

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

e i fatti osservati dimostrano che gli alcali normalmente esistenti sono sufficienti a trasformare le sieroproteine in alcaliproteine. L'azione degli alcali, però, non può essere nei miei esperimenti assai profonda, perchè io non ho mai potuto constatare una diminuzione della viscosità seguente all'aumento, come avviene quando si aggiunge alcali (NaHO) al siero dializzato (1), e come sarebbe certamente anche avvenuto nel caso mio, in conseguenza della scissione idrolitica delle proteine. La detta azione tuttavia è tanto forte quanto basta ad iniziare l'alterazione dei colloidi del siero, alterazione che si rivela non solo coll'aumento della viscosità, ma anche colla perdita della tossicità del siero, giacchè non altrimenti va interpretata la pratica empirica che batteriologi e patologi seguono da tempo per togliere ai sieri la loro tossicità.

Recentemente Pauli e Handowsky (2) hanno osservato che anche gli acidi (cloridrico, ossalico, citrico, ecc.), aggiunti alla soluzione di sialalbumina (siero di sangue perfettamente dializzato), prima (fino a un certo grado di concentrazione dell'acido), ne elevano, e poi abbassano la viscosità. Ho detto delle osservazioni analoghe di Schorr (3) per aggiunte di alcali, e delle mie nelle quali agivano gli alcali propri del siero. Pauli e Handowsky danno una interpretazione complicata del fenomeno. Se l'albumina è da considerarsi come un elettrolito anfotero, ciò che vale per l'aggiunta di acidi dovrebbe valere anche per l'aggiunta degli alcali. Ma prima di sottoporre a discussione questo punto, sarà necessario fare ricerche su siero dializzato con varie specie di basi più o meno dissociabili.

Intanto voglio osservare che la tardiva gelificazione del siero potrebbe forse essere considerata come il punto estremo dell'aumento di viscosità.

Chimica — *Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati* (4). Nota di L. MASCARELLI e V. BABINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In alcuni lavori precedenti (5) compiuti da uno di noi assieme al dottor Pestalozza, già ci occupammo di studiare il comportamento crioscopico tra composti aromatici ed i relativi derivati esaidrogenati. Basandoci sui dati sperimentali, poco numerosi del resto, sino allora noti si poteva essere indotti a credere, che fossero capaci di dare cristalli misti composti a catena

(1) K. Schorr, Biochem. Zeitschr., XIII, 172, 1908.

(2) Pauli e Handowsky, Biochem. Zeitschr., XVIII, 340, 1909.

(3) Loc. cit.

(4) Rend. R. Acc. Lincei. 1907, II, 567; id., 1908, I, 601.

(5) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, luglio 1909.

chiusa coi loro derivati idrogenati fino a che, ben inteso, gli atomi di idrogeno addizionati non togliessero la struttura ciclica.

Le esperienze da noi fatte nel 1907 invece portarono alla conclusione, che ogni qualvolta si scioglia la sostanza esaoidrogenata nel relativo composto aromatico non si osserva anomalia crioscopica: se poi si scioglie il composto aromatico nel relativo esaoidrogenato si ha anomalia spiccata, la quale venne attribuita a formazione di cristalli misti fra le due sostanze. A far accettare queste conclusioni però potevan sembrare troppo scarse le sostanze allora prese in esame e questo tanto più perchè, per la natura stessa dei corpi cimentati, non si potè sperimentare che per una sola sostanza aromatica sciolta nel relativo derivato esaoidrogenato, mentre il caso inverso era stato verificato per sette coppie di sostanze.

Ciò nulla meno fin d'allora uno di noi pensava, che il fenomeno fosse anche più generale di quanto non apparisse dalle prime ricerche e attribuiva a proprietà isodimorfiche il fenomeno presentato dai corpi in questione.

