

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

da lui fatte con un filo di ferro, mostra che la elongazione θ relativa al tempo t è data mediante la relazione empirica $\theta^n (t + t_0) = h$, dove θ_0 e h sono costanti. Egli trova che a questo risultato si può giungere teoricamente supponendo, secondo il concetto del Maxwell, che al crescere della torsione un numero di gruppi molecolari sempre maggiore si spezza, ed ammettendo che per tal fatto si abbia una diminuzione di energia potenziale proporzionale ad una potenza dell'angolo di torsione.

« Se la legge empirica rilevata dal Sig. Puddie fosse applicabile a tutti i corpi, si potrebbe nella espressione generale che si dà per ω nel caso del moto oscillatorio, sostituire al fattore di smorzamento $\omega_1 e^{\frac{ct}{2}}$, dove compare la quantità β che non è mai costante, l'altro della forma $\frac{\omega_1}{(1 + ct)^\sigma}$, salvo a trovare in base alla equazione differenziale cui esso deve soddisfare le relazioni che legano le costanti c e σ agli elementi del fenomeno. Però la verifica da me tentata della formula del Sig. Puddie per lo smorzamento delle oscillazioni ha condotto a risultati negativi, nel senso che non è stato possibile trovare per alcun filo una coppia di valori di σ e c costanti. Il concetto da cui parte l'autore del citato lavoro si avvicina alle nostre vedute, ma egli nella teoria elementare che svolge non tien conto dei fenomeni d'isteresi, i quali, per quanto si è osservato in questo e nei miei precedenti lavori sull'elasticità, devono esercitare sul moto dei sistemi elastici una influenza tutt'altro che trascurabile.

« Converrà dunque per ora conservare al fattore di smorzamento la forma di una espressione esponenziale, dove la quantità β al pari della durata T è da riguardarsi come un parametro variabile da una oscillazione all'altra. È sperabile però che si arrivi a trovare per questo fattore una espressione che meglio risponda al comportamento reale dei corpi nei fenomeni dinamici, soprattutto per riguardo a ciò che operando con sostanze dotate di plasticità apprezzabile, qualora non si parta da una deformazione assai piccola, il corpo abbandonato a sè non ritorna esattamente alla posizione di riposo iniziale, e che di conseguenza non può a rigore ammettersi lo zero come limite di quel fattore al crescere di t ».

Chimica. — *Sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente* (1). Nota di FELICE GARELLI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

« In una Nota con lo stesso titolo della presente pubblicata in questi Rendiconti (2), il prof. Paternò fa alcune osservazioni a proposito di un lavoro

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

(2) 1° semestre, vol. IV, pag. 318.

pubblicato dallo scrivente e da Montanari alla fine del decorso anno sulla Gazzetta chimica italiana (1).

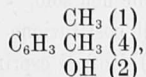
« Le obbiezioni del prof. Paternò mi sembrano più che altro derivare dall'aver egli dato ad alcune proposizioni contenute in quel lavoro, un'interpretazione alquanto diversa dalla nostra. Egli si propone specialmente di dimostrare la insussistenza di una regola espressa nel lavoro summentovato e che riguarda il comportamento crioscopico anormale dei corpi ciclici ossidrilati: inoltre afferma che tale comportamento anormale è dovuto, non all'analogia di costituzione fra il solvente ed il corpo sciolto, come io sostenni con Montanari, ma bensì alla funzione chimica dei corpi ossidrilati.

« Innanzi tutto mi sia concesso riferire qui testualmente le parole con le quali fu enunciata la regola, che è peculiarmente l'oggetto delle critiche mosse del prof. Paternò. Nella Memoria citata a pag. 237 è detto « si è indotti a credere che tutti i derivati « para » faranno eccezione o per lo meno si allontaneranno dalla regola *finora verificatasi*, secondo la quale ogni corpo ciclico, che differisce dal solvente per un solo ossidrilile o per un gruppo amminico deve, disciolto in esso, fornire abbassamenti termometrici minori dei teorici ».

« Le parole « *finora verificatasi* » sfuggite evidentemente al prof. Paternò, poichè non citate nella sua pubblicazione, restringono il significato della mentovata proposizione nei suoi veri limiti, che non appaiono invece agli occhi di chi leggesse soltanto la nota del prof. Paternò.

« In quella Memoria non s'ebbe la pretesa di enunciare in base a dati sperimentali ancora scarsi, una legge generale insofferente di eccezioni: ma bensì s'intese soltanto di riassumere in una frase i risultati delle esperienze *fino allora* eseguite. E questi, nonchè come vedremo alcuni di quelli forniti di recente dallo stesso prof. Paternò, inducono a ritenere che realmente quella regola sia *in massima* di indole generale, ma suscettibile di eccezioni tra le quali sono annoverate quelle presentate dai paraderivati.

