

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Facendo dei confronti con una tinta campione piuttosto chiara, abbiamo determinato i seguenti tempi di coloramento:

Temperature	Tempi
10°	7'
10°	7', 30"
a 0°	7'
— 10°	7'

Paragonando due tubetti illuminati contemporaneamente a 10° a 0° otteniamo i tempi: 6', 10" e 6', 15". Come si vede, a queste temperature in cui lo scoloramento non è che lentissimo, non si osserva alcuna variazione nella velocità di coloramento, almeno per un intervallo di 20°. Illuminando due tubetti, uno a temperatura ambiente e l'altro a — 90° si osserva invece che il secondo si colora più lentamente, come accadeva per l'osazone.

Queste esperienze andranno ripetute e precisate meglio; tuttavia si vede fin d'ora che il coefficiente termico del processo di scoloramento assume valori paragonabili a quelli delle reazioni che avvengono all'oscuro, e che nel fenomeno della colorazione la temperatura influisce di pochissimo, come accade in tutti gli altri processi fotochimici. Ciò dimostrerebbe dunque che le trasformazioni fototropiche hanno i caratteri di vere reazioni chimiche.

Chimica. — *Relazioni fra la fototropia e la costituzione* (1).

Nota di M. PADOA e L. SANTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

In due Note precedenti (3) abbiamo esposto i risultati di alcune nostre ricerche sugli osazoni, nei riguardi della fototropia; da queste e da altre osservazioni fatte da uno di noi con F. Bovini (4), si rileva che le regole già stabilite per la costituzione degli idrazoni in relazione alla fototropia, non possono applicarsi agli osazoni. Infatti, mentre le idrazine col nucleo aromatico sostituito in posizione *orto* non danno mai idrazoni fototropi, si vede che gli osazoni, da esse derivanti, sono spesso e fortemente fototropi. Convinti che anche per gli osazoni non dovessero mancare relazioni fra la fototropia e la costituzione, abbiamo creduto di poterle ricercare considerando

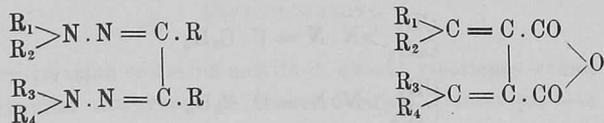
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1912.

(3) M. Padoa e L. Santi, questi Rendiconti, 1910, II, 302; 1911, I, 675.

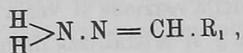
(4) M. Padoa e F. Bovini, questi Rendiconti, 1911, II, 712.

l'analogia fra osazoni e fulgidi che si può osservare dalle seguenti formule:

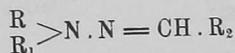


Nei fulgidi, secondo le osservazioni di H. Stobbe (1), si può avere fototropia soltanto quando, dei 4 radicali, uno o due siano atomi di idrogeno. Negli osazoni, i derivati corrispondenti ai difenilfulgidi sarebbero appunto quelli in cui da Biltz (2) e da noi venne osservata la fototropia; cioè quelli derivanti da idrazine mono-sostituite (fenil-tolil-naftil-xilil-idrazine). I corpi che corrisponderebbero a fulgidi completamente sostituiti (tetrafenilfulgidi) sono gli osazoni ottenuti da idrazine bisostituite, come la metilfenilidrazina e la difenilidrazina. Per questa ragione abbiamo cercato di preparare alcune di queste sostanze, e ne abbiamo ricavato la conferma delle nostre supposizioni, avendo potuto constatare che nessuno dei metilfenilosazoni e dei difenilosazoni, da noi ottenuti, presenta le proprietà dei corpi fototropi.

Vogliamo ancora far notare che anche pei semplici idrazoni sembra possa applicarsi un analogo criterio per prevedere la fototropia; infatti, mentre si sono rinvenuti idrazoni fototropi fra quelli del tipo



fra gli idrazoni



non fu potuta sinora rintracciare alcuna sostanza fototropa. I corpi del primo tipo non sono sempre fototropi; per esserlo, occorre che il radicale aromatico R, come si è già accennato, non sia sostituito in posizione *orto*.

Riserbandoci di proseguire le nostre esperienze per cercar di ottenere altre sostanze di cui il comportamento confermi e completi questo modo di vedere, descriviamo intanto quegli osazoni che a tal fine potemmo sinora preparare.

Le esperienze vennero eseguite dal laureando sig. Nino Magri.

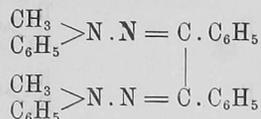
METILFENILOSAZONI.

Si ottengono facendo reagire, in vario modo, la n.metilfenilidrazina, che si trova in commercio, coi varî dichetoni.

(1) H. Stobbe, L. Ann., 359, I.

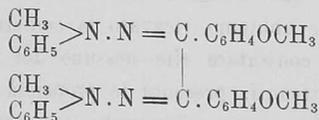
(2) Biltz, L. Ann., 305, 180, 1899.

1. *Metilfenilosazone del benzile:*



Venne già ottenuto da Kohlrausch ⁽¹⁾, ma lo abbiamo ripreparato per osservarne il comportamento alla luce. Lo ottenemmo facendo bollire per mezza ora a ricadere una soluzione di gr. 1 benzile e gr. 1,3 di metilfenilidrazina in acido acetico glaciale. Versando poi in acqua, si ottiene un prodotto che cristallizza dall'alcool in aghetti giallo-chiari. Fonde a 183° (Kohlrausch 179-180°).

