

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« Per il cloridrato e bromidrato di coniina, dest. ogiri anch'essi, è notevole il fatto che in soluzioni negli stessi solventi hanno identico potere rotatorio specifico, fatto questo che potrebbe credersi in correlazione colla teoria della dissociazione elettrolitica e che viene presentato dai cloridrati e bromidrati anche di altre basi; non posso però fare a meno di notare che la coincidenza si ha anche per le soluzioni nell'alcool assoluto dove non sappiamo sino a qual punto possa parlarsi di dissociazione elettrolitica.

« Per le soluzioni acquose del resto gli angoli di deviazione sono tanto piccoli, che se non si sapesse che si tratta di composti derivanti da una base attiva, dovremmo forse dire che è dubbio se sieno dotati di potere rotatorio ».

Chimica Fisica. — *Ancora sul comportamento crioscopico degli acetati di basi deboli* ⁽¹⁾. Nota del dott. A. GHIRA, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« In una mia Nota pubblicata sul principio di questo anno ⁽²⁾ studiai il comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli e trovai che, in generale, nel benzolo per soluzioni sufficientemente diluite si avevano degli abbassamenti molecolari che eccedevano di assai quello teorico: alcuni come gli acetati di anilina e di dietilammina si comportavano addirittura come una mescolanza della base, che dà valore normale o quasi, e di acido acetico che, secondo quanto è noto per i lavori di Paternò e di altri, dà un abbassamento metà del normale. Trovai però tre acetati che si comportavano un po' differentemente; quello di nicotina che dà un valore normale, quello di diisoamilammina che dà un valore presso a poco metà del normale, e quello di diisobutilammina che dà pure valori più piccoli, sebbene di poco, di quello teorico. Al comportamento di questi due ultimi acetati non detti molta importanza, giacchè non potei farne che soluzioni molto diluite ed ebbi quindi troppo piccoli abbassamenti termometrici: solo notai che ambedue questi acetati erano cristallizzati, mentre gli altri erano liquidi.

« Ora ho trovato che il comportamento della diisoamilammina e della diisobutilammina lo offrono, e in grado più eminente, altri acetati; così quelli di dietilammina, di trietilammina, di piperidina, di coniina. Da principio avendo esaminato quelli di piperidina e di dietilammina, e avendoli trovati anormali, visto che ambedue erano cristallizzati come quelli già studiati di diisoamilammina e di diisobutilammina, pensai che il fatto di dare abbassamenti molecolari eccezionalmente piccoli dovesse stare in rapporto con questa

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

(2) A. Ghira, *Comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli*. Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche ecc., vol. II, 1° semestre, pag. 187, anno 1893.

facoltà di cristallizzare, la quale, bene inteso, è alla sua volta in relazione coll'energia delle basi; più generalmente ancora supposi che tale anomalia la presentassero le basi imidiche, che sono più energiche. Ma lo studio dell'acetato di trietilammina, che non riuscì in nessun modo a far cristallizzare, mi persuase che nessuna delle due ipotesi è giusta. Inoltre aggiungo che, per le esperienze fatte, debbo escludere trattarsi di soluzioni solide.

* Gli acetati furono preparati nel solito modo, cioè facendo reagire in proporzioni equimolecolari l'acido acetico sopra la base liquida; spremendo poi il composto, se era cristallizzato, e facendolo ricristallizzare se era necessario.

* Le esperienze furono eseguite nel solito modo adoperando l'apparecchio di Beckmann.

* Riporto qui anche alcune esperienze eseguite in questo Laboratorio dal dott. F. Zecchini sull'acetato di coniina (¹).

