le equazioni dello stato critico, che la variazione della pressione sia sottoposta a una legge analoga alle variazioni della temperatura critica.

Avendo dovuto completamente modificare il metodo d'esperienza in causa alla complessità dei fenomeni osservata, e dovendo superare non poche difficoltà sperimentali come il riempimento dei tubi con la soluzione, lasciando invariata la concentrazione, avendo dovuto modificare il bagno riscaldante ed il dispositivo per agitare i tubi, mi riprometto di pubblicare al più presto dati numerici positivi riguardanti la temperatura e la pressione critica di soluzioni saline diluite, estendendo le osservazioni a vari solventi e studiando alcune scomposizioni operate dai sali in quelle condizioni.

Chimica. — *Nuove ricerche sulle soluzioni solide*. Nota di G. BRUNI e A. TROVANELLI (3), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I.

È noto come non sia stato ancora riscontrato alcun caso di isomorfismo o di formazione di cristalli misti fra composti ossigenati e solforati. Data la analogia assai spiccata che in molte serie di composti, sia organici, sia inorganici si manifesta fra derivati dell'ossigeno e dello zolfo, ciò può apparire strano. Non mancarono infatti ricerche per vedere se per esempio fra urea e tiourea e fra i loro derivati esistano relazioni cristallografiche (4) o

(1) Lehrb. der Allgem. Chemie, II, 2, pag. 671, II ediz. 1899.

(2) Memoria citata, pag. 485 e seg.

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

(4) G. Mez, Zeitschr. f. Krystall. XXXV, 26 (1901).

tendenza a fornire cristalli misti (1), ma esse condussero sempre a risultati negativi.

Dalle ricerche di Garelli è noto che tanto i composti della serie furanica, come quelli della serie tiofenica diano soluzioni solide coi corrispondenti derivati della serie benzolica, ciò che lascia supporre che anche fra essi tali corpi possano fornire cristalli misti; di tale fatto, per quanto verosimile, non si ha però alcuna dimostrazione diretta.

Noi abbiamo intrapreso una serie di ricerche per vedere se fra composti organici ossigenati e solforati possa accadere la formazione di soluzioni solide; i composti studiati appartengono quasi tutti alla serie grassa; taluni di essi contengono il gruppo >CSH sostituito ad un gruppo >COH ; altri presentano invece l'aggruppamento >C=S sostituito a >C=O .

Acido acetico e tioacetico.

All'acido tioacetico spetta, come è noto, la formola $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{matrix} \text{SH} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$. Il

prodotto impiegato proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum; fu ridistillato e bolliva esattamente a 93° ; fu pesato ed introdotto nell'apparecchio crioscopico in palline tarate. Sciolto in acido acetico glaciale diede abbassamenti anormalmente piccoli che lasciano concludere alla formazione di soluzione solida:

Concentrazioni	Abbass. termometrici	Peso molecolare (K = 39) C ₂ H ₄ OS = 76
1,087	0,41	103
1,868	0,71	102
2,577	0,98	102
4,441	1,645	105
1,316	0,52	99
3,175	1,22	101
4,469	1,69	103

Acetamide e tioacetamide.

Come solvente fu impiegata l'acetamide. Secondo N. Castoro (2), questo corpo sarebbe inservibile come solvente crioscopico poichè esso per ripetute

(1) A. Fock, Zeitschr. f. Krystall. XXVIII, 384 (1897).

(2) Gazz. chim. ital. 1898, II, 317.

fusioni perderebbe ammoniaca e così si altererebbe continuamente il punto di congelamento. La cosa apparisce già inverosimile quando si pensi che si tratta di un corpo che distilla inalterato a 221° ed infatti noi abbiamo trovato che l'affermazione di Castoro è del tutto inesatta. Quando si abbia cura di evitare l'umidità operando in una corrente di aria secca, l'acetamide è un solvente ottimo che permette letture rapide e concordanti.

