

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

Chimica — *Casi limite fra polimorfismo ed isomeria* (1). Nota di R. CIUSA e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Recentemente vennero preparate varie sostanze contenenti un doppio legame — CH : N — le quali si presentano sotto due forme facilmente trasformabili l'una nell'altra, e per le quali si ricorse ai più delicati criteri proposti finora per distinguere se si tratti di casi di polimorfismo o di isomeria. Per alcune di queste sostanze, malgrado ogni considerazione, permangono a nostro avviso dei dubbi sulla natura del fenomeno; e poichè noi stessi abbiamo potuto osservare casi nei quali tali dubbi sono ancor più fondati, così reputiamo utile esporre qui alcune considerazioni d'indole generale che non crediamo prive di interesse. Anzitutto però vogliamo dire quali sono le particolarità delle sostanze da noi preparate.

I. *Metilfenilidrazone della m-nitrobenzaldeide*. — Si ottiene mescolando, a caldo, soluzioni alcooliche equimolecolari di metilfenilidrazina e *m*-nitrobenzaldeide, sotto forma di aghi rossi. Se però si cristallizza il composto così ottenuto dall'alcool bollente, esso si trasforma in una modificazione gialla, che all'analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti per metilfenilidrazone dell'aldeide *m*-nitrobenzoica.

$C_6H_5.N : N : CH . C_6H_4.NO_2$	Calc. C: 65,88; H: 5,09; N: 16,47
CH_3	Trovato C: 65,32; H: 5,36; N: 16,37

La forma rossa dà pure gli stessi numeri:

Calcolato	Trovato
N: 16,47	N: 16,62

Il peso molecolare fu determinato sciogliendo la forma gialla in benzolo:

Concentrazioni	Abbassamenti	Pesi molecolari	(Calcolato 255)
0,282	0,055	256	
0,988	0,195	261	
1,974	0,295	257	

Ritenemmo inutile fare una determinazione del peso molecolare della forma rossa, perchè, per evaporazione della soluzione benzolica della forma gialla, si ottiene appunto la modificazione rossa.

La modificazione gialla, *come la rossa*, fonde alla temperatura di 120-125°. Una miscela delle due forme, fonde alla medesima temperatura; se il liquido di fusione si lascia raffreddare si ha la forma rossa.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

Le soluzioni della forma gialla, fortemente raffreddate, depositano cristalli rossi, così pure per aggiunta di acqua fredda alle soluzioni alcooliche calde; si depositano cristalli rossi aggiungendo alla soluzione alcoolica delle due forme germi rossi. Certi solventi, come cloroformio e benzolo, trasformano la forma gialla in rossa (*). Il miglior modo per avere la forma rossa dalla gialla è quello di aggiungere etere alla soluzione satura della forma gialla in cloroformio.

La modificazione rossa passa alla gialla: 1) facendola bollire per un certo tempo con alcool o con etere acetico; 2) aggiungendo alla soluzione alcoolica calda un germe della forma gialla; 3) lasciandola a sè, meglio se immersa nell'acqua o nell'alcool. La luce non sembra abbia azione.

Se si fonde la forma gialla e si raffredda fortemente (a 0°), si forma una massa vetrosa; lasciata riscaldare lentamente, questa dà cristalli in gran prevalenza rossi, ma anche germi gialli. Rimanendo a temperatura ordinaria (20-25°) la massa diventa gialla in 3 giorni circa. Noto è il fatto che è necessario un contatto intimo fra germi gialli e cristalli rossi, affinché la massa si trasformi. Cristalli rossi con germi gialli, mescolati in un mortaio, non si trasformano che dopo lunghissimo tempo.

Nelle soluzioni delle due forme non è possibile osservare alcuna differenza, anche subito dopo preparate, non solo nell'aspetto, ma anche coll'aiuto dello spettroscopio.

I due prodotti si addizionano ambedue al cloruro di picrile (2) per dare una medesima sostanza, fortemente dissociata anche in soluzione alcoolica concentrata; in questa maniera si ottiene sempre la forma rossa.

