

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

« Il fluoridrato di α -metilfenilidrazina cristallizza in lamelle bianche, di splendore madreperlaceo; è facilmente solubile nell'acqua e nell'alcole anche a temperatura ordinaria; è insolubile nell'etere, nella ligroina e nell'acido fluoridrico concentrato. All'aria ed alla luce col tempo si altera colorandosi in roseo. Riduce il solfato di rame, il nitrato di argento, ed i cloruri d'oro e di platino. Dalla potassa e dalla soda viene scomposto anche a freddo con svolgimento di ammoniacca ».

Chimica fisica. — *Sopra un notevole caso di accrescimento anomalo nel potere rifrangente delle basi feniliche* ⁽¹⁾. Nota di F. ZECCHINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« Di mano in mano che va accumulandosi il materiale sperimentale sul potere rifrangente dei composti organici e più si vede che questa proprietà è ben lungi dal potersi considerare come una proprietà additiva: anche in quei casi in cui ci sarebbe da aspettarsi che la regola della somma dovesse verificarsi con esattezza si notano invece delle anomalie profonde, anomalie che non possono prevedersi nè spiegarsi colle formule ordinarie di struttura. Specialmente poi s'incontra spesso quel fatto, messo in rilievo per la prima volta dal prof. Nasini, che allorquando si uniscono insieme direttamente dei gruppi dotati di forte potere rifrangente si ha una esaltazione più o meno grande nella rifrazione e nella dispersione.

« Un notevole caso di questa esaltazione nel potere rifrangente lo presentano la monofenilammina (anilina) e la di e la trifenilammina.

« La prima di queste sostanze è già stata studiata da diversi sperimentatori (Gladstone, Brühl) e quindi io mi sono limitato semplicemente a calcolare in base alle loro esperienze il potere rifrangente rispetto alla riga D: le altre due sostanze le ho studiate in soluzione benzolica rispetto alla luce del sodio adoperando un eccellente rifrattometro totale del Pulfrich costruito dal sig. Max Wolz in Bonn. Il benzolo da me adoperato aveva le seguenti costanti ottiche:

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,56931; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0,33413.$$

« *Difenilammina* $(C_6H_5)_2HN$. Fu purificata per cristallizzazioni ripetute: fondeva a 54° . Furono esaminate due soluzioni:

I — percentuale 16,948; $\mu_D = 1,53054$; $d^{11}_4 = 0,92222$;

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,57528; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,33523.$$

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

II — percentuale 16,678; $\mu_D = 1,52894$; $d_4^{11.3} = 0,91945$;

$$\frac{\mu_D - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0,57526; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0,33538.$$

« *Trifenilammina* (C_6H_5)₃N. Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino: fu purificata per cristallizzazioni ripetute: fondeva a 127°: furono esaminate due soluzioni:

I — percentuale 13,998; $\mu_D = 1,52467$; $d_4^{14.1} = 0,91257$;

$$\frac{\mu_D - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0,57493; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0,33564.$$

II — percentuale 9,901; $\mu_D = 1,52024$; $d_4^{10.5} = 0,90738$;

$$\frac{\mu_D - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0,57334; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0,33517.$$

« Nella seguente tabella sono riuniti i dati che ci interessano: per l'anilina ho presi i valori del Brühl: per la di e la trifenilammina i valori medi: del resto le differenze sono piccolissime:

	$\frac{\mu_D - 1}{d}$	$P \frac{\mu_D - 1}{D}$	Rifrazione atomica di N (Formula n)		$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$	$P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)D}$	Rifrazione atomica di N (Formula n ²)	
Anilina $C_6H_5 \cdot H_2N$	0.57389	53.37	6.90	7.46	0.32864	30.56	3.07	3.38
Difenilammina $(C_6H_5)_2HN$	0.60379	102.04	13.61	14.65	0.34094	57.62	5.81	6.41
Trifenilammina $(C_6H_5)_3N$.	0.60978	149.40	18.81	20.49	0.34474	84.46	8.32	9.22

« Il potere rifrangente dell'azoto è stato calcolato in due modi: o in base alle costanti atomiche degli elementi calcolate da me per la formula n⁽¹⁾, e dal Conrady per la formula n² (2): questi valori sono quelli della 1^a sottocolonna: oppure prendendo pel fenile il valore che si ottiene togliendo dal potere rifrangente molecolare del benzolo quello di un atomo d'idrogeno: per il benzolo mi riferii alle esperienze del Brühl.

« È evidente che il potere rifrangente dell'azoto nella difenilammina è circa il doppio e nella trifenilammina circa il triplo di quello che è nella monofenilammina; e ciò tanto per la formula n che per la formula n². L'accordo si può dire eccellente se si considera che la difenilammina e la trifenilammina sono state esaminate in soluzione. È credo, il primo esempio di

(1) F. Zecchini, *Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio*, Rend. R. Acc. dei Lincei.

(2) Zeitschrift für physikalische Chemie.

una legge di molteplicità nel potere rifrangente di un elemento. Nelle basi della serie grassa un tal fatto non si riscontra: infatti esaminando la mono, la di e la trietilammina, la mono, la di e la tripropilammina, studiate dal Gladstone, si deducono per l'azoto dei valori che possono ritenersi come uguali.

