ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1919

l-Pulegolo. — Per saponificazione con potassa alcoolica dello ftalato precedente, e distillazione in corrente di vapore, si ottiene un olio che col raffreddamento si rapprende in aghi bianchi, soffici, fusibili a 46°-47°, con debole odore di mentolo. È sinistrogiro.

Gr. 1,2353 di pulegolo, sciolti in 25 cc. di alcool etilico assoluto dànno, in tubo lungo 2 dcm., $\alpha_D = -5°,24'$; onde $[\alpha]_D = -54°,6'$.

La sua natura di composto non saturo è rivelata dalla prova positiva al permanganato secondo Bayer e dall'assorbimento di bromo, decolorandone la soluzione.

Infatti, una soluzione in alcol assoluto (1 : 10) decolora in meno di un minuto 3 goccie di una soluzione di permanganato 1 %.

Una soluzione in benzina di petrolio assorbe rapidamente bromo, decolorandone la soluzione; ma il prodotto bromurato incolore, liquido denso oleoso, sottoposto a distillazione, imbrunì lievemente, e fornì alla determinazione di bromo numeri un poco inferiori a quelli richiesti per la formula $C_{10}H_{16}OBr^2$.

Data l'esiguità della sostanza rimastami, non sono in grado di precisare se tale deficienza fosse dovuta a lievi impurezze rimaste nel prodotto, o, come ritengo più verosimile, a parziale decomposizione avvenuta durante la distillazione.

Chimica-fisica. — *Calori di fusione, velocità di cristallizzazione ed affinità chimica nei cristalli.* Nota di M. Padoa, presentata dal Socio G. Ciamician [1].

Richiamo brevemente i risultati esposti in due Note precedenti [2].

Paragonando le velocità lineari di cristallizzazione di corpi notoriamente isomorfi, e però di uguale struttura molecolare (almeno allo stato solido), ho fatto rilevare che quelli che contengono doppi legami sono dotati di velocità di gran lunga superiori ai corpi saturi corrispondenti; da questo ho presunto che l'affinità chimica (che nei corpi non saturi si presenta più intensa sotto forma di valenze residuali) estenda la sua azione anche nel processo di formazione dei cristalli. Una conferma di questo modo di vedere ho poi trovato dimostrando con calcoli ed esperienze termochimiche che il valore termochimico (quantitativamente equivalente all'affinità) dei legami fra atomi di carbonio in composti organici corrisponde al valore dei legami fra gli atomi di carbonio della grafite. Sviluppando il concetto ora esposto, si viene alla conclusione che il processo della cristallizzazione è un caso particolare

[1] Pervenuta all'Accademia il 30 ottobre 1919.

[2] Questi Rendiconti, 1918, II, pag. 59 e 327.

di reazione chimica [1]; l'affinità di questo processo dovrà essere espressa o per lo meno inclusa nel calore di fusione del corpo considerato; pertanto, a parità di condizioni (grandezza molecolare, struttura), quei corpi che sono dotati della maggiore velocità di cristallizzazione dovranno avere il calore di fusione più alto.

Non esistono nella letteratura dati sufficienti per poter istituire siffatti confronti; e però ho dovuto eseguire parecchie misure, le quali hanno dimostrato che le previsioni erano perfettamente attendibili. Ho riunito, nella tabella che segue, i numeri riguardanti i calori di fusione espressi in piccole calorie per grammo di sostanza. Veramente sarebbe più giusto di fare il confronto tra i calori molecolari di fusione; ma anche nel modo predetto i risultati non vengono svisati perchè le sostanze fra le quali si istituisce il confronto hanno pesi molecolari assai poco diversi. Nella stessa tabella sono anche riportate le velocità di cristallizzazione in mm. per minuto: fra queste è stata corretta la cifra riguardante l'idrazobenzolo perchè la determinazione precedente non era esatta, essendosi impiegato un prodotto contenente molto azobenzolo; è stata poi aggiunta quella riguardante il diidrofenantrene, che non era nota.

I calori di fusione vennero tutti determinati col calorimetro a ghiaccio di Bunsen.

	Formula	P. f.	Cal. fus.	Velocità
Naftalina	$C_{10}H_8$	81°	35,5	9000
Diidronaftalina	$C_{10}H_{10}$	15°	5,22	150
Benzolo	C_6H_6	5°,4	30,4	34500
Cicloesano	C_6H_{12}	5°	5,87	3600
Azobenzolo	$C_6H_5.N:N.C_6H_5$	68°	32,39	800
Idrazobenzolo	$C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$	134°	22,88	30
Stilbene	$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$	124°	40	6000
Dibenzile	$C_6H_5.CH_2\ CH_2.C_6H_5$	51°	31,02	580
Etere dimetilico dell'ac. fumarico	$CH_3COO.CH \parallel CH.COOCH_3$	102°	57,86	13500
Etere dimetilico dell'ac. succinico	$CH_3.COO\,CH_2 \mid CH_2.COO\,CH_3$	18°	35,72	580
Acido cinnamico	$C_6H_5.CH:CH.COOH$	133°	36,51	480
Acido idrocinnamico	$C_6H_5CH_2.CH_2.COOH$	48°	28,13	210
Fenantrene	$C_{14}H_{10}$	100°	23,7	1600
Diidrofenantrene	$C_{14}H_{12}$	94°	17,55	1200