2. *Metilfenilidrazone della p-nitrobenzaldeide*. — Si prepara come il precedente; si separa rosso in principio, subito dopo giallo. Le due forme fondono entrambe a 130°:

	Calcolato	Trovato
$C_6H_5N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	N % 16,47	N % 16,65
CH ₃		

(*) Questo contegno delle due forme rispetto ai solventi ricorda assai da vicino il contegno degli idrazoni delle nitroaldeidi di E. Bamberger e O. Schmidt. Secondo questi autori dei solventi

benzolo, cloroformio, ligroina

α

alcool, acqua

β

i primi tre trasformano la forma β nella α; gli ultimi due invece trasformano la forma α nella β (Berichte 34, 2001). È bene ricordare anche che, per le classiche ricerche di Claisen (Ann. 291, 30), di Wislicenus (Ann. 291, 179) e di Hantzsch (Berichte, 29, 2256) sulla tautomeria, questi solventi nello stesso ordine hanno un'influenza notevole nella trasformazione di una forma tautomera nell'altra.

(2) R. Ciusa, questi Rendiconti, vol. XVIII, II, 101.

Svaporando rapidamente la soluzione benzolica della forma gialla si ottiene la forma rossa che però rapidamente si trasforma nella gialla. Per fusione e raffreddamento rapido, si hanno cristalli rossi i quali si trasformano lentissimamente nei gialli, purchè vi sia contatto intimo. Il passaggio nel colore fra le due forme è meno netto che nel caso precedente.

3. Il *metilfenilidrazone dell'o-nitrobenzaldeide* si ottiene allo stesso modo, fonde a 90° e non si può avere altro che in una modificazione rossa.

	Calcolato	Trovato
$C_6H_5N : N : CH : C_6H_4 : NO_2$	N % 16,47	N % 16,50
$\dot{C}H_5$		

Vogliamo far notare ora che si riscontra un passaggio graduale fra i tre composti nella stabilità della forma rossa: infatti l'*o*-derivato esiste nella sola forma rossa; il *meta*-derivato dà anche la modificazione gialla, che è la più stabile; il *para*-derivato esiste pure nelle due modificazioni gialla e rossa, ma quest'ultima è instabilissima a meno che non la si tenga in condizioni speciali (1).

Per ultimo vogliamo ricordare qui che il *p*-nitrofenilidrazone dell'aldeide *m*-nitroanisica (2) è giallo quando è perfettamente asciutto, e rosso all'aria umida: ed assume tale colore appena tolto dall'essiccatore. Riscaldato a 120° ridiventa giallo; riscaldato sotto acqua rimane rosso.

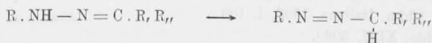
Quali sono le conseguenze teoretiche che si possono ricavare dalla conoscenza di questi fatti? A nostro avviso esse consistono in questo: che non possono sussistere fra polimorfismo e isomeria delle distinzioni così nette come vari autori si sono finora adoperati a mettere in evidenza. La conoscenza di nuove sostanze tende sempre più a cancellare quella distinzione: esaminiamo infatti il caso del metilfenilidrazone della *m*-nitrobenzaldeide alla stregua dei criteri suggeriti finora per distinguere polimorfismo e isomeria (3).

(1) Questi tre idrazoni erano stati già preparati da H. Labhart e R. V. Zembrzuský: il *p*-, ed il *m*-derivato (p. f. risp. 132° e 112°) sono stati descritti come formati da cristalli rossi; l'*o*-derivato (p. f. 77°) come intensamente colorato in rosso. *Berichte* 32, 3060.

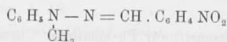
Il *m*-derivato è stato anche preparato da E. Bamberger e W. Pempel per studiarne il contegno nella nitrosazione e descritto come un corpo rosso-arancio (p. f. 112-113°). *Berichte*, 36, 373.

(2) R. Ciusa, questi Rendiconti, XV, II, 726.

(3) Ci sembra pressochè inutile fare osservare che non si può parlare di trasformazione della forma idrazonica nella forma azoica:



pel fatto che nei nostri idrazoni manca l'idrogeno mobile:



1. Secondo Bruni (¹), applicando la regola delle fasi, si devono esaminare i punti di fusione delle miscele delle due forme. Vi sarebbe polimorfismo nel caso che le miscele dessero un punto di fusione unico, proprio di una delle due forme; isomeria se i punti di fusione fossero diversi da quelli dei componenti.