Una conferma di questo l'avemmo più tardi nello studio dell'equilibrio nel sistema fenolo-cicloesano. Ora noi, proseguendo le ricerche sperimentali su tale argomento, siamo in grado di riportare qui i risultati avuti con una nuova serie di composti. Le coppie di sostanze, che vennero studiate, sono le seguenti:

- | | |
|---|---|
| 1) Dicicloesile ($C_{12}H_{22}$) | sciolto in difenile ($C_{12}H_{10}$); |
| 2) Dicicloesiletano ($C_{14}H_{26}$) | " dibenzile ($C_{14}H_{14}$); |
| 3) Decaidronaftalina ($C_{10}H_8$) | " naftalina ($C_{10}H_8$); |
| 4) β -Decaidronaftolo ($C_{10}H_8O$) | " β -naftolo ($C_{10}H_8O$); |
| 5) Benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{11}ON$) | " benzanilide ($C_{13}H_{11}ON$); |
| 6) Benzanilide ($C_{13}H_{11}ON$) | " benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{11}ON$); |
| 7) Esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6$) | " esaclorobenzolo (C_6Cl_6); |
| 8) Esaclorobenzolo (C_6Cl_6) | " esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6$). |

Le coppie enumerate rispondono tutte alla condizione di essere costituite di un corpo il quale contiene uno o più nuclei del tipo aromatico e dal derivato rispettivo completamente idrogenato. Il compito di queste ricerche fu assai semplificato dalla gentilezza del capitano d'artiglieria Ipatiew, il quale cortesemente ci fornì alcuni prodotti da lui preparati col suo metodo di idrogenazione sotto alte pressioni e in presenza di nickel (!) queste sostanze sono il dicicloesile, il dicicloesiletano, la decaidronaftalina e il decaidronaftolo. Di ciò sentitamente lo ringraziamo.

Delle altre sostanze alcune vennero acquistate dalla fabbrica Kahlbaum ed impiegate dopo opportuna purificazione; altre furono da noi preparate. Le determinazioni vennero fatte per precauzione in corrente di aria secca e

(¹) Ber. d. d. Ch. Ges. 40. 1281 (1907).

priva di anidride carbonica; le sostanze liquide furono pesate entro pallottoline di vetro tarate.

La natura delle sostanze era tale, che permise in alcuni casi di studiare promiscuamente il comportamento di uno stesso corpo, sia che funzionasse da solvente crioscopico, sia da sostanza sciolta; e precisamente ciò venne fatto colla benzoilcicloesilamina e la benzanilide, coll'esaclorobenzolo e l'esaidroesaclorobenzolo. Anche per le coppie dicioesile e difenile, decaidronaftolo e naftolo avremmo voluto usare il dicioesile (p. f. $+4^{\circ}$) e il decaidronaftolo (p. f. 100°) come solvente, ma la quantità di prodotto a nostra disposizione era troppo esigua.

Siccome parecchie di queste sostanze non furono ancora usate quali solventi crioscopici, così riportiamo nella prima parte i risultati ottenuti per istabilire le relative costanti di depressione molecolare (K); nella seconda parte poi esponiamo i risultati delle determinazioni crioscopiche.

I. DETERMINAZIONE DELLE COSTANTI DI DEPRESSIONE MOLECOLARE.

Benzanilide: $C_6H_5CO NH C_6H_5$; p. f. 161° . Le sostanze che si ritennero presumibilmente normali e che si impiegarono come corpi sciolti sono:

corpi sciolti	media del valore di <i>k</i>
Naftalina	92.5
Benzoato fenilico	92.7
Dibenzile	106.7
Naftalina	94.3
Media generale	96.5

La benzanilide si mostrò buon solvente crioscopico, quantunque presenti l'inconveniente di sublimare, perchè dà sopraraffreddamenti di uno o due gradi e letture concordanti: occorre però un certo tempo prima che il termometro raggiunga la vera temperatura di solidificazione. Si notò anche che essa non si comporta così con tutte le sostanze che vi vengono sciolte.