« Un'altra eccezione venne trovata dal prof. Paternò nel paraxilenol



il quale, sciolto nel paraxilene, non presenta l'anomalia caratteristica dei corpi che formano col solvente soluzione solida; ma soltanto quella, comune a quasi tutti i corpi ossidrilati, che si esplica in modo ben diverso dalla prima.

« Onde è soprattutto importante tenere ben distinte le due specie di anomalie aventi cause ben diverse, quantunque esse talvolta possano trovarsi riunite in determinate soluzioni. E questa distinzione basata sulle diverse cause che producono le anomalie del comportamento crioscopico, opportuna-

(1) Gazz. chim., 1894, vol. II, pag. 229.

mente accennata dal prof. Paternò in principio della sua nota, sembra poi in seguito dimenticata.

« Egli di fatto è d'opinione, che le anomalie riscontrate nel comportamento dei fenoli nei vari solventi sieno generalmente un fenomeno dovuto alla loro funzione chimica. Su ciò nessun dubbio, e credo anzi, che le numerose esperienze di Raoult, Paternò, Beckmann (1), Eykman (2), abbiano provato questo fatto in modo, che esso non ha bisogno di ulteriore conferma.

« Ma questo è vero soltanto finchè si considerano le anomalie prodotte da una sola causa comune: cioè dalla tendenza dei corpi con ossidrile a formare molecole complesse. Ora non è questa categoria di anomalie quella a cui si riferisce la regola infirmata dal Paternò ed enunciata nella Memoria mia e del Montanari; e nessuna delle mie pubblicazioni si riferisce alle già notissime e ben spiegate eccezioni alle leggi delle soluzioni diluite presentate dai fenoli in genere, dalle ossime, dagli alcoli e dagli acidi.

« È noto che per gli alcoli, per le ossime, per i fenoli in massima, i valori dei pesi molecolari ottenuti in soluzione benzolica, tanto col metodo crioscopico, quanto con quello ebulloscopico, raggiungono od almeno si avvicinano assai a quelli teorici, quando la soluzione è diluita; laddove i pesi stessi crescono più o meno rapidamente con l'aumentare della concentrazione. E questo comportamento si ripete per gli stessi corpi sciolti in altri idrocarburi (*naftalina, difenile, paraxilene, difenilmetano, fenantrene* ecc.) come pure per le soluzioni in *bromuro di etilene* e in *nitrobenzina*; è meno spiccato, ma ancora sensibile, nelle soluzioni in *anetolo, azobenzolo, benzo-fenone* e cessa infine di verificarsi se il solvente è esso medesimo un fenolo od un acido. Di fatto l'acido benzoico non fa più menomamente eccezione alla legge di Raoult e van't Hoff quando è sciolto in acido acetico, fenilpropionico, stearico, caprinico ecc., nonchè nel fenolo e nel timolo: e così pure gli alcoli, le ossime, il fenolo ordinario, sono pure normali se sciolti in fenolo, nel timolo e negli acidi.

« Ora il ripetersi dello stesso fenomeno per uno stesso corpo in solventi così diversi fra di loro, fa sì che non solo, « la supposizione che queste anomalie dipendano da analogia di costituzione fra solvente e sostanza sciolta perde molto del suo valore » (3) (così si esprime il prof. Paternò) ma, io non esiterei a dire, che sarebbe assurdo il volerla ammettere. Il prof. Paternò riconoscerà senza dubbio, che io non ho mai invocato l'analogia di costitu-

(1) Zeitschr. f. phys. Chemie, vol. II, pag. 715.

(2) " " " " IV, pag. 500 e 510.

(3) La stessa citata obbiezione del prof. Paternò era anzi già stata posta, da me e Ferratini, a proposito degli acidi (*Gazz. chim.* 1892, parte II^a, p. 267); ed implicitamente la ritenevamo estesa ai corpi con ossidrile, l'anomalia dei quali presenta pure lo stesso carattere di mantenersi inalterata in vari solventi.

zione per spiegare anomalie, la causa delle quali risiede unicamente nella formazione di molecole complesse.

