

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

• Nel seguente specchio sono riassunti i valori ottenuti:

Distanze esplosive	Differenza di potenziale
cm. 0,1	13,6
0,2	24,3
0,3	35,1
0,4	45,0
0,5	54,7
0,6	63,5
0,7	72,0
0,8	79,5

• In una prossima Nota darò i risultati delle esperienze fatte con lastre di zolfo •.

Chimica. — Sul comportamento dell'indolo e di alcuni suoi derivati rispetto alla legge di Raoult ⁽¹⁾. Nota di ADOLFO FERRATINI e FELICE GARELLI presentata dal Corrispondente CIAMICIAN.

• È noto che nel determinare il peso molecolare di alcune sostanze organiche col metodo crioscopico, si osservarono, in special modo quando si impiegò come solvente il benzolo, alcune notevoli anomalie. Molte sostanze sciolte in questo idrocarburo diedero un coefficiente d'abbassamento troppo piccolo, dal quale risulterebbe un peso molecolare troppo elevato. Ricorderemo a questo riguardo le eccezioni riscontrate per le soluzioni benzoliche del tiofene, del fenolo, dell'alcool, degli acidi, delle ossime e del pirrolo osservate da Beckmann ⁽²⁾, Paternò ⁽³⁾ e Magnanini ⁽⁴⁾.

• Queste anomalie vennero in ogni caso attribuite alle attrazioni, che intervengono tra le molecole delle sostanze disciolte e tra queste e quelle del solvente; si ricorse quindi per spiegarle alla ipotesi molto probabile della formazione di aggregati molecolari, che il solvente non riesce a scindere in modo completo. La parte importante che spetta al solvente rispetto al limite di dissociazione, che può essere raggiunto da questi aggregati molecolari, è molto evidente, quando si consideri, che nella maggior parte dei casi i valori dei pesi molecolari vanno avvicinandosi tanto più ai valori normali, quanto più diminuisce la concentrazione della soluzione.

• In questi ultimi anni però l'esame accurato di alcune di queste ano-

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

⁽²⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie, II, 715.

⁽³⁾ Gazz. chim. XIX, 640.

⁽⁴⁾ Gazz. chim. XIX, 141, 251.

malie servì al van't Hoff ⁽¹⁾ quale punto di partenza per lo sviluppo d'una teoria intorno alla formazione di soluzioni solide. Secondo questa teoria, molte delle eccezioni osservate troverebbero una spiegazione nel fatto, che al punto del congelamento non si avrebbe già separazione del puro solvente, ma invece cristallizzazione di una soluzione solida della sostanza nel solvente.

« La somiglianza di costituzione, che presentano alcune di queste sostanze col solvente, e la facilità che hanno di formare con esso miscele isomorfe, rendono già molto verosimile l'ipotesi di van't Hoff. Questo eminente chimico ricorda molto opportunamente, che il tiofene non può separarsi dal benzolo mediante cristallizzazioni, e che il meta-cresolo, isomorfo col fenolo, dà, disciolto in questo solvente, una depressione molecolare di 48 invece di 74.

« A. van Bijlert ⁽²⁾, in un lavoro pubblicato lo scorso anno, cercò con dati sperimentali dimostrare, che in alcuni dei casi citati si separa assieme al solvente parte della sostanza disciolta. Egli provò di fatto, che congelando una soluzione benzolica di tiofene, i primi cristalli che si separano contengono il tiofene nella proporzione di oltre il 10 per cento della concentrazione totale. Del pari, facendo congelare una soluzione di β -naftolo in naftalina, che produce, come fu pure da noi verificato, un innalzamento nel punto di fusione del solvente, Bijlert trovò nei primi cristalli che si separano, una quantità di β -naftolo superiore alla concentrazione della soluzione. Analoghi risultati ebbe pure nel caso delle soluzioni di stagno in antimonio; non potè invece constatare il formarsi di una soluzione solida quando si faccia congelare il meta-cresolo sciolto nel fenolo.

« Nell'intraprendere uno studio sul comportamento dell'indolo e di alcuni suoi derivati rispetto alla legge di Raoult, volemmo tener conto di questa teoria e perciò, oltre al benzolo ed all'acido acetico, sperimentammo un altro solvente, la *naftalina*, che presenta coll'indolo maggior analogia di costituzione.