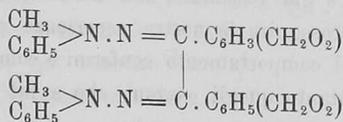
2. *Metilfenilosazone dell'anisile:*



L'abbiamo ottenuto facendo bollire per sei ore una soluzione di gr. 0,5 di anisile, gr. 0,7 di metilfenilidrazina in 30 cc. di alcool, in presenza di cloruro di zinco. Il prodotto della reazione si versa in acqua, si filtra, si lava abbondantemente con acqua e si cristallizza da una miscela d'alcool e benzolo. Il composto puro fonde a 151-152° e si presenta in aghetti splendidi, di color giallo-carico. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N	11,71	11,56

3. *Metilfenilosazone del piperile:*



L'abbiamo preparato come il precedente; cristallizza da benzolo ed alcool, in minutissimi aghetti gialli. Fonde a 91-92°. Analisi:

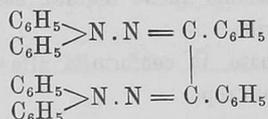
	Calcolato	Trovato
N	11,07	11,11

⁽¹⁾ Kohlrausch, L. Ann., 253, 16.

DIFENILOSAZONI.

La difenilidrazina che ci ha servito in queste esperienze venne preparata dalla difenilamina attraverso il nitroso-derivato, ridotto poi con zinco ed acido acetico (1).

1. *Difenilosazione del benzile:*

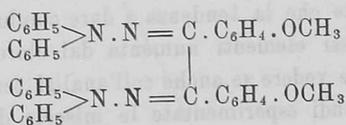


Venne preparato facendo bollire a ricadere per un'ora e mezza una soluzione di benzile e di difenilidrazina in acido acetico glaciale, avendo cura di usare pure un eccesso della idrazina. Come prodotti secondari si formano l'acetil-derivato di questa ed il monoidrazone. Questo si separa dall'osazone bollendo con alcool il prodotto della reazione; per concentrazione della soluzione alcoolica ottenuta, precipita; ricristallizzato dall'alcool, si presenta in cristalli splendenti giallo-carico. Fonde a 108° (2).

Trattando il residuo con acido acetico glaciale, si elimina l'acetil-derivato e resta l'osazone che, cristallizzato da acido acetico, si ottiene abbastanza puro. Si può anche cristallizzare il prodotto greggio della reazione da alcool e benzolo: si ottiene allora un osazone più puro (p. f. 203°), in aghetti risplendenti gialli. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N	10,33	10,53

2. *Difenilosazione dell'anisile:*



Si ottiene da una miscela di gr. 0,5 di anisile e gr. 1,2 di difenilidrazina in 15 cc. d'alcool in presenza di acido acetico glaciale, facendo bollire per un'ora. Anche in questo caso una parte dell'idrazina si acetila; l'osazone si può separare con ripetute cristallizzazioni dall'alcool, ma è assai più

(1) E. Fischer, L. Ann., 190, 174.

(2) Overton, Ber. XXVI, 34.

vantaggioso adoperare la gasolina. L'osazone si ottiene in aghi gialli che fondono a 135-136°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N	9,30	9,10

Per la maggior parte delle sostanze descritte incontrammo notevoli difficoltà nella preparazione, e dovemmo tentare vari metodi prima di ottenere risultati soddisfacenti. Abbiamo anche tentato, senza riuscirvi, di preparare il difenilosazone del piperile.

Come già si è accennato, in conformità alle nostre previsioni, nessuno dei composti descritti è fototropo.

Chimica. — Sulla tendenza degli alogenuri alcalini a combinarsi cogli alogenuri d'argento ⁽¹⁾. Nota I di CARLO SANDONINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

La maggior solubilità degli alogenuri di argento nelle soluzioni concentrate di alogenuri alcalini viene spiegata ammettendo la formazione di complessi tra il sale di argento e i sali alcalini. Di questi composti, per i cloruri venne isolato allo stato solido solamente il composto col cloruro di cesio da Wells ⁽³⁾. In Note precedenti ⁽⁴⁾ venne dimostrato come nei sistemi dei cloruri alcalini col cloruro d'argento appunto solamente nel sistema cloruro di cesio, cloruro d'argento sia rivelabile all'analisi termica la formazione di un composto, e come nei sistemi di cloruri di potassio e di rubidio col cloruro d'argento sia da escludere che dalle miscele fuse si depositino composti, e finalmente come anzi da miscele fuse dei cloruri di litio e di sodio col cloruro di argento si depositino cristalli misti in ogni rapporto o in misura assai larga.

Ora siccome è noto che la tendenza a dare combinazioni complesse per gli alogenuri degli stessi elementi aumenta dal cloruro all'ioduro, non mi parve privo di interesse vedere se anche coll'analisi termica si rivela questa regolarità. Vennero quindi sperimentate le miscele di bromuri di potassio e rubidio col bromuro di argento, e le miscele di ioduri di potassio e rubidio col ioduro d'argento: le miscele col bromuro e col ioduro di cesio non vennero sperimentate e per il costo del materiale, e perchè già per il cloruro è rivelabile un composto.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1912.

⁽³⁾ Zeit. f. an. Ch., 2, 307, 1894.

⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, 20, 1°, 758; 20, 2°, 588.