

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

Fisica. — *Studio della proprietà elastica dei corpi fondato sull'uso contemporaneo dei metodi statico e dinamico.* Nota del dott. M. CANTONE, presentata dal Socio BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra alcune nuove eccezioni alla legge del congelamento* (1). Nota di FELICE GARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

* Pubblico in questa Nota i risultati di alcune determinazioni crioscopiche, che costituiscono un nuovo contributo sperimentale portato alla ricerca delle relazioni esistenti fra la costituzione chimica dei corpi e la loro capacità a formare soluzioni solide. Il tempo limitatissimo e le difficoltà incontrate nella preparazione del necessario materiale sperimentale, non mi hanno permesso di dare, come avrei voluto, una maggiore estensione alle mie ricerche. Le poche esperienze, che formano l'argomento di questa Nota hanno tuttavia un certo interesse, perchè servono di conferma alle vedute e previsioni già formulate in un lavoro precedente (2).

* In questo ho dimostrato che gli acidi carbopirrolico e tiofencarbonico nonchè gli acetilpirroli e l'acetotienone, disciolti rispettivamente nell'acido benzoico e nell'acetofenone presentavano lo stesso caratteristico comportamento crioscopico anormale osservato per le soluzioni benzoliche di pirrolo e di tiofene.

* Ciò indusse a formulare, come probabile, la seguente tesi: *il comportamento crioscopico anormale che si osserva fra due corpi ciclici capaci di formare tra di loro soluzioni solide, continua a sussistere per quei derivati di essi, che rispettivamente si corrispondono* (3).

* Paternò e Montemartini con un loro recente lavoro (4) avendo acquistato alla crioscopia un nuovo ed assai utile solvente, il paraxilene, mi hanno dato occasione di verificare, se la legge sovraenunciata trovava una nuova con-

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

(2) Gazz. chim. ital. 1894, parte II^a, pag. 229.

(3) Credo necessario far notare a proposito di questa e di altre simili regole, che esse non possono nè devono essere intese come leggi generali, ma semplicemente quale espressione riassuntiva dei fatti finora osservati. La facoltà di due sostanze di formare delle soluzioni solide, che sembra determinare il comportamento crioscopico anormale da me in tali casi osservato, è evidentemente una proprietà costitutiva che dipende probabilmente nello stesso modo dalla costituzione chimica dei corpi organici, come le relazioni di isomorfismo e di morfotropia. Perciò è da prevedersi che ci saranno molte eccezioni a tali regole, come già io stesso ho potuto in alcuni casi constatare.

(4) Gazz. chimica ital. 1894, parte II^a, pag. 197.

ferma relativamente agli omologhi corrispondenti del benzolo, del pirrolo e del tiofene. Già questi autori hanno trovato, che il pirrolo ed il tiofene sciolti nel paraxilene danno abbassamenti del punto di congelamento normali, ed essi pure notano che tale fatto è pienamente in accordo con le norme dedotte dalle esperienze mie e di altri.

« Nel medesimo solvente era invece da aspettarsi secondo la regola sumentovata, un comportamento crioscopico anormale per l'*αα*-dimetilpirrolo e l'*αα*-dimetiltiofene. Ho preparato sinteticamente questi corpi partendo dall'acetilacetone e seguendo in tutto le prescrizioni date da Paal (1).

« Il paraxilene della fabbrica Kahlbaum venne distillato dapprima frazionatamente sul sodio metallico e poscia sottoposto ad una cristallizzazione frazionata. Il prodotto così purificato fondeva a 13°,67.

« Per controllarne ulteriormente la purezza ho eseguite alcune determinazioni crioscopiche sciogliendovi qualcuna delle sostanze già studiate da Paternò e Montemartini. Ho scelto fra esse la naftalina, il pirrolo e la piperidina; e queste due ultime anche nell'intento di confermare con nuove misure il loro comportamento normale e porlo di confronto con quello presentato invece dal dimetilpirrolo e dal dimetiltiofene.

« Per calcolare i pesi molecolari ho adottato come costante del paraxilene il numero 43 proposto dal prof. Paternò, ed il quale assai bene si accorda con la teoria.

concentrazione	abbassamento termometrico	peso molecolare
<i>Naftalina</i> , C ₁₀ H ₈ = 128		
1,8750	0°,68	117
2,551	0,91	120
<i>Pirrolo</i> , C ₄ H ₅ N = 67		
0,9208	0,590	67,1
1,6246	0,995	70,2
2,775	1,630	73,2
4,601	2,500	79,1
6,957	3,460	86,0
<i>Piperidina</i> C ₅ H ₁₁ N = 85		
0,5192	0,255	87,5
1,5306	0,750	87,8
2,5933	1,265	88,1
4,3046	2,070	89,4
0,5633	0,285	88
1,3216	0,650	87

(1) Berichte, XVIII, 2254.

