

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Da questi risultati appare come è ben verificata la equazione (2); e quindi quanto valida è questa nuova conferma della teoria di Van't Hoff (1).

È pur notevole che negli elettroliti che ho sperimentato, la solubilità del sale cresce (specialmente nel cloruro di potassio) col crescere della temperatura; e tuttavia il trasporto della sostanza disciolta avviene dalla soluzione calda alla fredda.

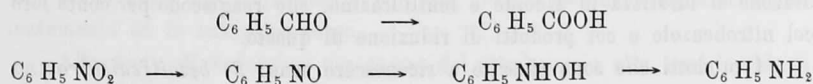
Ora ho in corso altre esperienze per esaminare dei casi in cui dovrebbe esser valida la equazione (5), e ho già preparato il materiale per cimentare con il presente metodo delle soluzioni di non elettroliti, e specialmente quelle di glucosio, di mannite e di salicina che tanto buoni risultati diedero nelle misure di pressione osmotica con le membrane semipermeabili (2).

Infine credo interessante di applicare questo metodo di ricerca pur ai casi in cui avvengono fenomeni di associazioni e di dissociazioni assai complicati, e mi propongo sopra tutto di studiare l'azione del solvente, e in special modo quella della sua eventuale polimerizzazione.

Chimica. — Azione del nitrobenzolo sugli aldeidofenilidrazoni alla luce (3). Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I brillanti risultati avuti da Ciamician e Silber nello studio dell'azione della luce sopra un miscuglio di aldeidi aromatiche e nitrobenzolo (4), mi fecero pensare a ripetere la stessa reazione sostituendo all'aldeide alcuni suoi derivati azotati: fenilidrazoni, ossime, basi di Schiff corrispondenti, ed azzine. In questa Nota comunico i risultati ottenuti esponendo alla luce un miscuglio di benzalfenilidrazone e nitrobenzolo.

Nella reazione fra aldeide benzoica e nitrobenzolo sotto l'azione della luce si ha che l'aldeide si ossida ad acido benzoico, mentre il nitrobenzolo si riduce successivamente a nitrosobenzolo, fenilidrossilamina ed anilina.



(1) Osservando i risultati non può sfuggire che le differenze fra i valori numerici del 1° e del 2° membro dell'equazione (2) sono sempre di segno positivo. La causa dipende certamente dal non aver mai raggiunto il regime permanente, poichè non è probabile che in tutte le esperienze il segno dell'errore occasionale sia stato sempre lo stesso. Fu in causa di gravi dubbi di questa natura, e di incertezze nel valore del grado di dissociazione, che ho scartato tre esperienze eseguite prima delle qui riportate; ma pur esse verificavano meglio la (2), che la (5).

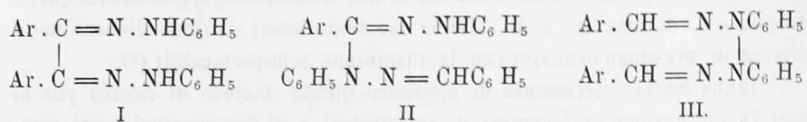
(2) Naccari, Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, 5, 6, 1° sem. 1897.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Bologna.

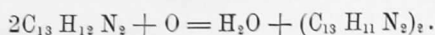
(4) Ciamician e Silber, Gazz. Chim. Ital., 36, 2°, 172 (1906).

Come era da aspettarsi lo schema della reazione fra nitrobenzolo e l'idrazione della benzaldeide è perfettamente paragonabile a quello della reazione fra nitrobenzolo ed aldeide: l'idrazione si ossida mentre il nitrobenzolo si riduce.

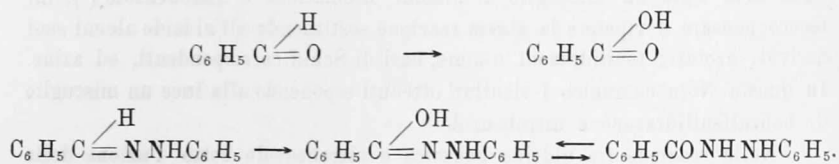
Come è noto dalle ricerche di G. Minunni⁽¹⁾, di E. Bamberger⁽²⁾ e di altri⁽³⁾, gli aldeidoidrazoni aromatici per ossidazione nei modi più svariati, danno luogo alla formazione di osazoni (I), deidroidrazoni (II) e ariidendifenilidrotetrazoni (III).