Il prodotto impiegato proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e fondeva esattamente a 82°. Fu necessario determinare la costante di abbassamento molecolare, ciò che fu fatto sciogliendovi come corpi normali l'uretano, la naftalina ed il difenile:

Concentrazioni	Abbassamenti termom.	Depress. molecolare
Con Uretano: $C_2H_5O_2N = 89$		
0,905	0,37	35,5
1,681	0,68	36,0
2,393	0,98	36,4
Con Naftalina: $C_{10}H_8 = 128$		
0,993	0,26	33,5
1,912	0,50	33,4
2,800	0,72	33,0
Con Difenile: $C_{12}H_{10} = 154$		
0,902	0,22	37,5
1,686	0,41	37,4
2,492	0,60	37,0

Come valore medio più probabile tenemmo $K = 36,3$. La tioacetamide fu preparata trattando all'ebollizione una soluzione benzolica di acetamide con pentasolfuro di fosforo, filtrando e lasciando cristallizzare per svaporamento del benzolo. Si presentava in belle lamine che cristallizzate dal benzolo erano perfettamente incolore e fondevano a 103°.

Sciolta in acetamide, diede abbassamenti anche superiori ai normali:

Concentrazioni	Abbassamenti term.	Depr. mol.	P. mol. ($K = 36,3$) $C_2H_5NS = 75$
0,726	0,37	38,2	64,3
1,217	0,66	40,7	65,4
2,071	1,17	42,3	71,2

Siccome l'acetamide, come risulta dai lavori di Walden (1) e da quelli di uno di noi assieme ad A. Manuelli che saranno pubblicati altrove, è un solvente dotato di forte potere ionizzante e d'altra parte le tioamidi sono secondo Franklin e Kraus (2) notevolmente dissociate in soluzione nell'ammoniaca liquida, così ci nacque il sospetto che la tioacetamide fosse dissociata anche in soluzione di acetamide e che i maggiori abbassamenti dovuti a questo fatto mascherassero le minori depressioni dovute alla formazione di cristalli misti. Per risolvere tale questione pensammo di sciogliere la tioacetamide in formamide.

Quest'ultimo solvente deve, come risulta dal confronto delle rispettive costanti dielettriche (Walden loc. cit.: acetamide, DEK = 59,2; formamide, DEK = 78,4), possedere un potere ionizzante anche maggiore di quello dell'acetamide. Dovrebbe quindi in esso (data l'esattezza dell'ipotesi sopra esposta) rimanere anche più spiccata la prima causa di anomalia, e mancare invece l'altra dovuta alla formazione di soluzioni solide.

La formamide impiegata proveniva da Kahlbaum; fu distillata a pressione ridotta e quindi purificata per cristallizzazione frazionata. La frazione impiegata si congelava esattamente a 0°. Ne fu determinata la costante molecolare di abbassamento sciogliendovi l'uretano ed il p.nitrotoluolo:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Depressioni molec.
Con Uretano: C ₂ H ₄ O ₂ N = 89		
	°	
1,222	0,49	35,6
2,355	1,04	39,4
3,331	1,44	38,4
Con p.Nitrotoluolo: C ₇ H ₅ O ₂ N = 137		
	°	
0,734	0,20	37,2
1,362	0,39	39,2
2,090	0,60	39,3

Come valore medio più probabile tenemmo K = 38,5.

Vi sciogliemmo ora la tioacetamide, ma ottenemmo abbassamenti perfettamente normali, ciò che prova che la tioacetamide non è sensibilmente dissociata in queste condizioni e che perciò in acetamide è da escludersi la formazione di cristalli misti:

Concentrazioni	Abbassamenti term.	Depr. mol.	Peso mol. (K = 38,5)
	°		
0,792	0,41	38,8	74,4
1,348	0,69	38,4	75,2
2,034	1,01	37,2	77,5

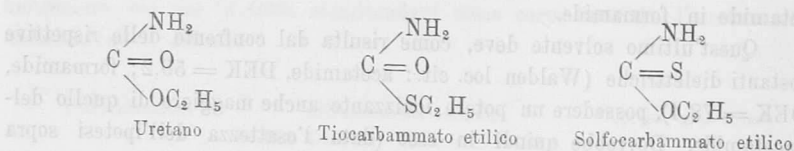


(1) Zeitschr. f. physik. Ch. XLVI, 146, 175 (1903).