« *L'indolo* ed i suoi derivati in soluzione benzolica danno valori perfettamente normali. All'indolo, che può ritenersi come un pirrolo sostituito, spetta quindi lo stesso comportamento degli omologhi del pirrolo. Anche in soluzione acetica, come era da prevedersi, non si osservano anomalie. Ma se al benzolo noi sostituiamo come solvente la naftalina, ritroviamo per l'indolo l'anomalia già osservata da Magnanini per il pirrolo in benzolo. E questa anomalia era stata da noi preveduta, essendo ben noto che il pirrolo sta al benzolo, rispetto alla sua costituzione, nel rapporto stesso che l'indolo sta alla naftalina. Le soluzioni di indolo in naftalina danno pressioni osmotiche troppo piccole e quindi pesi molecolari troppo elevati.

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, V, 322.

(2) Zeitschrift für Phys. Chemie, VIII, 343.

« Ci sembra inoltre degno di nota il fatto, che i valori dei pesi molecolari ottenuti sono più elevati a piccolissime concentrazioni e decrescono alquanto coll'aumentare di queste, arrivando poi ben presto ad un valore quasi costante. Sviluppando la sua teoria van't Hoff ⁽¹⁾ dimostrò, che nei casi in cui ha luogo la formazione di soluzioni solide, la quantità di sostanza disciolta, che si separa assieme al solvente, è proporzionale alla concentrazione; deve quindi essere costante il rapporto tra le depressioni osservate e quelle richieste dalla teoria, ed il valore del peso molecolare deve mantenersi, anche a differente concentrazione, ugualmente distante dal valore teorico. Ora nel caso dell'indolo a partire dalla concentrazione di 0,5 per cento, fino a quella del 7,5 per cento, si osserva che i valori dei pesi molecolari benchè sempre decrescenti, oscillano entro limiti molto ristretti. L'andamento è quindi corrispondente alla previsione teorica. Per un'unica determinazione eseguita a concentrazione inferiore al 0,5 per cento, noi avremmo ottenuto un peso molecolare alquanto più elevato; ma devesi poi osservare, che a così debole concentrazione, basta una piccolissima differenza di lettura dell'abbassamento termometrico, compresa entro i limiti possibili di errore, per avere rimarchevoli divari nel valore dei pesi molecolari.

« *L' α -metilindolo* sciolto in naftalina dà una depressione normale, analogamente ad alcuni prodotti di sostituzione del pirrolo in soluzione benzolica.

« *Il β -metilindolo* si comporta invece in modo del tutto analogo all'indolo, al quale del resto, per proprietà fisiche e chimiche, assomiglia assai più del suo isomero della serie α .

« *L' α - β -dimetilindolo*, che ritiene sia delle proprietà dell' α -metilindolo, che di quelle dello scatolo, dà pesi molecolari, che stanno in mezzo tra quelli normali dell' α -metilindolo e quelli troppo elevati del β -metilindolo.

« Oltre a questi derivati indolici noi abbiamo estese le nostre osservazioni anche al carbazolo ed all'indene. Le depressioni molecolari fornite dal carbazolo sciolto in benzolo furono osservate da Paternò ⁽²⁾ e trovate normali. Tra carbazolo e naftalina passa la medesima relazione, che esiste tra l'indolo ed il benzolo. Si poteva quindi ritenere, che sarebbero normali anche gli abbassamenti molecolari dati dal carbazolo sciolto in naftalina. Le nostre previsioni furono confermate dall'esperienza. È possibile invece che si ottengano di nuovo coefficienti d'abbassamento troppo piccoli per le soluzioni del carbazolo in fenantrene, poichè questo idrocarburo, per la sua costituzione chimica, sta al carbazolo nello stesso rapporto, che passa rispettivamente tra il benzolo e la naftalina, col pirrolo e l'indolo.

« L'analogia poi che esiste tra l'indolo e l'indene, si palesa anche nel

⁽¹⁾ L. c.

⁽²⁾ Gazz. chim. XIX, 665.

loro comportamento rispetto alla legge di Raoult. In soluzione benzolica si han valori normali; in soluzione di naftalina si ripetono invece, nello stesso ordine, le irregolarità presentate dall'indolo.

« La notevole anomalia già accennata, che presenta il β -naftolo sciolto in naftalina, e che noi pure potemmo confermare, c'indusse a sperimentare anche l' α -naftolo. Questo composto, a differenza del suo isomero, non innalza il punto di fusione della naftalina, ma produce invece in questo solvente una depressione molecolare, la quale però è sempre al disotto di quella richiesta dalla teoria. Dopo che il van Bijlert dimostrò, che nel caso del β -naftolo si forma realmente una soluzione solida, in cui si riscontra una quantità di β -naftolo superiore alla concentrazione della soluzione impiegata, ci sembra di poter affermare, che anche l'anomalia dell' α -naftolo è cagionata dallo stesso fatto. Il differente comportamento di questi due composti dipenderà soltanto dalla diversa quantità relativa di ciascuno di essi, che nei singoli casi si separa assieme alla naftalina.