« In questo proposito giova ricordare che rispetto al caso speciale delle soluzioni di fenolo in benzolo, io feci rilevare come il fenolo non si comportava in modo identico a quello seguito generalmente dagli altri corpi idrossilati. Nella mia prima Memoria sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente (1) a pag. 370 scrivevo: « io ritengo assai più prossimo al vero ammettere che il fenolo in soluzione benzolica sfugga alle leggi che regolano il congelamento delle soluzioni per due cause riunite e cioè, prima per formazione di soluzione solida col solvente ed in secondo luogo per la sua tendenza, comune a quasi tutti i corpi idrossilati, a formare molecole complesse »

« Le ragioni che stanno in favore di tale supposizione e che a suo tempo ho svolto, sono:

1) Per gli alcool, per le ossime, pel timolo (e ora si può aggiungere per lo xilenol), in soluzione benzolica si raggiungono o quasi, tanto col metodo crioscopico quanto col metodo ebullimetrico i pesi molecolari teorici. Il che non avviene pel fenolo in soluzione benzolica.

2) I due naftoli, i quali sciolti in benzolo sono quasi normali, disciolti in naftalina danno effetti pei quali viene palese la formazione di soluzione solida. Anzi il β -naftolo e la naftalina costituiscono appunto una vera miscela isomorfa, dacchè quello innalza il punto di fusione di questa. Quindi non era fuori di luogo supporre che nelle soluzioni, perfettamente corrispondenti per costituzione chimica, di fenolo in benzolo avvenisse lo stesso fenomeno.

3) Quando si determina il peso molecolare del fenolo in benzolo col metodo ebullimetrico, si ottengono a bassa concentrazione dei pesi molecolari molto prossimi ai teorici. Il divario rilevante che esiste fra il peso molecolare ottenuto coi due diversi metodi alla stessa concentrazione:

| concentrazione | peso molecolare | |
|------------------|------------------------|---------------------------|
| | col metodo crioscopico | col metodo ebullioscopico |
| 2,5 p.cto, circa | 169 | 109 |

non si può, parmi, attribuire ad una maggior forza dissociante acquistata dal benzolo alla temperatura dell'ebollizione, poichè il maggior numero degli altri corpi idrossilati e carbossilati dà, coi due metodi in soluzione benzolica, pesi molecolari quasi identici. Ed in proposito il Beckmann riassumendo i suoi risultati così si esprime (2): « Die 75° über dem Gefrierpunkt liegende Temperatur hat die bei der Gefriermethode beobachteten Anomalien im wesentlichen bestehen lassen ».

« Ma anche le nuove determinazioni del prof. Paternò parlano, mi pare,

(1) Gazz. chim. ital. 1893, parte 2ª.

(2) Zeitschr. für Phys. Chem. VI, pag. 445.

in favore del fin qui detto. Poniamo di confronto i risultati delle determinazioni di pesi molecolari eseguite col fenolo in benzolo e in paraxilene:

Fenolo, $C_6H_6O = 94$

| | In soluzione benzolica | | In soluzione di paraxilene | |
|------------|------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| | concentrazione | peso molecolare | concentrazione | peso molecolare |
| (Beckmann) | 0,337 | 144 | — | — |
| " | 1,199 | 153 | 1,251 | 97,9 |
| (Paternò) | 2,4465 | 168,9 | 2,765 | 106,7 |
| " | 3,7396 | 175,6 | 4,874 | 120,1 |
| " | 4,8853 | 178,8 | 6,813 | 129,4 |
| " | 9,8152 | 206,7 | 9,759 | 146,7 |

« In base a questi risultati non parmi che si possa concludere col prof. Paternò « che il fenolo si comporta in modo identico nella benzina e nel paraxilene ». È evidente invece, che il peso molecolare trovato pel fenolo sciolto in paraxilene tende al valore teorico e lo raggiunge senza dubbio a concentrazione inferiore all'1 p. cento; laddove sciolto in benzolo, ne rimane sempre notevolmente discosto anche a concentrazione del 0,3 p. cento. E ciò perchè per la prima soluzione vi è una sola causa di anomalia comune ai corpi idrosolubili: cioè la formazione di molecole complesse, man mano dissociate dal solvente; nella seconda vi ha inoltre la formazione di soluzione solida tra il fenolo e il benzolo, *causata questa dall'analogia di costituzione dei due corpi*, e sulla quale non influisce per nulla la diversa concentrazione.

« Per il paraxilenolo, il quale non sembra formare soluzione solida con il paraxilene, abbenchè i precedenti risultati inducessero a credere che ciò potesse avvenire, si osserva l'identico comportamento tanto in soluzione benzolica, quanto in soluzione di paraxilene.

« Ma in modo ancora più evidente viene confermata la regola suaccennata, dalle determinazioni eseguite in difenilmetano. In questo solvente il prof. Paternò ha studiato il comportamento del fenolo, e quello del fenolbenzilato o p-ossidifenilmetano.