(2) Amer. Chem. Journ. XXIII, 292 (1900).

Uretano e tiouretani.

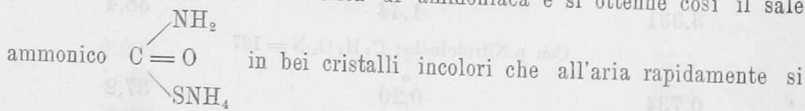
Esistono come è ben noto due differenti mono-tiouretani secondo che l'atomo di zolfo è sostituito all'ossigeno ossidrilica dell'uretano o all'ossigeno legato doppiamente al carbonio: i due tioacidi corrispondenti sono distinti coi nomi di acido tiocarbammico il primo e solfocarbammico il secondo:



Eseguiamo esperienze con entrambi questi composti sciogliendoli in uretano.

L'uretano impiegato come solvente proveniva dalla fabbrica di Kahlbanm e fondeva esattamente a 49°. Come costante tenemmo il valore $K = 51,4$ che risulta dai lavori di Eykman.

Il tiocarbammato etilico fu preparato nel modo seguente: per azione dell'acido solforico sul solfocianato potassico preparammo l'ossisolfuro di carbonio; questo gas convenientemente purificato per passaggio attraverso a tubi contenenti pomice impregnata di HgO e caucciù non vulcanizzato, fu fatto passare in una soluzione alcoolica di ammoniaca e si ottenne così il sale



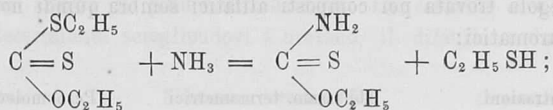
colorano in rosa. Questo sale prontamente seccato fu per trattamento in tubo chiuso a bagno maria con bromuro d'etile trasformato finalmente nell'etere etilico corrispondente. Era cristallizzato in belle lamine e fondeva a 108°.

Per assicurarci che esso non abbia in solventi che non hanno con esso relazioni di costituzione peso molecolare superiore al normale, lo sciogliemmo in fenolo:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Peso molec. ($K = 75$) $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONS} = 105$
0,855	0,63	102
1,569	1,15	102

Il solfocarbammato etilico o xantogenammide fu preparato facendo prima agire in soluzione alcoolica il bromuro d'etile sul xantogenato potassico;

indi trattando lo xantogenato etilico così ottenuto con ammoniaca alcoolica:



cristallizzata dall'etere la xantogenammide si presentava in lamine incolori che fondevano esattamente a 38°.

Sciogliendo ora i due tiuretani isomeri nell'uretano ottenemmo che il tiocarbammato diede abbassamenti più piccoli dei normali, l'anomalia assai spiccata lascia con certezza alla formazione di soluzioni solide; il solfocarbammato o xantogenammide invece diede abbassamenti al tutto normali ed anzi leggermente superiori ai normali:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Peso molec. (K = 51,4)
	I. Con $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{ONS} = 105$
0,963	0,27	182
1,751	0,51	185
2,722	0,75	184
	II. Con $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
0,848	0,46	94
1,596	0,86	95
2,401	1,30	94

Dai composti della serie grassa finora impiegati risulterebbe quindi che i composti contenenti il gruppo $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{—SH}$ (acido tioacetico e tiocarbammato etilico) danno soluzioni solide coi corrispondenti derivati contenenti il gruppo $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{—OH}$. Invece i composti solforati contenenti il gruppo $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \end{array}$ (tioacetamide e xantogenammide) non sono capaci di cristallizzare coi composti ossigenati corrispondenti.

Fenolo e tiofenolo.

Il tiofenolo impiegato proveniva dalla fabbrica di Schuckardt; fu ridistillato e bolliva esattamente a 168°; fu introdotto nell'apparecchio crioscopico

pico in palline tarate. Sciolto in fenolo dà abbassamenti perfettamente normali; la regola trovata per composti alifatici sembra quindi non valere per i derivati aromatici:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Peso molec. (K=75) C ₆ H ₆ S=110
0,718	0,52	103
1,688	1,14	111
2,391	1,62	111
3,394	2,22	114

II.