Orbene, nel nostro caso, non solo l'una delle forme si trasforma a contatto dell'altra (possibilità che era anche stata preveduta dal Bruni), ma i punti di fusione sono identici per ambedue e per le miscele. In un altro caso, osservato da Manchot e Furlong (²) e in altri ancora in cui si ammette l'isomeria, si avrebbe un punto di fusione unico per tutte le miscele perchè, pure avendo punti di fusione diversi, i due componenti si trasformano l'uno a contatto dell'altro.

2. Secondo Wegscheider (³) la distinzione è necessaria, benchè non chiara, e si basa sui seguenti criteri:

a) Diversità dei liquidi di fusione o dei vapori delle due modificazioni indica isomeria.

Nei due casi da noi descritti i liquidi di fusione sono identici, come pure le soluzioni; così avviene pure in un caso osservato da Anselmino (⁴), in cui è ammessa l'isomeria.

Riguardo alla diversità dei liquidi di fusione non ci pare inutile richiamare alcuni fatti noti, che ci sembrano dimostrare che anche in casi in cui si ammette il polimorfismo tale diversità può sussistere; inoltre un medesimo corpo cristallino può aversi da liquidi di fusione fra i quali si deve ammettere una diversità.

Infatti sono noti dei casi in cui soprariscaldando un liquido, o distillandolo, si può avere una forma cristallina piuttosto che un'altra (⁵).

Per le due forme dell'*o*-nitrotoluolo, Ostromisslenski (l. c.) ammette una speciale isomeria, benchè esse presentino tutti i caratteri di modificazioni polimorfe. Nei liquidi di fusione l'A. citato non riuscì ad osservare diversità alcuna; pure bisogna pensare che qualche carattere che ci sfugge, li distingua, potendosi da essi ottenere forme cristalline distinte.

Analoghi fenomeni presentano, secondo lo stesso autore, i seguenti corpi: *o*-clorotoluolo, *o*-toluidina, *o*-clorofenolo, *o*-bromotoluolo.

Tutti questi casi di dimorfismo verrebbero, come si è detto, spiegati ricorrendo ad una speciale isomeria; e qui si manifesta la tendenza a vedere delle relazioni fra la costituzione chimica e la forma cristallina: senza volere ora addentrarci a discutere più a fondo di questo argomento vogliamo

(¹) Gazz. Chim. Italiana, 1903, I, 100.

(²) Berichte, XLII, 2030.

(³) Monatshefte, 1901, I, 334.

(⁴) Berichte, XL, 3394.

(⁵) Ostromisslenski, Zeitschrift für Physikalische Chemie, LVII, 341.

far notare che non vi sarebbe motivo di ragionare diversamente nei seguenti meta-derivati che sono dimorfi: resorcina, *m*-cloronitrobenzolo, *m*-dinitrobenzolo, *m*-bromonitrobenzolo; e così forse per altre serie di sostanze.

Nelle misure della velocità di cristallizzazione, si sono trovati dei casi in cui essa varia per ripetute fusioni, senza che ciò si possa attribuire ad alterazioni. Così, secondo Friedländer e Tammann⁽¹⁾, la velocità di cristallizzazione dell'anidride ftalica aumenta con successive fusioni, fino ad un massimo; secondo Bruni e Padoa⁽²⁾, per *m*-cloronitrobenzolo si ha una diminuzione dopo ripetute fusioni, poi un aumento quando il corpo venga lasciato a sé per un certo tempo: ciò dimostra che quella diminuzione non era dovuta ad alterazione. Uno di noi⁽³⁾ ha trovato che la velocità di cristallizzazione di certe soluzioni solide (miscela di *m*-bromonitro- e di *m*-cloronitrobenzolo; di *m*-bromonitro- e *m*-dinitrobenzolo) aumenta assai dopo un certo tempo dalla preparazione delle miscele.

b) Diversità dei derivati ottenuti dalle due forme, indica isomeria. Senonché vi può essere isomeria anche quando i derivati sono identici, per la labilità di una delle forme.

c) La trasformabilità delle forme solide, escludendo solventi, sebbene prevalga nei casi di polimorfismo, si può notare, anche secondo Wegscheider, pure in casi di isomeria.