« Poniamo di confronto i risultati di queste determinazioni:

Solvente: *Difenilmetano*; abbass. molecolare = 66

Fenolo, $C_6H_6O = 94$

| Eykman (1) | peso molecolare | Paternò | | Ossidifenilmetano, $C_{12}H_{10}O = 184$ | |
|------------|-----------------|----------------|-----------------|--|-----------------|
| | | concentrazione | peso molecolare | concentrazione | peso molecolare |
| — | — | 0,4666 | 105,6 | — | — |
| 1,164 | 105,2 | 1,2392 | 108,6 | 1,0528 | 407,5 |
| 2,596 | 109 | 2,0588 | 110,8 | — | — |
| — | — | 3,7254 | 122,6 | — | — |
| 5,205 | 119 | 5,6715 | 138,3 | 6,6270 | 455,5 |
| 7,130 | 127 | 8,7941 | 154,7 | — | — |
| — | — | 16,6056 | 173,5 | 17,1838 | 489,9 |

(1) Zeitschr. f. phys. Chem. IV, pag. 501.

« Rispetto al fenolo si vede, che a deboli concentrazioni il suo peso molecolare è già assai vicino al teorico e che accenna a raggiungerlo a concentrazione ancora minore. Questo non è quindi che un altro caso della solita anomalia propria della funzione fenolica. Ma quando nello stesso idrocarburo il prof. Paternò discioglie una sostanza la quale non ne differisce che per un ossidrile, qual è il fenolbenzilato od ossidifenilmetano, realizzando così il caso di una di quelle soluzioni rispetto alle quali specialmente fu enunciata da me e da Montanari la regola in questione, si ha realmente nel comportamento crioscopico un' anomalia assai spiccata, ben diversa nelle cause e negli effetti da quella propria in genere ai fenoli.

« Rispetto alla ragione di questo comportamento *affatto anomalo*, la supposizione più logica a farsi è quella, che in questo caso avvenga nel congelamento della soluzione una parziale separazione del corpo sciolto con il solvente. Ciò del resto, come è noto, si poté provare sperimentalmente nel caso della soluzione di β -naftolo in naftalina, la quale, per le relazioni di costituzione chimica che intercedono fra solvente e corpo sciolto, è perfettamente paragonabile a quella dell'ossidifenilmetano in difenilmetano.

« La nuova conferma che il prof. Paternò si aspettava alla regola espressa da me e da Montanari, risulta quindi pienamente da queste esperienze; e di più non si può dire che pel fenolbenzilato in difenilmetano l'allontanamento dal caso normale sia maggiore che per qualunque altro fenolo in qualsiasi altro dei solventi studiati, dacchè il β -naftolo è tanto anormale sciolto in naftalina, che ne innalza addirittura il punto di fusione.

« Riassumendo adunque, il prof. Paternò, sebbene abbia trovato una eccezione nel comportamento del para-xilenolo alla regola che fu espressa nel lavoro mio e del Montanari, ha portato altresì ad essa una notevole conferma colla anomalia tipica dell'ossidifenilmetano in difenilmetano.

« Rispetto poi alle soluzioni degli acidi ossibenzoici nell'acido benzoico e a quelle di pirocatechina e di resorcina nel fenolo si sa già in precedenza, che l'anomalia da esse presentata nel congelamento non può avere nulla di comune con quella prodotta dal formarsi di molecole complesse. Ciò perchè, come si disse più sopra, è ben noto, che i corpi idrossilati, nonchè gli acidi riprendono il comportamento crioscopico normale quando sono disciolti in fenoli od in acidi. Che poi invece l'anomalia abbia il carattere di quelle causate dalla separazione del corpo sciolto col solvente, risulta dalle esperienze stesse. Di fatto la teoria di van't Hoff dimostra, che per esse si deve verificare una certa costanza nella irregolarità dei pesi molecolari a diverse concentrazioni; ed a questa condizione importantissima soddisfano anche, come riconosce lo stesso prof. Paternò, le soluzioni intorno alle quali egli discute.

« Con queste premesse non so darmi ragione di quanto obietta il prof. Paternò a proposito degli acidi ossibenzoici. Egli dice: « ognuno di essi presenta una speciale anomalia senza che si abbia il fenomeno caratteristico

nei composti ossidrilici del rapido decrescimento della depressione molecolare col crescere della concentrazione », mentre è appunto il fatto della relativa costanza della depressione molecolare a diverse concentrazioni quello che dà, alla speciale anomalia degli acidi ossibenzoici, il carattere proprio ed esclusivo di quelle dovute a formazione di soluzione solida.