αα-Dimetilpirrolo, C₈H₉N = 95

0,7515	0,30	107,7
1,5418	0,65	102,0
2,4470	1,01	104,1
3,3072	1,18	120,5
6,2004	2,20	121,1 (1).

αα-Dimetiltiofene, C₈H₇S = 112

0,6296	0,21	129
1,3882	0,48	124
2,4943	0,85	126,2
3,3605	1,13	128
6,0498	1,99	131
8,2609	2,69	132

- Questi risultati confermano in modo soddisfacente la previsione fatta. È ben vero, che l'anomalia del dimetilpirrolo ed anche se si vuole, quella del dimetiltiofene sono poco spiccate. Ma d'altra parte, l'andamento caratteristico del fenomeno alle diverse concentrazioni, quasi sempre osservato in casi simili, non lascia dubbio sulla causa che produce questo comportamento crioscopico anormale.

- L'anomalia risalta maggiormente se si confrontano i pesi molecolari del dimetilpirrolo con quelli forniti dal pirrolo sciolto nello stesso idrocarburo.

- Una ulteriore conferma della regola summentovata l'ho realizzata determinando il punto di congelamento delle soluzioni di *αα-ditienile* in difenile. Nella precedente memoria pubblicata con Montanari avevo già detto, che mentre il comportamento crioscopico perfettamente normale dei due ditienili in soluzione benzolica rilevato da Auwers era naturalissimo, prevedevo invece che essi avrebbero fornito abbassamenti più piccoli dei teorici se disciolti nel difenile. Ora lo stesso Auwers in un successivo lavoro (2) prendendo nota delle mie previsioni, esprimeva il desiderio di vederle confermate con l'esperienza.

- Io ho scelto per le mie esperienze l'*αα-ditienile*, come più facilmente accessibile, preparandolo dal tiofene per trattamento con acido solforico alquanto fumante, secondo le prescrizioni di Töhl (3).

- Questo composto, purificato per cristallizzazione dall'alcool acquoso: fondeva a 33°.

(1) Essendomi mancato il materiale non ho potuto, come sarebbe stato mio desiderio ripetere queste due ultime determinazioni.

(2) Zeitschr. für phys. Chemie, XV, pag. 55.

(3) Berichte, XXVII, 665.

« Disciolto in difenile fornì i seguenti numeri:

αα-Ditienile in difenile

concentrazione	abbassamento termometrico	peso molecolare (costante = 80)
0,928	0°,42	176,7
2,214	1,00	177,1
4,010	1,76	182,0

« Peso molecolare calcolato per $C_8H_6S_2 = 166$.

« L'anomalia benchè lieve anche in questo caso, non può esser dubbia; e risalta maggiormente se si confrontano i sovra notati numeri con quelli ottenuti da Auwers (1) per l'*αα-ditienile* in soluzione benzolica:

concentrazione	peso molecolare
1,38	164
3,025	161
5,64	163
6,835	165
8,15	166

« Si può dire ora, con quasi certezza, non solo che il *ββ-ditienile* sciolto in difenile sarà esso pure anormale, ma altresì, che l'anomalia sarà molto più spiccata attesochè questo composto fonde a temperatura molto più elevata dell'isomero.

« Da alcune esperienze rese note nel precedente lavoro già citato, parrebbe che tanto l'isomeria di struttura, quanto quella geometrica non entrino per nulla ad influire sulla capacità delle sostanze di sciogliersi allo stato solido o di formare mescolanze isomorfe.

« Di fatto l'apiolo è con l'isapiolo identico per funzione chimica e per costituzione: la sola differenza fra queste due sostanze sta nel diverso posto occupato dal doppio legame nel gruppo C_3H_5 ": eppure i pesi molecolari forniti dall'apiolo sciolto nell'isapiolo coincidono quasi con i teorici. Parimenti le soluzioni di acido isocrotonico nell'acido crotonico seguono esattamente la legge generale del congelamento.

« Lo stesso fatto si ripete per le soluzioni di pirocatechina e di idrochinone in resorcina.

« La resorcina, scelta come solvente, fu purificata accuratamente prima distillandola, poi cristallizzandola dall'alcool. Fondeva a $110^{\circ},1$. Di essa il dott. Montanari determinò l'abbassamento molecolare costante, sciogliendovi delle sostanze a comportamento crioscopico presumibilmente normale:

(1) Berichte XXVI, 1746.

Solvente: *Resorcina*.

Benzammide, $C_7H_7N = 105$.

concentrazione	abbassamento termometrico	abbassamento molecolare
0,8571	0°,464	65,5

Timolo, $C_{10}H_{14}O = 150$.

1,2307	0,535	65,2
2,3538	0,94	59,9
4,5529	1,75	57,6

Apiolo, $C_{12}H_{14}O_4 = 222$.