« Nella presente Nota noi ci limitiamo a riportare in forma di sunto i principali risultati dei nostri studi, sui quali ci riserbiamo di fare un'estesa relazione in altro periodico.

« Nelle seguenti determinazioni, che si riferiscono, come s'è detto, alle soluzioni in naftalina noi abbiamo preso per abbassamento molecolare in questo solvente il valore 70 dato da Eykmann (1).

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare
Indolo, C ₈ H ₇ N = 117			β -Metilindolo, C ₉ H ₉ N = 131		
0,2877	0°,095	211	0,2085	0°,065	222
0,5574	0°,200	195	0,5099	0°,165	216
0,8981	0°,325	193	1,5970	0°,560	199
1,1716	0°,430	190	2,7560	0°,980	196
1,5270	0°,580	185	4,0761	1°,460	195
2,3355	0°,900	181	5,2131	1°,875	194
3,4529	1°,340	180	α - β -Dimetilindolo, C ₁₀ H ₁₁ N = 145		
5,0413	1°,950	181	0,4330	0°,185	164
7,4394	2°,850	182	0,5358	0°,225	166
α -Metilindolo, C ₉ H ₉ N = 131			1,1930	0°,495	168
0,4656	0°,240	135	2,7433	1°,130	170
1,0080	0°,505	139	4,2800	1°,720	174
1,5334	0°,755	142	Carbazolo, C ₁₂ H ₉ N = 167		
2,9027	1°,430	142	0,8065	0°,325	173
4,9980	2°,420	144	1,9402	0°,780	174
6,3796	3°,065	145			
7,9074	3°,735	148			

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, II, 964 e IV, 497.

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare
Indene, $C_9H_8 = 116$			α -Naftolo, $C_{10}H_8O = 144$		
			0,3294	0°,120	192
0,3133	0°,135	162	0,3633	0°,135	189
0,6099	0°,270	158	0,8897	0°,335	185
1,4058	0°,635	155	1,9648	0°,780	176
2,3672	1°,080	153	3,6440	1°,450	175
3,6366	1°,715	148	4,9780	1°,985	175
4,9458	2°,370	147	6,3136	2°,485	177
7,5825	3°,690	144	7,7838	2°,995	181
8,7994	4°,410	140	10,4754	3°,975	184

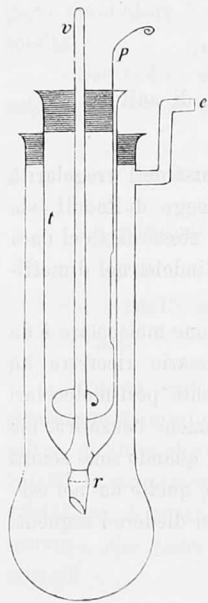
• I risultati da noi ottenuti, collegati ai fatti già noti e discussi, rendono molto probabile, che realmente in molti casi la spiccata analogia tra solvente e sostanza disciolta determini la formazione di una soluzione solida. In questo caso è naturale che le soluzioni non producano depressioni normali, poichè la legge della pressione osmotica di van't Hoff nel suo fondamento teorico presuppone la separazione del puro solvente.

• Se però si vuole appoggiare con dati sperimentali questa teoria, si incontra una difficoltà pratica nel fatto, già rilevato dal van Bijlert, che non è possibile eseguire una separazione netta dei cristalli, che si depongono nei primi momenti in cui avviene il congelamento di una soluzione, dalla porzione di questa che rimane liquida. Nella massa cristallina rimane sempre impigliata una certa quantità del liquido, epperò sottoponendo ad analisi i cristalli separati da una soluzione in naftalina di qualsiasi sostanza, che produca depressioni normali, si riscontra sempre in essi una quantità relativamente grande della sostanza disciolta. Noi possiamo però determinare a un dipresso la quantità di soluzione madre, che aderisce ai cristalli, eseguendo appunto determinazioni quantitative sulle masse cristalline separate da soluzioni naftaliche di sostanze le quali producono depressioni normali. È questo concetto che guidò A. van Bijlert nelle sue dimostrazioni e che parimenti ci servì di base nelle nostre esperienze, colle quali crediamo di essere riusciti più brevemente di lui, ma con uguale approssimazione, al fine che ci siamo proposti.