È noto come l'isomorfismo fra il fluoro e gli altri alogeni nei composti semplici sia tutt'altro che ben stabilito. Si può anzi dire che di casi di isomorfismo bene studiati si conosca solo quello dei fluoruri e cloruri doppi degli elementi tetravalenti, poichè non si può prendere come prova convincente di isomorfismo il fatto che i fluoruri alcalini cristallizzano in cubi del sistema regolare come i corrispondenti cloruri e bromuri.

I composti fluorurati organici non vennero sotto questo rapporto mai studiati. Era quindi non senza interesse il vedere se essi diano soluzioni solide coi rispettivi cloroderivati.

Come fluoroderivato più adatto per la sua preparazione relativamente facile e la temperatura di fusione (21°) che lo rende comodo ad essere usato come solvente scegliemmo il *p.nitro-fluorobenzolo* che ottenemmo nitrando con acido nitrico fumante il fluorobenzolo. Una piccola parte di quest'ultimo fu preparata da noi trattando la benzoldiazopiperidide con acido fluoridrico; non ci sarebbe però stata possibile questa ricerca, se il professore Paternò che fu il primo scopritore dei fluoroderivati aromatici, non avesse con grande liberalità, di cui vivamente lo ringraziamo, posti a nostra disposizione 40 grammi dell'interessante composto.

Il *p.fluoronitrobenzolo* non è un solvente crioscopico molto buono poichè dà forti fenomeni di soprafusione e cristallizza troppo lentamente. Ne determinammo approssimativamente la costante sciogliendovi il difenile ed ottenemmo dei valori non troppo concordanti ma oscillanti intorno a 100. Non vi fu bisogno del resto di determinare la costante con precisione maggiore. Infatti sciogliendovi il corrispondente *p.cloronitrobenzolo* (p. fus. 83°) si ottengono abbassamenti del punto di congelamento nulli affatto, e procedendo anzi nelle concentrazioni si hanno dei piccoli innalzamenti.

Si ha dunque fra fluoro — e cloronitrobenzolo un isomorfismo assai spiccato.

Facemmo poscia esperienze impiegando come solvente il p.cloronitro — e come corpo sciolto il p.fluoronitrobenzolo. La costante del cloronitrobenzolo fu determinata sciogliendovi l'uretano, il difenile e la naftalina:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Depress. molec.
Con Uretano: $C_3 H_7 O_2 N = 89$		
	°	
0,696	0,83	106,4
Con Difenile: $C_{12} H_{10} = 154$		
	°	
0,827	0,59	110,0
1,465	1,02	108,2
2,079	1,45	108,4
Con Naftalina: $C_{10} H_8 = 128$		
	°	
0,930	0,79	108,6
1,523	1,29	108,4
2,169	1,83	108,0

Come valore medio più probabile tenemmo $K = 108$. Sciogliendovi ora il p.fluoronitrobenzolo ottenemmo un'anomalia non fortissima ma assai spiccata soprattutto se si pensa che, come lo dimostra la perfetta concordanza dei valori precedenti, il cloronitrobenzolo è un solvente ottimo e che permette delle letture della massima precisione:

Concentrazioni	Abbassam. termometrici	Pesi molec. ($K = 108$) $C_6 H_4 O_2 NF_1 = 141$
	°	
0,504	0,35	155
1,831	1,20	164
2,561	1,65	167

Il caso della anomalia debole sciogliendo il fluoro — nel cloronitrocomposto, mentre operando inversamente si ha addirittura un innalzamento, è un caso speciale di un fenomeno che si deve aspettare teoricamente e che fu costantemente osservato nelle ricerche sulle soluzioni solide: quando si hanno due corpi isomorfi con una notevole differenza nel punto di fusione, sciogliendo quello che fonde più alto in quello che fonde più basso si ha un'anomalia molto più spiccata che operando in senso inverso.

Dalle nostre ricerche risulta, quindi, per la prima volta un caso di isomorfismo fra fluoro — e cloro — derivati organici.