Sostanza	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare
Acetato di trietilammina	2,925	0,63	0,2154	34,67
(C ₂ H ₅) ₃ N · C ₂ H ₄ O ₂	3,531	0,77	0,2168	34,91
Acetato di dietilammina	3,047	0,47	0,1543	20,54
(C ₂ H ₅) ₂ HN · C ₂ H ₄ O ₂	6,047	0,88	0,1455	19,35
	0,8039	0,11	0,1368	19,83
Acetato di piperidina	1,484	0,18	0,1212	17,57
C ₅ H ₁₁ N · C ₂ H ₄ O ₂	2,433	0,13	0,0534	7,75
Acetato di coniina	2,441	0,32	0,1311	24,51
C ₈ H ₁₇ N · C ₂ H ₄ O ₂	4,883	0,64	0,1311	24,51

* Per l'acetato di piperidina feci anche esperienza in soluzione acquosa e trovai i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare
0,7344	0,12	0,1633	23,67
1,335	0,21	0,1573	22,80
1,4311	0,36	0,1480	21,46

* I valori che si ottengono per questi acetati sono estremamente piccoli: essi comportansi in modo del tutto anormale nel benzolo. Sembra quasi che l'aggiunta della base non facesse cambiare il punto di congelamento della soluzione benzolica di acido acetico, il quale come è noto e come già fu detto, ha un abbassamento molecolare metà del normale: e sin qui sino ad un certo punto non vi sarebbe nulla di strano; sono basi abbastanza forti e quindi avviene l'unione integrale della base con l'acido e non vi è

(¹) F. Zecchini, *Sul potere rotatorio della coniina e dei suoi sali*. Vedi questo Rendiconto, pag. 168.

ragione che il punto di congelamento cambi: ciò che vi è di strano però è che la base alla sua volta si comporta in modo normale o quasi nel benzolo, e sarà assai interessante di cercare per quali ragioni in questi casi è l'acido e non la base che determina il comportamento crioscopico del sale. Le basi da me studiate nella mia prima Nota erano tutte molto deboli, eccettuate la diisobutilammina e la diisoamilammina: si avevano quindi dei valori assai elevati per gli acetati, e che per quello di anilina e di dietilanilina raggiungevano la somma dell'abbassamento spettante all'acido e di quello spettante alla base: il numero ottenuto per l'acetato di nicotina, che allora considerai come normale, sarebbe invece anormale anch'esso, e mostrerebbe che il composto è dissociato parzialmente nel benzolo.

« Del tutto anormale mi sembra il comportamento dell'acetato di piperidina nell'acqua; si ha per esso un valore normale, mentre non lo si ha mai nè per acetati di basi molto più forti (soda, potassa), nè per quelli di basi molto più deboli (anilina, piridina, nicotina), nè finalmente per quelli che offrono nel benzolo comportamento analogo (diisoamilammina). Mi sembrerebbe quasi che non ci sarebbe altro modo di spiegare il fatto che ricorrendo alla ipotesi che la piperidina formi con l'acido acetico a bassa temperatura un composto speciale, del genere delle anilidi. In conferma di questa supposizione c'è il fatto che l'acetato di piperidina nel benzolo dà un notevole intorbidamento prima che il congelamento incominci e spesso i movimenti della colonna termometrica non sono molto regolari: ciò rende assai difficili e poco sicure le esperienze. Quando il liquido poi ritorna alla temperatura ordinaria l'intorbidamento sparisce.

« Mi sembra non esservi dubbio, per quanto gli studi sulle basi non sieno ancora molto completi, che il comportamento crioscopico degli acetati nel benzolo sta in stretto rapporto colla energia delle basi ed è a ritenersi che si potrà avere in esso un buon criterio per giudicarne: è perciò che mi propongo di studiare sistematicamente questo argomento ».

Chimica. — *Sopra un'altro nuovo isomero della Santonina e sopra un'altro nuovo isomero dell'acido Santonoso* (¹). Nota di AMERICO ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Azione dell'idrato potassico sulla Desmotropo-santonina.

Iso-desmotropo-santonina.

« La Desmotropo-santonina fusa col doppio peso di potassa caustica al di là di 300° subisce una scomposizione assai profonda; infatti la massa fusa disciolta nell'acqua dà un tenue precipitato coll'anidride carbonica, mentre

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio del R. Istituto chimico di Roma.