d) Vi è isomeria se la forma stabile vicino al punto di fusione ha il punto di fusione più basso. Nei due casi da noi descritti questo criterio non ha valore; così pure nel caso di Manchot e Furlong (l. c.) e forse in altri ancora.

e) Vi è isomeria se la modificazione più stabile è la più solubile o ha la tensione di vapore più grande. Nel primo dei casi da noi descritti la solubilità è identica per le due forme; nel secondo la labilità della forma rossa impedisce tali osservazioni.

f) Vi è isomeria probabile se le due forme forniscono i medesimi derivati con velocità molto diversa. Nel nostro caso non fu potuto osservare nulla di simile.

g) Se nelle soluzioni soprassature o nei liquidi soprafusi i germi cristallini delle due forme conducono allo stato d'equilibrio con velocità assai diverse, è probabile si tratti di isomeria. Nulla di tutto questo ci fu dato di osservare.

Dal complesso di questi raffronti non si ricavano criteri decisivi per le nostre sostanze; senonché il paragone con fatti somiglianti nei quali si dovrebbe ammettere isomeria, verificati in composti analoghi, parlerebbe piuttosto a favore di questa.

(1) *Ibidem*, XXIV, 154.

(2) *Gazz. Chim. Ital.*, 1904, I, 15.

(3) *M. Padoa*, questi *Rendiconti*, 1904, I, 333.

A complicare ancor più le cose in questo ordine di fatti, sopraggiunge ora la conoscenza delle sostanze fototrope; la estrema labilità delle modificazioni che la luce in esse produce, le strette relazioni che man mano vengono messe in rilievo fra struttura chimica e fototropia, la esistenza delle modificazioni soltanto allo stato solido, ed altri fatti ancora, costituiscono un insieme di caratteri fatti per assegnare a questi casi un posto intermedio fra il polimorfismo e l'isomeria.

Secondo noi non soltanto in questi casi, ma in molti altri ancora il fenomeno del polimorfismo si avvicina tanto all'isomeria e viceversa, che si può dire non esista un passaggio netto fra i due fenomeni; le relazioni fra struttura e le proprietà chimiche e fisiche sarebbero fino ad un certo punto dello stesso ordine: così la ricerca dei composti estremamente labili fra solvente e soluto è una prova della tendenza attuale a voler trovare i punti di contatto tra fenomeno fisico e fenomeno chimico, che nei casi estremi sono così profondamente differenti (1).

Chimica vegetale. — Sul comportamento delle piante coi sali di litio (2). Nota di C. RAVENNA e M. ZAMORANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I più autorevoli trattati di biochimica e di fisiologia vegetale sono concordi nell'affermare che il litio è un elemento fortemente tossico per le piante superiori (3). Ciò risulterebbe segnatamente dalle vecchie esperienze di Nobbe (4) e da quelle ulteriori di Gainersdorfer (5). È stato però osservato che i sali di questo metallo, usati in tenui dosi, possono riuscire utili alle piante agendo come stimolanti (6), ed inoltre che l'analisi spettrale rivela la presenza di litio in un numero considerevole di vegetali (7).

Mentre, qualche tempo fa, eravamo occupati in una ricerca sulle ceneri di tabacco, avemmo occasione di verificare che nelle foglie di esso, il litio è

(1) Avevamo già scritto questa Nota, quando comparve nell'ultimo fascicolo del *Berichte*, pag. 4527, una Nota di A. Fock, intitolata: *Polimorfismo e isomeria*, nella quale sono svolte considerazioni che vengono ad avvalorare il nostro modo di vedere. Ci riserviamo di ritornare prossimamente sull'argomento.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.

(3) Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, vol. II, pp. 843 e 846 (1905); Pfeffer, *Pflanzenphysiologie*, 2ª ediz., vol. I, pp. 423-424 (1897).

(4) *Landw. Versuchstat.* 13, 399 (1871); Czapek, loc. cit.

(5) *Landw. Versuchstat.* 34, 175 (1887); Czapek, loc. cit.

(6) Loew, Nagaoka, Aso ed altri, vedi ref. *Bull. tecnico del R. Ist. sper. di Scafati*, 1904 e 1905.

(7) E. Tschermak, *Biedermanns Central-Blatt*, 29, 645 (1900).