• Noi ritenemmo sufficiente far congelare parzialmente e successivamente in speciale apparecchio, atto a separare dal liquido i primi cristalli, che si formano, quantità uguali di soluzioni in naftalina di α -metilindolo e d'indolo, e determinare poscia la proporzione di azoto contenuta nei cristalli, che si ebbe cura di raccogliere, nelle diverse operazioni di confronto, in uguale quantità. Siccome l' α -metilindolo produce depressioni normali, così la quan-

tità di esso, che vien trovata nei cristalli, si dovrà ascrivere tutta a soluzione trattenuta meccanicamente da essi. Si può ritenere che una uguale quantità di indolo sia trattenuta per la stessa causa nel congelamento della soluzione di indolo in naftalina, purchè si operi sempre con lo stesso apparecchio e nelle medesime condizioni. Se però l'indolo si separa realmente colla naftalina, la quantità di esso, che troveremo nella massa cristallina, sarà evidentemente superiore a quella di metilchetolo. Per sapere quanto indolo entra effettivamente nella composizione dei cristalli allo stato di soluzione solida, non dovremo far altro che sottrarre dalla quantità totale di indolo trovata con l'analisi, quella che si deve ritenere trattenuta meccanicamente e che è nota per le analoghe determinazioni fatte sull' α -metilindolo o su qualsivoglia altra sostanza, che dà depressioni normali. Come termine di confronto credemmo più conveniente scegliere l' α -metilindolo, per l'analogia ch'esso presenta con l'indolo, sia per costituzione chimica come per proprietà.

« L'apparecchio, che ci servì ad effettuare queste separazioni di cristalli è simile a quello ideato da Küster ⁽¹⁾ per studiare la composizione dei cristalli separantisi per raffreddamento, da miscele isomorfe fuse. Però seguendo i suggerimenti datici dal collega dott. C. U. Zanetti, lo modificammo nelle sue parti essenziali, per modo da renderlo molto più atto allo scopo.



« La qui unita figura, spiega chiaramente il modo di funzionare dell'apparecchio. La soluzione fusa è contenuta nel tubo *t* e la si lascia raffreddare agitandola col filo di platino *p*. Quando si è separata la quantità voluta di cristalli, si solleva la bacchetta di vetro *v*, che nella parte inferiore è smerigliata e foggjata a tappo leggermente conico e che perciò quando è abbassata chiude perfettamente l'orifizio inferiore del tubo. Sollevando la bacchetta e producendo un'aspirazione dalla tubulatura laterale *e*, la soluzione fusa scende rapidamente e si raccoglie al fondo del tubo esterno, mentre i cristalli sono trattenuti da una reticella di platino *r*, saldata nelle pareti del tubetto poco al disotto della bacchetta, che serve da tappo. Sui cristalli sciolti prima in etere, poi seccati e pesati, venne determinato l'azoto.

« Operando di confronto e nelle identiche condizioni si ebbero i seguenti risultati:

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, VIII, 585.

Soluzioni di α -metilindolo in naftalina.

- Le soluzioni contenevano:
7,6312 7,9074 8,10 per cto. di α -metilindolo.
- Nei cristalli separati si trovò rispettivamente:
3,96 5,00 5,35 per cto. di α -metilindolo.

Soluzioni di indolo in naftalina.

- Le soluzioni impiegate contenevano:
7,57 7,90 8,02 per cto. di indolo.
- Nei cristalli separati si rinvenne rispettivamente
7,07 7,49 7,82 per cto. di indolo.
- Da questi risultati si deduce che la proporzione di indolo cristallizzato assieme alla naftalina nelle tre prove è uguale rispettivamente a
46 38 38 per cto.
- Una analoga separazione di cristalli e determinazione di azoto, venne eseguita sopra una soluzione di anilina in naftalina, perchè questa base dà essa pure depressioni normali.

Soluzione di anilina in naftalina.

La soluzione conteneva 10,70 per cto. di anilina.
Nei cristalli si trovò 3,52 " " "

• In tal modo ci pare di avere dimostrato che la causa dell'irregolarità presentata dall'indolo disciolto in naftalina rispetto alla legge di Raoult, sia realmente dovuta al formarsi di una soluzione solida. Lo stesso fatto ci darà ragione parimenti delle irregolarità riscontrate nel β -metilindolo, nel dimetilindolo e nell'indene sciolti in naftalina.

• È però evidente, che non sempre una minor depressione molecolare è da riferirsi a questo semplice fatto. In alcuni casi è necessario ricorrere ad un'altra spiegazione. Gli acidi organici diedero costantemente pesi molecolari troppo elevati e quasi doppi dei teorici, non solo in soluzione benzolica, ma anche in molti altri solventi (1). Lo stesso fatto si verifica quando sono sciolti in naftalina, e lo dimostrano le esperienze di Fabiny (2) e quelle da noi eseguite sull'acido benzoico e sull'acido α -indolcarbonico, che ci diedero i seguenti risultati:

(1) Eykmann, Zeitschrift für Phys. Chemie, IV, 497.

(2) Zeitschrift für Phys. Chemie, III, 38.