Lo schema della reazione può esser così rappresentato



Il modo di ossidarsi del benzalidrazone alla luce per azione del nitrobenzolo è profondamente differente: l'idrazione fissa al gruppo metinico un atomo d'ossigeno, dando luogo alla β -benzoilfenilidrazina, analogamente al modo di ossidarsi nelle stesse condizioni dell'aldeide benzoica



La reazione viene complicata dal fatto che una parte notevole dell'idrazione si idrolizza in aldeide e fenilidrazina, che reagiscono per conto loro col nitrobenzolo e coi prodotti di riduzione di questo.

I prodotti che sono riuscito a riconoscere sono: β -benzoilfenilidrazina che rappresenta il prodotto principale, aldeide benzoica, acido benzoico, nitroso benzolo, benzilidenanilina, benzolo, azoto, ed infine una sostanza basica non caratterizzata.

(¹) Gazz. Chim., 1892, 22, 2°, 217; id. 1896, 26, 1°, 441; id. 1897, 27, 2°, 219; id. 1897, 27, 2°, 244; id. 1897, 27, 2°, 277; id. 1899, 29, 2°, 420; id. 1899, 29, 2°, 434; id. 1899, 29, 2°, 437.

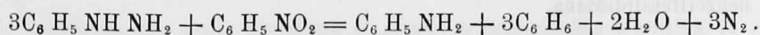
(²) E. Bamberger e W. Pempel, Berichte, 36, 57, 92; E. Bamberger e Grob, Berichte, 34, 2017, id. id. Berichte, 34, 523.

(³) H. v. Pechmann, Berichte, 26, 1045, 27, 2920; H. Ingle e H. H. Mann, Jour. of Chem. Soc., 1895, 606; Japp e Klingemann, Ann. d. Chem., 247, 222.

Certamente assieme a queste sostanze, molte altre se ne potranno formare; anzi in un miscuglio di tante sostanze e che così facilmente si trasformano e reagiscono fra loro è da aspettarsi che a seconda della durata dell'insolazione si ottengano nuove sostanze mentre alcune altre non si riscontrano più affatto: così distillando in corrente di vapore il miscuglio della reazione, dopo eliminata la β -benzoilfenilidrazina, osservai una sola volta che le prime porzioni passavano intensamente colorate in verde smeraldo per il nitrosobenzolo. Altre volte non ho osservato tale colorazione.

Date le sostanze riconosciute, l'andamento della reazione può essere spiegato molto verosimilmente così: il benzalidrazone in massima parte si ossida nel modo su accennato, ed il resto si idrolizza in benzaldeide e fenilidrazina. La benzaldeide in parte rimane inalterata, in parte viene ossidata ad acido benzoico, in parte poi si combina coll'anilina, che si origina dal nitrobenzolo, per dare benzilidenanilina.

La fenilidrazina poi col nitrobenzolo dà, come è noto, anilina, benzolo, ed azoto

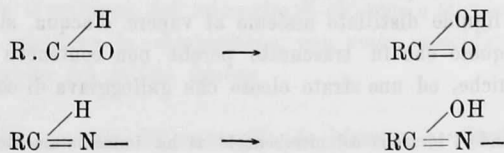


Dei prodotti di riduzione del nitrobenzolo, fu riconosciuto il nitrosobenzolo e l'anilina (combinata alla benzaldeide). Non è da escludersi che anche in piccola quantità non si possa rinvenire fra i prodotti della reazione qualche prodotto di trasformazione della fenilidrossilamina. Lo schema della riduzione del nitrobenzolo, anche in questo caso è il seguente:



La reazione fra nitrobenzolo e benzalfenilidrazone va, nel senso su esposto, solamente alla luce: le prove di confronto fatte all'oscuro ed alla temperatura ordinaria provarono che le due sostanze non reagiscono affatto; alla temperatura del bagno-maria bollente, le due sostanze reagiscono molto lentamente ed in tutt'altro senso.

Allo scopo di vedere se per azione del nitrobenzolo alla luce le aldeidi ed i suoi derivati azotati si comportino allo stesso modo



furono iniziate, come fu detto più avanti, le ricerche oltre che su altri aldeidoidrazoni sulle aldossime, aldazine ed altri derivati azotati.

