ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

Chimica-fisica. — *Comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli.* Nota del dott. A. Ghira, presentata dal Corrispondente Nasini [1].

« In questa Nota viene esaminato il comportamento crioscopico in soluzione acquosa e benzolica di alcuni acetati di basi deboli. Mi era proposto di studiare le soluzioni di questi acetati in diversi solventi non solo riguardo alle leggi del Raoult, ma anche in relazione ad altre proprietà fisiche e principalmente alla conducibilità elettrica; mio scopo era di indagare se realmente per alcune basi deboli non ossigenate la basicità, la facilità maggiore di unirsi cogli acidi si manifesta solo o si manifesta in grado più eminente in presenza d'acqua, come è stato supposto dal Nasini e dal Pezzolato in un loro recente lavoro [2]. La comparsa di un lavoro del Konovaloff [3] in cui egli esamina la conducibilità elettrica di miscugli di basi deboli con acido acetico mi spinge a far noti i risultati da me ottenuti sin qui.

« Acetati di basi deboli dal punto di vista crioscopico non ne sono stati studiati molti: il Raoult esaminò, oltre quelli di soda e di potassa, anche l'acetato di ammoniaca in soluzione acquosa che gli dette presso a poco gli stessi numeri [4]: esaminò poi gli acetati di ammoniaca, anilina, chinina, stricnina, brucina, codeina, morfina, potassa in acido acetico, i quali gli dettero valori normali [5]: ma ciò non implica niente sull'esistenza reale di questi acetati nell'acido acetico, giacchè i valori finali sono presso a poco lo stesso, sia che la base (eccettuata la potassa) si unisca, oppure che non si unisca coll'acido che fa da solvente; il von Klobukoff [6] esaminò poi l'acetato di morfina $C_{17}H_{19}NO_3 . C_2H_4O_2 + 3H_2O$ nell'acqua, dove ebbe i seguenti abbassamenti molecolari; 42.29 per la concentrazione 0.5182; 38.70 per la concentrazione 1.3424; 36.31 per la concentrazione 2.3126; e nell'acido acetico dove ottenne come abbassamenti molecolari i numeri 138.05 (concentrazione 0.1531) e 134.46 (concentrazione 0.3735); questi ultimi numeri se-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

(2) R. Nasini e A. Pezzolato, *Spostamento della nicotina dai suoi sali e azione dell'alcool sopra di essi.* Rend. Acc. Lincei, Classe di scienze ecc. Vol. I, p. 132, anno 1892.

(3) D. Konovaloff, *Sulla conducibilità elettrica delle soluzioni.* Giornale della Società chimica fisica russa, T. XXIV, pag. 440, anno 1892.

(4) Annales de Chimie et de Physique. 6.° T. II, pag. 115, anno 1884.

(5) F. M. Raoult, *Loi générale de congélation des dissolvants.* Annales de Chimie et de Physique. 6.° T. II, pag. 83, anno 1884.

(6) N. v. Klobukoff, *Ueber das kryoskopische Verhalten der Lösungen von Morphin verbindungen in Benzol, Eisessig und Wasser.* Zeitschrift für physikalische Chemie, T. III, pag. 476, anno 1889.

condo il von Klobukoff dimostrerebbero che le tre molecole d'acqua hanno abbandonato l'acetato, ma che esso non si è scisso; a me pare invece che dimostrino soltanto il primo fatto e inoltre che, presso a poco, la morfina ha un valore normale nell'acido acetico.

« Per gli acetati di basi deboli si ammette che la dissociazione nell'acqua sia prevalentemente una dissociazione idrolitica, cosicchè in soluzione si avrebbe acido acetico, base libera e acetato, e inoltre i prodotti della piccola dissociazione elettrolitica che ha luogo.

« Pel solito gli acetati li ho preparati unendo insieme in proporzioni equimolecolari acido acetico glaciale con la base convenientemente purificata: ho sempre adoperato basi liquide: questi miscugli li ho poi sciolti nell'acqua o nel benzolo. Qualche volta trattandosi di soluzioni acquose sono partito da una soluzione della base di concentrazione conosciuta, alla quale ho aggiunto la quantità necessaria di acido acetico titolato: gli acetati solidi furono cristallizzati più volte e spremuti: tra questi esaminai quelli di diisoamilamina e di diisobutilamina: esaminai anche l'acetanilide per confrontarla con l'acetato di anilina.

« Per le esperienze crioscopiche feci uso dell'apparecchio e del termometro del Beckmann.

Acetato d'anilina $C_6H_7N.C_2H_4O_2=153$.

Concentrazione	Abbassameato termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare
18.1227	5.015	0.2767	42.33
17.5417	4.935	0.2813	43.04
14.1353	4.325	0.3059	46.80
8.6404	3.135	0.3628	55.51
7.2690	2.745	0.3776	57.77
3.0781	1.295	0.4207	64.37
1.7346	0.775	0.4467	68.34
1.0902	0.54	0.4953	75.78
0.5184	0.29	0.5594	85.59
0.3446	0.20	0.5803	88.79
	Soluzioni acquose		
1.0850	0.28	0.2580	39.47
0.6463	0.17	0.2630	40.24
0.3211	0.12	0.3737	47.18

Acetanilide $C_6H_5N.C_2H_3O=135$.

	Soluzioni acquose		
0.4044	0.06	0.1483	20.02
0.2652	0.05	0.1885	25.45

Acetato di piridina $C_5H_5N.C_2H_4O_2$=139.