« Sembra infine, che il prof. Paternò non ritenga come sufficientemente provata l'anomalia della resoreina e della pirocatechina disciolte nel fenolo, pel fatto che i valori ottenuti per i pesi molecolari non sono molto lontani da quello teorico, facendo egli osservare, che essi restano compresi rispettivamente fra i numeri 129-138 e 132-142. Ma per esser certi di anomalie dovute a formazione di soluzione solida, non è necessario che esse siano molto spiccate; la condizione essenziale è che l'irregolarità nel comportamento crioscopico si mantenga anche in soluzioni molto diluite. Ora quando una determinata soluzione anche alla concentrazione del $\frac{1}{2}$ p. cento, persiste a fornire pel corpo sciolto un peso molecolare superiore di 20 unità a quello calcolato (come è il caso dei due biossibenzoli in soluzione fenolica) non è dato di affermare che la soluzione esaminata abbia comportamento crioscopico normale.

« La teoria di van't Hoff delle soluzioni solide afferma del resto chiaramente, che le differenze più o meno rilevanti, che si riscontrano fra i dati teorici e quelli sperimentali dipendono dalla proporzione maggiore o minore di sostanza sciolta, che cristallizza assieme al solvente. Ora la facoltà dei corpi di sciogliersi allo stato solido sembra essere assai diversa nei singoli casi, ed appare essere in relazione con l'analogia più o meno grande di forma cristallina dei corpi che fungono rispettivamente da solvente e da corpo sciolto, con la differenza dei loro punti di fusione e con altre proprietà e cause intorno alle quali non si può per ora precisare nulla. Sopra queste circostanze ho già richiamato l'attenzione nella mia Memoria già citata che ho pubblicato nel 1893. In essa, a pag. 373, è detto: « le numerose anomalie che ho potuto realizzare sperimentando il comportamento crioscopico di molti corpi in solventi analoghi ad essi per costituzione chimica, si esplicano però in misura molto diversa ».

« Tenendo conto delle proprietà suaccennate, sarà forse facile comprendere altresì perchè l'ossidifenilmetano sia maggiormente anormale del fenolo in benzolo e dell' α -naftolo in naftalina.

« Per ultimo siccome il prof. Paternò a maggior conferma della sua tesi cita le nuove esperienze eseguite col bromoformio da Ampola e Manuelli dalle quali, egli dice, risulta che « il fenolo ed il timolo sciolti in bromoformio si comportano in modo del tutto corrispondente che nella benzina e nel paraxilene » è mio debito, per esser coerente a quanto dissi più sopra, far notare che questa espressione non può essere esatta. Dacchè, secondo me, i risultati del prof. Paternò dimostrano che il comportamento del fenol in paraxilene è ben diverso da quello del fenolo in benzina: ora dunque, se il comportamento del fe-

nolo in bromoformio è corrispondente (come è presumibile ed è naturale) a quello del fenolo in paraxilene, non può essere in pari tempo analogo a quello del fenolo in benzolo. Le esperienze di Ampola e Manuelli, contenute nella nota pubblicata in seguito (1), mi confermano nella mia opinione. Il calcolo dei pesi molecolari, ch'io ho eseguito in base alle prime determinazioni di Ampola e Manuelli adottando la costante 144, conducono pel fenolo in bromoformio ai seguenti numeri:

Fenolo in bromoformio, $m = 94$.

| concentrazione | peso molecolare |
|----------------|-----------------|
| 0,1987 | 102 |
| 0,6016 | 112 |
| 1,1596 | 124 |
| 2,0698 | 146, |

dai quali non mi sembra giustificato asserire, come fanno i sigg. Ampola e Manuelli, che: « rispetto al fenolo l'analogia del bromoformio con la benzina ed il paraxilene non potrebbe essere più completa ».

« Quanto poi al fatto che il cloroformio in bromoformio è normale, osservo come tra i corpi della serie alifatica a catena aperta io non abbia ancor potuto constatare nessun caso di formazione di soluzione solida: ma d'altra parte avendo io trovato come risulta dalle mie esperienze, che tanto il bromobenzolo quanto il clorobenzolo sono normali in benzina (2), non v'ha nulla di sorprendente che anche il cloroformio nel bromoformio abbia comportamento crioscopico normale ».

(1) Questi Rendiconti, vol. IV (1° sem.), pag. 384.

(2) Gazz. chimica, 1893, vol. XXIII, parte II^a, pag. 371.