Benzoilcicloesilamina: $C_6H_5CO NH C_6H_{11}$; p. f. 147° . Questa sostanza presenta alcune difficoltà nella determinazione del suo punto di congelamento coll'apparecchio Beckmann; occorre una certa pratica prima di avere letture concordanti.

corpi sciolti	media del valore di <i>k</i>
Benzoato fenilico	132
Trifenilmetano	152
Media generale	142

Esaidroesaclorobenzolo: $C_6H_6Cl_6$; p. f. 157° . Era di Kahlbaum e dopo ricristallizzazione si presentava in aghetti bianchi.

corpi sciolti	media del valore di k
Trifenilmetano	164
Naftalina	174
Benzile	157
Media generale	165

L'esaidroesaclorobenzolo è buon solvente crioscopico, inquantochè fonde in un liquido incolore e gela presentando una sopraraffreddamento di circa due gradi: si ottengono letture concordanti, specie se si agita la massa quando incomincia a gelare e poi da ultimo si lascia in riposo in modo che il termometro salga fino al massimo.

Esaclorobenzolo: C_6Cl_6 ; p. f. 227°. Era di Kahlbaum, dopo ricristallizzazione era in cristallini bianchi, di odore particolare.

corpi sciolti	media del valore di k
Benzile	207.7
Trifenilmetano	207.2
Media generale	207.5

Il valore assai elevato della sua costante di depressione molecolare, valore che supera quello di tutte le costanti dei solventi crioscopici finora sperimentati, potrebbe far consigliare l'uso dell'esaclorobenzolo come solvente crioscopico, se esso non avesse l'inconveniente di sublimare con facilità, assai più che il relativo derivato esaidrogenato; inoltre esso presenta assai raramente il fenomeno di sopraraffreddamento sensibile, per cui occorre farvi una certa pratica prima di procedere alle misure.

II. MISURE CRIOSCOPICHE.

1^a coppia { difenile: $C_6H_5 \cdot C_6H_5$; p. f. 70,8° (Kahlbaum);
 { dicitcloesile: $C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}$; p. eb. 232° a 760^{mm} (Ipatiew).

Siccome non avevamo a nostra disposizione una quantità sufficiente di dicitcloesile (p. f. + 4°) per poterlo usare come solvente crioscopico, così ci limitammo ad osservare il comportamento del dicitcloesile sciolto in difenile, ed ecco i risultati:

Dicitcloesile ($C_{12}H_{22} = 166$) sciolto in difenile:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 80$)
1	0.5386	0.25	172
2	1.0841	0.52	166
3	1.7322	0.82	169
4	2.5330	1.19	173
5	0.8153	0.39	167
6	1.7010	0.80	170
7	3.0131	1.36	177
8	4.5740	2.03	180

Il valore $k = 80$ pel difenile, da noi usato, è quello determinato da Eykman (1).

Come si vede i valori del peso molecolare sono tutti normali: le piccole variazioni, che si notano, non sono tali da attestare, che si separi corpo sciolto assieme al solvente che gela.

2^a coppia { dibenzile: $C_6H_5 \cdot CH_2CH_2C_6H_5$; p. f. 52° (Kahlbaum);
dicioesiletano: $C_6H_{11}CH_2CH_2C_6H_{11}$; p. eb. 267° a 759^{mm} (Ipatiew).

I valori avuti con questa coppia di sostanze non sono fra loro ben concordanti; noi ripetemmo le determinazioni, ma sempre collo stesso risultato: tuttavia essi non sono tali da far ammettere un comportamento crioscopico anomalo.

Dicioesiletano ($C_{14}H_{26} = 194$) sciolto in dibenzile:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 72$)
9	0.5610	0.23	175
10	1.4111	0.53	191
11	2.2892	0.84	196
12	3.6270	1.21	215
13	4.9441	1.70	209
14	0.8677	0.37	169
15	2.1861	0.80	196
16	4.0552	1.42	205
17	5.4780	1.84	214

3^a coppia { naftalina: $C_{10}H_8$; p. f. 79.7° (Kahlbaum);
decaidronaftalina: $C_{10}H_{18}$; p. eb. 188° a 760^{mm} (Ipatiew).

Sciogliendo la decaidronaftalina in naftalina riscontrammo un comportamento normale, come già si verificò negli analoghi casi precedenti.