[1] Questo concetto è implicito nelle considerazioni svolte da Nernst [Theoretische Chemie, VII ediz. (1913), 614, 705] sulla velocità di cristallizzazione considerata come reazione in sistema eterogeneo, e da Marcelin [Compt. Rend. 151 (1910), 1052].

Che le forze alle quali sono da attribuire certi fenomeni considerati d'indole fisica, come quelli di capillarità ed altri, siano della stessa natura delle forze chimiche, è stato anche recentemente sostenuto da Langmuir [*The constitution and fundamental properties of solids and liquids*. Journal of the Am Chem. Soc. (1916), 2221, (1917), 1848].

Come si vede, per ciascuna delle varie coppie di corpi isomorfi presi in esame, alla maggiore velocità di cristallizzazione caratteristica dei composti contenenti doppi legami corrisponde il maggior calore di fusione. Si può anche notare che i corpi non saturi fondono in generale a temperatura più alta dei corrispondenti saturi, ciò che denoterebbe la maggiore stabilità dei relativi cristalli. Per ciò che riguarda i calori di fusione, non si possono confrontare i valori inerenti a serie diverse di composti; così l'etere succinico, benchè composto saturo, ha un calore di fusione superiore al benzolo: ciò potrebbe significare che il calore di fusione è la risultante di varie tonalità termiche e non della sola affinità inerente all'unione delle molecole nel cristallo, nello stesso modo come il calore di soluzione è la somma algebrica dei varii calori di ionizzazione, idratazione ecc.

	Formula	P. f.	Cal. fus.	Velocità
Tolano	$C_6H_5 . C \equiv C . C_6H_5$	60°	28,68	330
Stilbene	$C_6H_5 . CH \equiv C_6H_5$	124°	40,00	6000
Etere metilico dell' ac. fenilpropiosilico .	$C_6H_5 . C \equiv C . COO\,CH_3$	18°	22,87	25
Etere metilico dell' ac. cinnamico . . .	$C_6H_5 . CH = CH . COO\,CH_3$	33°	26,16	60

Si noti che per questi corpi a legami tripli la velocità di cristallizzazione è inferiore a quella dei corrispondenti isomorfi a legami doppî e si avvicina a quella dei corpi, pure corrispondenti, a legami semplici (si confrontino i dati relativi al tolano con quelli del dibenzile). La corrispondenza coi calori di fusione è però mantenuta, e, alle minori velocità di cristallizzazione dei composti a tripli legami, corrispondono minori calori di fusione. I punti di fusione dei corpi a legami tripli sono pure inferiori a quelli dei corpi a legami doppii.

Per interpretare questo comportamento, si può dare, a mio parere, una duplice spiegazione.

I. Che le molecole dei composti a tripli legami abbiano nello stato cristallino la medesima forma delle corrispondenti a legami doppî e semplici è dimostrato dall'isomorfismo cristallino trovato da Boeris [1] fra tolano, stilbene e dibenzile e dalla formazione di soluzioni solide dimostrata da Bruni [2].

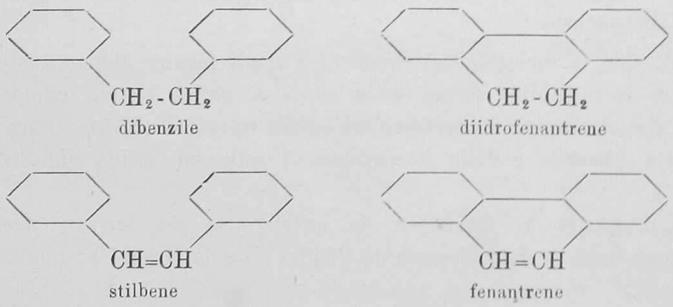
La necessità di ammettere in questo caso pei derivati acetilenici forme fumariche è stata discussa da Pfeiffer [3] e da Bruni [4]; questi autori

[1] Questi Rendiconti, 1900, I, 382.
[2] Ibid., 1899, I, 462; 1902, II, 194.
[3] Zeitscrift für physikal. Chemie, XLVIII, 40.
[4] Questi Rendiconti, 1904, I, 626.

ritengono che ciò non sia facilmente conciliabile con le formule stereochimiche di van't Hoff e ammettono la rottura dei tripli legami e l'esistenza di valenze non soddisfatte.