1,1478	0,34	65,7
2,0044	0,60	66,4
3,9300	1,15	64,9

Fenilcumalina, $C_{11}H_8O_2 = 172$.

1,2164	0°,455	64,3
2,7656	1,055	65,6

• Da queste misure la depressione molecolare costante della resorcina risulta presso a poco uguale a 65. Ora allo stesso numero all'incirca si giunge impiegando come sostanze disciolte la pirocatechina e l'idrochinone.

Pirocatechina, $C_6H_6O_2 = 110$.

• Fu purificata accuratamente cristallizzandola dal benzolo. Fondeva a 104-105°.

1,1543	0°,70	66,7
2,3213	1,375	65,1

Idrochinone, $C_6H_6O_2 = 110$.

• Lo si purificò cristallizzandolo dall'acqua. Fondeva a 170°. Le sue soluzioni in resorcina col riscaldamento imbruniscono rapidamente. A questa parziale decomposizione sono forse da attribuirsi i valori, alquanto elevati, delle depressioni molecolari, che ho ottenuti:

concentrazione	abbassamento termometrico	abbassamento molecolare
1,176	0°,745	69,6
2,3457	1,48	69,4

• È senza dubbio notevole e fors'anche strano, che la pirocatechina la quale è anormale in fenolo, fornisca abbassamenti molecolari quasi teorici

se viene disciolta in resorcina. Questo fatto prova la difficoltà di enunciare relativamente a questo fenomeno delle leggi generali: ma in pari tempo dimostra nuovamente che la funzione chimica non influisce sul manifestarsi o meno di quelle speciali anomalie la causa delle quali va ricercata unicamente nella formazione di soluzioni solide ».

Botanica. — *Terzo pugillo di alghe tripolitane*. Nota di G. B.

DE TONI, presentata a nome del Corrispondente ARCANGELI.

« Colla presente Nota completo lo studio dei materiali tripolitani esistenti nel mio Erbario, non senza far cenno, come nei due precedenti pugilli (1), delle pubblicazioni riguardanti la ficologia mediterranea, apparse dopo la seconda mia Nota (1892) pubblicata quasi in pari tempo alla Memoria dell'egregio mio amico prof. A. Piccone, illustrante gli esemplari raccolti a Derna e Bengasi da G. Haimann e comunicatigli da R. Pirotta.

« Quale appendice alla sua Phycologia Mediterranea il prof. Ardissonne (2) pubblicò alcune notizie tendenti a raccogliere nuovi dati per la conoscenza della flora marina del Mediterraneo desunti, oltrechè da determinazioni proprie, dai lavori di Bornet (3), Debray (4), Gomont (5), J. Agardh (6) e da quelli già altrove da me (7) citati di Vinassa e Rodriguez. Ai lavori ora menzionati devonsi aggiungere le contribuzioni di Moebius (8) per l'isola di Malta, di Deckenbach (9) per il Mar Nero, di Schmitz (10) per le *Schizymenia* del

(1) Cfr. le due precedenti Note nei Rendiconti della Reale Accad. dei Lincei ser. 4^a, vol. IV, fasc. 5 (1888), p. 240-250, e ser. 5^a, vol. I, fasc. 4 (1892), p. 140-147.

(2) F. Ardissonne, *Note alla Phycologia Mediterranea*. Rendic. del R. Istituto Lombardo ser. 2^a, vol. XXVI, fasc. XVII. Milano 1893.

(3) E. Bornet, *Les Algues de P. K. A. Schousboe récoltées au Maroc et dans la Méditerranée*. Mém. Soc. des sc. nat. et mathém. de Cherbourg tom. XXVIII, p. 165-376, pl. I-III. Paris 1892.

(4) F. Debray, *Liste des Algues marines et d'eau douce récoltées jusqu'à ce jour en Algérie*. Bull. scient. de la Fr. et de la Belg. tom. XXV. Paris 1893.

(5) M. Gomont, *Monographie des Oscillariées*. Ann. des sc. nat., Botan., 7^{me} sér., tom. XV-XVI. Paris 1893.

(6) J. Agardh, *Analecta algologica*. Lunds Univ. Arsskr. T. XXVIII. Lundæ 1892.

(7) G. B. de Toni in Rendic. R. Accad. Linc. ser. 5^a, vol. I, fasc. 4 (1892), p. 140-141.

(8) M. Moebius, *Enumeratio algarum ad insulam Maltam collectarum*. Notarisia VII, 1892, p. 1436.

(9) C. Deckenbach, *Ueber die Algen der Bucht von Balaclawa*. Sitz. der Botan. Sect. der Naturf. Gesellsch. zu St. Petersburg vom 18 März 1892.

(10) F. Schmitz, *Kleinere Beiträge zur Kenntniss der Floridcen*. La Nuova Notarisia (red. G. B. de Toni) ser. 5^a, aprile 1894, p. 608-635.