Descrizione delle esperienze.

Gr. 50 di benzalifenilidrazone furono sospesi in 250 gr. di nitrobenzolo puro bollente a 207° (1) ed il tutto esposto al sole dal 5-2-07 al 9-7-07. In alcune prove precedenti, io ho adoperato dei tubi chiusi: dopo un certo tempo uno di questi esplose; un altro al momento dell'apertura, per l'enorme pressione dovuta all'azoto che si forma nella reazione, esplose con grande violenza. Per ovviare a questi inconvenienti, in queste esperienze io adopero dei tubi muniti di una valvola a mercurio.

Durante l'esposizione l'idrazone si sciolse lentamente, e dal liquido, che assunse una tinta secura, si andarono svolgendo delle bollicine gassose.

All'apertura del tubo e smovendo il liquido si ebbe un abbondante precipitato, formato da una sostanza bianca che dall'alcool si ottiene sotto forma di aghi bianchi appiattiti fondenti a 168°.

All'analisi si ottennero dei numeri concordanti con quelli richiesti dalla β -benzoilfenilidrazina.

gr. 0,1212 di sost. diedero gr. 0,3280 di CO₂ e gr. 0,0647 di H₂O
gr. 0,1396 di sost. diedero cm³ 15,8 di azoto (10°, 767 mm).

C₁₃H₁₂ON₂ Calcolato C 73,58; H 5,66; N 13,21.

Trovato = 73,80; = 5,92; = 13,67.

La sostanza, come la β -benzoilidrazina, dà la reazione di Bulow, è solubile negli alcali e riprecipitabile cogli alcali. Scaldata in tubi chiusi a 100° con acido cloridrico si scompone in acido benzoico e fenilidrazina, quest'ultima riconosciuta trasformandola in benzalifenilidrazone.

Il liquido da cui fu separata la benzoilfenilidrazina venne distillato in corrente di vapore. Le prime porzioni del distillato, colorate in verde-smeraldo, furono raccolte a parte (2). La quantità di nitroso-benzolo contenuta era certamente molto piccola: la colorazione verde spariva per aggiunta di acidi ed alcali concentrati, come pure spariva lasciando a sè il liquido per qualche tempo. Da queste prime porzioni di distillato, ridistillando la parte che non si mescolava con l'acqua, si potè isolare un liquido bollente a 82° e che fu riconosciuto per benzolo.

Tutto il liquido distillato assieme al vapore d'acqua, si divide in due strati, uno acquoso che fu trascurato perchè non conteneva che tracce di sostanze organiche, ed uno strato oleoso che galleggiava di color giallognolo.

(1) Mescolando l'idrazone col nitrobenzolo si ha immediatamente una colorazione giallo-rossa, dovuta molto probabilmente alla formazione di un prodotto d'addizione del tipo di quelli da me studiati. Vedi Gazz. Chim., 1906, 2°, 94.

(2) Come ho detto avanti la colorazione verde non fu osservata che una sola volta. In queste prime porzioni fu però sempre riconosciuto il benzolo.

Questa sostanza oleosa separata dall'acqua e lavata con soluzione di carbonato sodico, cedette a questo una piccola quantità di acido benzoico; agitati con una soluzione di bisolfito, cedette una piccola quantità di benzaldeide, riconosciuta all'odore ed al suo idrazone. La sostanza oleosa lavata ripetutamente con acqua e seccata con cloruro di calcio, fu distillata a pressione ordinaria col che passò quasi tutta a 207°: era quindi nitrobenzolo.

In fondo al pallone della distillazione rimane una massa nera che stando a sè dopo 24 ore si rapprende quasi completamente. La sostanza cristallina che così si ottiene liberata dall'olio, che la inquina, su porcellana porosa, fu cristallizzata dall'alcool metilico, sciogliendola a freddo e facendola precipitare raffreddando fortemente con ghiaccio e sale. Si ottennero così delle scaglie incolori fondenti a 49° come la benzilidenanilina. Una determinazione d'azoto confermò che si trattava di tale sostanza.

Gr. 0,1426 di sost. diedero cc. 9,6 di azoto (752^{mm}, 12°).

C₁₃ H₁₁ N Calcolato N 7,73 Trovato N 7,95.