Decaidronaftalina ($C_{10}H_{18} = 138$) sciolta in naftalina:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 69$)
18	0.4850	0.25	134
19	1.0490	0.55	132
20	1.6601	0.92	124
21	2.4882	1.27	135
22	2.1890	1.12	135
23	3.4381	1.68	141
24	4.6980	2.20	142

4^a coppia { β -naftolo: $C_{10}H_7OH$; p. f. 122° (Kahlbaum);
decaido- β -naftolo: $C_{10}H_7OH$; p. f. 99° - 100° (Ipatiew).

(1) Zeit. f. phys. Ch., 4, 427 (1889).

Non riuscimmo ad avere valori migliori di quelli che qui riportiamo, i quali sono tutti inferiori al teorico.

Decaidronaftolo ($C_{10}H_{18}O=154$) sciolto in naftolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k=112.5$)
25	0.4739	0.36	148
26	0.9478	0.79	135
27	1.4890	1.19	141
28	0.4513	0.41	124
29	0.9836	0.88	126
30	1.5491	1.31	133
31	2.1562	1.81	134
32	2.5940	2.17	134
33	0.6474	0.48	152
34	1.4200	1.07	149
35	2.2061	1.70	146
36	2.9382	2.35	141

Riteniamo che tale fenomeno dipenda dal fatto, che il solvente (naftolo) offre difficoltà nello stabilire il suo vero punto di congelamento: e per vero notammo in ogni caso che detto punto di congelamento del solvente puro si legge a temperature sempre più basse a seconda dell'intervallo di tempo con cui si effettuano le letture. Nell'ultima serie di determinazioni mantenemmo il naftolo alla sua temperatura di fusione per due giorni prima di osservare numeri abbastanza concordanti pel punto di congelamento: ed in questa serie ottenemmo difatti valori più vicini al peso molecolare normale.

Questi risultati in ogni modo sono tali, che permettono di escludere la formazione di soluzione solida fra le due sostanze.

5^a coppia { benzanilide: $C_6H_5CO NHC_6H_5$; p. f. 161°;
 { benzoilcicloesilamina: $C_6H_5CO NHC_6H_{11}$; p. f. 147°.

Benzoilcicloesilamina ($C_{13}H_{17}ON=203$) sciolta in benzanilide:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k=96.5$)
37	1.9071	1.00	184
38	3.3012	1.55	205
39	4.5350	2.30	190
40	1.8261	0.90	196
41	3.3480	1.65	196
42	4.4901	2.25	194

Benzanilide ($C_{13}H_{11}ON = 197$) sciolta in benzoilcicloesilamina:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 142$)
43	1.4910	0.63	336
44	2.6111	1.20	309
45	4.0810	1.93	300

Appare evidente che qualora si scioglia il derivato esaidrogenato nel relativo non idrogenato, l'andamento dei pesi molecolari è normale, cosa questa già osservata per tutti i casi precedenti; mentre quando si scioglia la benzanilide nel corrispondente derivato esaidrogenato, si ha spiccata anomalia crioscopica.

6^a coppia (esaclorobenzolo: C_6Cl_6 ; p. f. 226.5° (Kahlbaum);
esaidroesaclorobenzolo: $C_6H_6Cl_6$; p. f. 157° (id.).

Esaidroesaclorobenzolo ($C_6H_6Cl_6 = 291$) sciolto in esaclorobenzolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 297.5$)
46	0.8217	0.60	284
47	2.6841	1.98	281
48	4.5690	3.32	286

Esaclorobenzolo ($C_6Cl_6 = 285$) sciolto in esaidroesaclorobenzolo:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 165$)
49	0.4290	0.21	337
50	1.7872	0.95	310
51	3.2901	1.67	325
52	4.4400	2.20	333

Anche per questa coppia di sostanze troviamo verificata la regola già enunciata fin dalla prima Nota su questo argomento (l. c.).

Per completare la serie sarebbe stato necessario di studiare ancora le coppie: esabromobenzolo ed esaidroesabromobenzolo, esaiodibenzolo ed esaidroesaiodibenzolo; ma non abbiamo ancora a nostra disposizione una quantità sufficiente di tali sostanze.