		$P \frac{\mu_A - 1}{d}$	Rifrazione atomica di N
Etilammina	$C_2H_5 \cdot H_2N$	24,47	5,37
Dietilammina	$(C_2H_5)_2HN$	39,36	5,06
Trietilammina	$(C_2H_5)_3N$	54,62	5,12
Propilammina	$C_3H_7 \cdot H_2N$	31,57	4,87
Dipropilammina	$(C_3H_7)_2HN$	54,80	5,30
Tripropilammina	$(C_3H_7)_3N$	77,91	5,61

« Il Gladstone esaminando l'anilina, la metil e la dimetilanilina aveva osservato che il potere rifrangente va un pò aumentando: ecco i numeri del Gladstone

		$P \frac{\mu_A - 1}{d}$	Differenza	Rifrazione atomica di N
Anilina	$C_6H_5 \cdot H_2N$	52,09		5,79
			8,36	
Monometilanilina	$C_6H_5CH_3HN$	60,45		6,85
			8,51	
Dimetilanilina	$C_6H_5(CH_3)_2N$	68,96		7,46

« Si vede che il valore per l'azoto va crescendo e crescendo va pure la differenza corrispondente a CH_2 che dovrebbe essere 7,6: questo fatto è analogo a quello scoperto da me solo che nel caso delle basi feniliche gli aumenti sono enormi e seguono abbastanza bene un andamento regolare di molteplicità.

« Se alla rifrazione molecolare della difenilammina aggiungiamo quella atomica dell'idrogeno e deduciamo poi dalla somma quella dell'anilina noi otteniamo pel gruppo fenile i valori 50,14 (formula n), 28,11 (formula n^2): ripetendo questo calcolo per la trifenil e la difenilammina noi otteniamo i valori 48,83 (formula n) e 27,89 (formula n^2): comparando in ugual modo la trifenilammina e l'anilina si hanno i valori 49,47 e 28,00: il valore del fenile che si deduce dal benzolo è 42,97 (formula n) e 25,08 (formula n^2), e quello che si calcola colle solite costanti è rispettivamente 43,54 e 25,38: appare evidente che l'introduzione del primo gruppo fenile nell'anilina porta con se un forte aumento nel potere rifrangente, mentre l'introduzione del secondo se porta pure un aumento rispetto al valore calcolato del fenile o a quello che esso ha nel benzolo, non porta invece aumento, ma piuttosto una piccola diminuzione, che può essere dovuta forse agli errori di esperienza, rispetto a quello che esso ha nella difenilammina.

« Io non attribuisco una grande importanza, sino a che non siensi scoperti nuovi fatti, all'avere l'azoto nelle tre basi rifrazioni atomiche multiple: bisognerebbe ammettere che soltanto l'azoto cambi di rifrazione e che invece il gruppo fenile resti inalterato, la qual cosa non è probabile. Può darsi che si tratti qui di una esaltazione nel potere rifrangente dovuta alla vicinanza dei gruppi fenilici: però vi è questo di notevole che l'accrescimento si ha sebbene i gruppi non sieno uniti fra di loro direttamente, ma uniti invece all'azoto: pel solito come è noto questi aumenti anomali si notano quando atomi o gruppi aventi forte potere rifrangente si uniscono direttamente fra loro; anche è da aggiungersi che se fosse causa esclusiva dell'aumento il condensarsi del fenile nella molecola, si avrebbe dovuto avere un aumento notevole per l'introduzione del terzo fenile. Ad ogni modo ho creduto opportuno di pubblicare i risultati delle mie esperienze adesso che questi casi di esaltazione nel potere rifrangente, di *cooperative action* come l'ha chiamata ultimamente l'Armstrong ⁽¹⁾, vengono discussi e studiati ⁽²⁾ ».

Chimica. — *Sopra un isomero della Santonina ed un nuovo isomero dell'acido santonos* ⁽³⁾. Nota di AMERICO ANDREOCCHI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Le ultime ricerche sopra il nuovo isomero della Santonina, ottenuto da questa per l'azione dell'acido cloridrico, e già da me descritta in un Nota preliminare ⁽⁴⁾ mi hanno condotto a dei risultati che per la via più diretta confermano quella formola di struttura che il prof. Cannizzaro ha attribuito alla Santonina fondandosi su vari studi fatti in questo Istituto Chimico ⁽⁵⁾.

(1) Proceedings of the chem. Society, 2 marzo 1893.

(2) Debbo aggiungere che il Brühl studiò, a metildifenilammina per la quale trovò un forte potere rifrangente (Liebig's Annalen CCXXXV, pag. 7) e che il Gladstone studiò pure la stessa sostanza e la confrontò con la benzilanilina, la quale ha un potere rifrangente un po' minore (Journ. Chem. Society LIX, pag. 298).

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(4) *Sopra un isomero della Santonina*, Rendiconti R. Acc. Lincei, 2^o sem., 1893, pag. 328.

(5) S. Cannizzaro e Carnelutti, *Su due acidi isomeri Santonoso ed Isosantonoso*, Gazz. Chim. it., vol. XII, pag. 393. — S. Cannizzaro, *Sui prodotti di scomposizione dell'acido Santonoso*, Gazz. Chim. ital., vol. XIII, pag. 385. — P. Gucci, *Ricerche sulla Santoninossima e suoi derivati*, Gazz. Chim. ital., vol. XIX, p. 367. — G. Grassi Cristaldi, *Sul Santonin-fenilidrazone, Iposantonina ed Isoiposantonina*, Gazz. Chim. ital., vol. XIX, pag. 382. — P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, *Sopra alcuni derivati della Santonina*, Gazz. Chim. ital., vol. XXII, p. 1^a, pag. 1. — S. Cannizzaro e P. Gucci, *Sopra alcuni derivati dell'acido Fotosantonico*. Questi Rendiconti 1892, 2^o sem., pag. 149. — G. Grassi-Cristaldi, *Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina, Santonone ed Isosantonone*, Gazz. Chim. ital., XXII, parte 2^a, p. 123.