Come argomento chimico viene portato il fatto che da derivati acetilenici si ottengono spesso in prevalenza derivati fumarici; comunque sia, mi sembra che, se l'isomorfismo su ricordato ci costringe ad ammettere che tutte le molecole a tripli legami siano a forma *anti* nello stato cristallino, ciò non sia affatto dimostrato per lo stato liquido: la possibilità di ottenere con processi di addizione forme maleiche e fumariche, sia pure in proporzioni diverse, autorizza piuttosto a credere che allo stato liquido sarebbero in equilibrio molecole dell'una forma e dell'altra. Ciò che si dice pei tripli legami, vale anche per quelli semplici, nei quali la trasposizione apparisce molto più facile.

La conseguenza di tutto questo, dal punto di vista della velocità di cristallizzazione, è ovvia: le molecole a legami doppî, nel cristallizzare, non hanno bisogno di cambiar forma, perchè allo stato liquido son tutte fumariche (oppure, se del caso, tutte maleiche) e però, con l'aiuto delle valenze latenti, cristallizzano con grande rapidità; al contrario, quelle a legami semplici e tripli debbono, in parte almeno, subire una preventiva trasposizione, ciò che è cagione di ritardo. Alla stessa conclusione si arriva se si considerano i liquidi relativi come soluzioni della forma maleica nella fumarica, perchè è noto che i corpi sciolti ritardano la cristallizzazione. L'influenza della configurazione molecolare mi pare bene illustrata dal seguente esempio: il dibenzile, come si rileva dai dati sopra riportati, ha una velocità di cristallizzazione di 580 mm. al minuto; il diidrofenantrene, dal quale il primo non differisce se non per la chiusura di un terzo anello, ha la velocità di 1200; ora, nel primo è possibile l'equilibrio allo stato liquido fra la forma maleica e la fumarica, mentre ciò non è nel secondo.



Nè si saprebbe a quale altra ragione attribuire tale differenza nella velocità di cristallizzazione, ove si rifletta che la chiusura del nucleo dovrebbe al contrario provocarne una diminuzione, come accade pel caso per-

fettamente parallelo dello stilbene e del fenantrene, che hanno rispettivamente le velocità di 6000 e di 1600.

II. La seconda spiegazione consisterebbe nell'ammettere che le valenze latenti dei legami tripli non entrino in azione nella formazione dei cristalli.

Dai calcoli termochimici di Thomsen [1] si rileva che il valore del legame semplice fra due atomi di carbonio (nei primi termini della serie delle paraffine) è di 14,71 cal., quello del legame doppio nelle corrispondenti olefine è di 13.27, e quello del legame triplo nell'acetilene, allilene, dipropargile è molto vicino a zero. Se nel processo di cristallizzazione dovessero entrare in giuoco le valenze latenti dei legami tripli, si dovrebbe pertanto avere un forte sviluppo di calore, ciò che sarebbe contraddetto dai valori bassi ottenuti pei calori di fusione. Non mancano accenni ad un comportamento chimico anormale dei composti a tripli legami: così l'acetilene purissimo non si combina che lentamente col cloro alla luce del sole [2], mentre è ben noto che l'etilene vi si combina assai bene alla luce diffusa. Molinari [3] ha poi sostenuto che l'ozono non attacca i legami tripli; e, sebbene Harries [4] abbia poi trovato che anche in questo caso si formano ozonidi, dalla polemica che ha avuto luogo fra questi autori risulta che, con aria ozonizzata a tenore non troppo elevato, i legami tripli non vengono intaccati, mentre, a parità di concentrazione, ciò avviene in modo completo coi legami doppî.

Non si può per ora dire se l'una o l'altra spiegazione sia da preferire, o se l'una escluda l'altra, o se finalmente entrambe concorrano in realtà a dar ragione dei fatti osservati. Certamente non si poteva pensare, come ho detto fin dall'inizio dei miei lavori sopra questo argomento, che la velocità di cristallizzazione fosse soltanto una funzione dell'affinità chimica; ma intanto, nei casi in cui non vi può essere dubbio sulla univocità della struttura molecolare allo stato liquido, come nei composti ciclici qui considerati, l'azione delle valenze latenti come acceleratrici del processo di cristallizzazione risulta evidente. In tutti i casi poi, alle maggiori velocità di cristallizzazione corrispondono, come espressione della tonalità termica complessiva del processo, i maggiori calori di fusione, e viceversa.

Debbo qui ringraziare il capitano dott. Antonio Laudati, che mi ha validamente coadiuvato nella esecuzione delle misure, di cui sono qui riportati i risultati.

(1) Thermochemische Untersuchungen (1906), 310.
(2) Römer, Liebigs Annalen, *233*, 133.
(3) Berichte, *40*, 4154; *41*, 585.
(4) Berichte, *40*, 4905; *41*, 1227.