Soluzioni benzoliche

1.1096	0.53	0.4820	66.99
0.5869	0.27	0.4600	63.94
0.3380	0.15	0.4437	61.67

Soluzioni acquose

1.0348	0.29	0.2824	38.95
0.6699	0.17	0.2537	35.26
0.3377	0.08	0.2368	32.91

Acetato di dietilanilina $C_5H_5N(C_2H_5)_2.C_2H_4O_2$=209.

Soluzioni benzoliche

2.4192	0.94	0.3885	81.20
1.4289	0.57	0.3989	83.37
0.8488	0.35	0.4123	86.17

Acetato di nicotina $C_{10}H_{14}N_2.C_2H_4O_2$=222.

Soluzioni benzoliche

2.8745	0.71	0.2469	54.81
1.4489	0.38	0.2622	58.21
0.9025	0.26	0.2880	63.94

Soluzioni acquose

2.4943	0.43	0.1723	38.25
1.2540	0.24	0.1913	42.47
0.7201	0.14	0.1944	43.16

Acetato di chinolina $C_9H_7N.C_2H_4O_2$=189.

Soluzioni benzoliche

1.0894	0.35	0.3212	60.71
0.6646	0.22	0.3310	66.56
0.3900	0.14	0.3589	67.83

Soluzioni acquose

1.0672	0.28	0.1874	35.42
0.7313	0.14	0.1914	36.17
0.4392	0.09	0.2049	38.73

Acetato di diisoamilammina $NH(C_5H_{11})_2.C_2H_4O_2$=217.

Soluzioni benzoliche

1.3190	0.16	0.1213	26.32
0.5055	0.07	0.1384	30.03
0.3201	0.05	0.1562	33.89

Soluzioni acquose

1.0707	0.21	0.1961	42.55
0.4889	0.09	0.1840	39.93
0.3102	0.05	0.1611	34.96

Acetato di diisobutilammina $NH(C_4H_9)_2.C_2H_4O_2$=189.

Soluzioni benzoliche

1.6926	0.36	0.2126	40.18
0.8104	0.19	0.2344	44.30
0.3720	0.09	0.2419	45.72

Soluzioni acquose

1.5301	0.31	0.2026	38.29
0.6992	0.14	0,1859	35.14
0.3004	0.05	0.1664	31.45

Acetato di propilammina $NH_2C_3H_7.C_2H_4O_2$=119.

Soluzioni acquose

2.6041	0.81	0.3110	37.01
1.2611	0.41	0.3251	38.69
0.8044	0.27	0.3356	39.94

Acetato di allilammina $NH_2C_3H_5.C_2H_4O_2$=117.

Soluzioni acquose

0.9699	0.33	0.3402	39.80
0.5233	0.19	0.3630	42.47

« Nell'acqua tutti gli acetati che ho esaminati si comportano presso a poco nello stesso modo, per quanto in realtà l'energia delle diverse basi sia assai diversa; sembrerebbe che essi fossero tutti allo stesso grado di dissociazione; se si trattasse di dissociazione idrolitica la scissione dovrebbe con-

siderarsi come completa, giacchè tanto l'acido acetico quanto le basi esaminate dànno valori normali. Nel benzolo invece si notano differenze assai più forti: la nicotina dà dei valori quasi normali, mentre l'acetato d'anilina in soluzione diluita si comporta esattamente come una mescolanza di anilina, che dà abbassamento normale, e di acido acetico, il quale, come è noto, dà un abbassamento circa metà del normale. Non credo si possa dare troppa importanza (per ciò che riguarda i valori numerici) alle anomalie che presentano le soluzioni benzoliche di acetato di diisoamilamina, giacchè gli abbassamenti termometrici ad esse relativi sono assai piccoli: nondimeno mi pare che realmente si debba dire che esso dà abbassamenti troppo piccoli, tanto più che anche l'acetato di diisobutilamina offre anch'esso valori assai piccoli ».

Chimica. — *Della disposizione de' pesi specifici de' corpi semplici nel sistema periodico degli elementi chimici.* Nota di Ugo Alvisi, presentata a nome del Corrispondente Nasini.

« In altra Nota, presentata all'Accademia pure in questa seduta [1], io riferiva i risultati cui era giunto comparando il periodo del Mendeleeff con quello di L. Meyer. Ora mi sono proposto di esaminare più specialmente quest'ultimo periodo, il quale, non avendo avuta storicamente alcuna importanza, poichè al Meyer mancò il concetto di periodicità che condusse il Mendeleeff a stabilire un vero sistema naturale, è stato sino ad ora poco studiato. D'altra parte sembrami che esso presenti un grande interesse perchè ne seguono l'andamento:

« 1.° Alcune proprietà fisiche de' corpi semplici, quali il peso specifico ed il volume atomico;

« 2.° Le combinazioni degli elementi con l'idrogeno o con i residui alchilici;

« 3.° Alcune combinazioni degli elementi con l'ossigeno o con il cloro ecc., ne' piccoli periodi e nelle serie pari de' grandi periodi. Per esempio:

1° piccolo periodo.					*2° piccolo periodo.*				
Li^2O			—		Na^2O				Cl^2O
	BeO			OCl^2		MgO			(SO) [2]
		B^2O^3		N^2O^3			Al^2O^3		P^2O^3
			CO^2					SiO^2	

[1] V. pag. 137.

[1] (SO) nell'acido idrosolforoso, come CO nel formico, qualora per l'acido idrosolforoso si ritenga l'antica formola H^2SO^2 e non la nuova di Bernthsen $H^2S^2O^4$, la quale del resto, come osserva il prof. Piccini (Trad. del Lehrbuch der An. Chem. di V. Richter), ha