Scaldata con acido cloridrico si scinde in benzaldeide e anilina. Il contenuto del pallone dopo la distillazione in corrente di vapore era formato da uno strato acquoso e da un olio bruno che sta al fondo. Lo strato acquoso conteneva una piccola quantità di acido benzoico. La sostanza oleosa separata dall'acqua fu estratta a lungo con ligroina: rimase indietro una sostanza resinosa da cui non si riuscì ad estrarre alcuna sostanza cristallina. La ligroina lasciò separare per raffreddamento piccole quantità di β -benzoilfenilidrazina, e per evaporazione rimase indietro una sostanza oleosa solubilissima a caldo in ligroina, insolubile a freddo in poca ligroina e che lasciata a sè non accennò a cristallizzare. Sciolta in etere anidro e facendo passare attraverso la soluzione eterea una corrente di acido cloridrico gassoso, si separò una sostanza cristallina che fu ricristallizzata sciogliendola in alcool e precipitandola con etere.

Questo cloridrato forma aghetti incolori fondenti a 191°; ossidato con acido cromico dà chinone. Data la piccola quantità di sostanza che si ottiene tutte le volte non fu possibile studiarla ulteriormente.

Il gas che si sviluppa dal miscuglio di idrazone e nitrobenzolo è azoto: non arde, non mantiene la combustione, non viene assorbito dalla potassa, non viene assorbito dal solfato ferroso.

Una piccola quantità del miscuglio di idrazone e nitrobenzolo fu per un ugual tempo tenuto all'oscuro in un tubo chiuso alla lampada. All'apertura del tubo non si notò alcuna pressione, come pure si riottenne tutto l'idrazone inalterato.

In una seconda esperienza fu riscaldato alla temperatura del b. m. bolente, un miscuglio di gr. 20 di idrazone e gr. 100 di nitrobenzolo per circa 90 ore. Durante il riscaldamento non si osservò alcuno sviluppo gassoso. Alla fine di questo tempo per raffreddamento si depositò una grande quantità di idrazone inalterato (circa 15 gr.). Per distillazione in corrente di vapore del nitrobenzolo si potè recuperare ancora una piccola quantità di idrazone. Nel nitrobenzolo distillato si potè riconoscere piccola quantità di benzaldeide. Il resto dell'idrazone si era resinificato.

Chimica. — *Su un nuovo concetto di elemento.* Nota di ALDO MIELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il concetto che si ha attualmente di elemento non è a mio parere mondo da difetti assai gravi, e tali anche da rendere desiderabile un cambiamento di esso. Questi difetti si possono raggruppare in due classi: in quelli insiti nella definizione stessa e che non sono eliminabili che con un cambiamento del concetto, ed in quelli che emergono perchè la volontà degli scienziati si mette in contraddizione con la definizione già accettata. Esaminerò con la massima brevità queste due serie di difetti, tanto più che dell'attuale concetto di elemento farò in altro luogo una lunga critica.

Anzitutto è da eliminarsi una pseudodefinitione di elemento che, sebbene vuota di senso per se stessa, può ricorrere alla mente di qualcuno forse troppo imbevuto di teorie meccanicistiche⁽¹⁾. Si dice che le sostanze sono formate di molecole, e che le molecole sono formate di atomi; ultimamente si dice ancora che gli atomi sono formati di elettroni. Non intendo discutere qui queste asserzioni; voglio rilevare solamente come in base ad esse si definiscano come elementi le sostanze le molecole delle quali sono formate tutte da atomi della stessa specie, come reazioni chimiche quelle nelle quali si ha un cambiamento di aggruppamenti di atomi nelle diverse molecole, come reazioni radioattive quelle nelle quali si ha una catastrofe atomica con conseguente fuggi fuggi di elettroni. Ora queste definizioni sono evidentemente nulle perchè, ammessa e non concessa l'esistenza delle molecole, degli atomi e degli elettroni come costituenti gli atomi stessi, non esiste alcun criterio per vedere o per esaminare queste molecole e questi atomi.

La definizione che ora si dà in generale del concetto di elemento si può, salvo qualche aggiunta non essenziale, far rimontare fino a R. Boyle.

⁽¹⁾ Al danno di queste ho fra l'altro accennato in due pubblicazioni. Rivista scientifico-industriale, 39 (1907) pag. 91 e 141.