

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

1° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

Pile a concentrazione	Forza elettromotrice
Acqua-alcool metilico	0,0644 (1)
	0,0486 (2)
Soluzione acquosa di KCl 2,86 %	0,0939
» metilica » 1,43 %	
» acquosa e metilica egualmente concentrata 1,43 %	
Acqua-alcool etilico	0,0085
Acqua sola	0,1216
Soluzione etilica di KCl al 1,43 %	
Soluzioni egualmente concentrate in acqua e alcool etilico .	0,2577
Alcool metilico-etilico soli	0,0252
Soluzione concentrata in alcool metilico	0,0972
» diluita in alcool etilico	
Soluzioni egualmente concentrate in alcool etilico e metilico	0,0000

In generale si vede che sono assai deboli forze elettromotrici che si stabiliscono, mentre le cause d'errore sono abbastanza forti.

Chimica. — *Soluzioni solide e miscele isomorfe fra composti a catena aperta, saturi e non saturi.* Nota di G. BRUNI e F. GORNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In un lavoro pubblicato lo scorso anno da uno di noi⁽³⁾ venne dimostrato come anche fra composti a catena aperta di analoga costituzione possa aver luogo formazione di soluzione solida, quando la configurazione delle loro molecole sia la stessa. Così fu provato che cloroformio e jodoformio formano soluzione solida col bromoformio: e parimenti cloruro e joduro d'etilene col corrispondente bromuro.

Era però evidente, come fu accennato nella chiusa di tale lavoro, che molti altri casi di soluzioni solide fra composti a catena aperta si sarebbero potuti realizzare. Noi abbiamo ora continuate queste ricerche non solo su composti analoghi a quelli precedentemente studiati, ma anche, ed anzi in particolare modo, estendendole ad altre e più interessanti analogie di struttura.

(1) Elettrodi distanti.

(2) Elettrodi avvicinati.

(3) Rendiconti di questa Accademia 1898, 1° sem., pag. 166; Gazz. Chimica italiana 1898, I, 277.

I. Anzitutto quindi abbiamo voluto studiare il comportamento crioscopico delle soluzioni in bromuro d'etilene, del corrispondente clorobromuro



e del cianuro d'etilene o nitrile succinico.

Scopo della prima ricerca era di vedere se per la sostituzione di uno solo dei due atomi di bromo con un altro alogeno, si conservasse intatta la capacità di cristallizzare assieme, oppure per l'introduzione di una certa asimmetria nella molecola questa proprietà sparisse. Tale questione non era stata infatti ancora studiata dal punto di vista crioscopico, nemmeno fra composti aromatici. Dal punto di vista cristallografico si hanno esempi nell'uno e nell'altro senso. Così ad es.: tetracloroidrochinone, triclorobromoidrochinone, dibromodichloroidrochinone sono isomorfi⁽¹⁾; invece l'isomorfismo esistente fra tricloro e tribromo-acetamide⁽²⁾ non si verifica più nella clorobromacetamide la quale cristallizza in forme del tutto diverse dalle due prime⁽³⁾.

L'esperienza ha dimostrato che il clorobromuro d'etilene ha un'attitudine a cristallizzare assieme al corrispondente bibromuro assai più grande del bicloruro ed anche del bijoduro. Ciò risulta evidente dai risultati sperimentali; tanto più ove si consideri che il clorobromuro ha un punto di congelamento notevolmente inferiore al solvente; ciò che come è noto contribuisce a rendere meno spiccate le anomalie crioscopiche.

Concentrazioni	Abbassamento termometrico	Peso molecolare (K = 118)
		$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl Br} = 143,5$
0,3590	0°,12	353
0,5641	0, 19	351
1,1639	0, 40	343
2,0631	0, 70	248
2,6713	0, 895	352
3,5312	1, 16	359

L'anomalia è spiccatissima ed i valori ottenuti nei pesi molecolari seguono l'andamento decrescente dapprima e quindi di nuovo crescente, caratteristico in simili casi, massime quando la sostanza sciolta abbia un punto di congelamento più basso del solvente.

L'esperienza ha mostrato poi, che anche il cianuro d'etilene forma soluzione solida col corrispondente bromuro. La sostituzione di due atomi di

(1) Levy u. Schultz, Lieb. Ann. 210, 155, 161; Liweh, Zeitschr. Kryst. 11, 247.

(2) Bodewig, Zeitschr. Kryst. 5, 554; Brezina, Zeitschr. Kryst. 5, 586, 646.

(3) Fock, Lieb. Ann. 249, 78.

alogeno con due gruppi CN- non altera dunque l'assetto molecolare tanto da togliere la capacità di cristallizzare assieme. Anche di ciò una dimostrazione per via crioscopica non era ancora stata data. Ecco i dati delle misure relative:

Concentrazioni	Abbassamento termometrico	Peso molecolare (K=118) C ₂ H ₄ (CN) ₂ =80
0,2136	0,255	99
0,4485	0,54	98
0,4843	0,57	100
0,7017	0,80	103
1,0911	1,17	110
1,9033	1,66	135
1,9165	1,68	135
1,9741	1,73	135

II. Dopo le esperienze ora descritte abbiamo rivolto il nostro studio alle relazioni esistenti fra i composti a doppio legame ed i corrispondenti composti saturi.

Come è noto, fra due composti di struttura ciclica che differiscano unicamente per la presenza o meno di un doppio legame nella catena chiusa, sussistono sempre relazioni tali di forma cristallina e di configurazione, che cristallizzano assieme dando soluzioni solide, e possono in parecchi casi essere riguardati come isomorfi. Esempi: naftalina e diidronaftalina⁽¹⁾; difenile e tetraidrodifenile⁽²⁾; anidride succinica e anidride maleica⁽³⁾.

Fra composti che differiscono fra di loro per un doppio legame in una catena aperta, le esperienze eseguite da Garelli⁽⁴⁾ non avevano in alcun caso constatato la formazione di soluzione solida. Così ad es.: soluzioni di acido oleico in stearico, di diidroisoapiolo in isoapiolo, si comportano nel congelamento in modo affatto normale. Questo fatto veniva spiegato colla considerazione, invero assai plausibile, che la formazione o la scissione di un doppio legame, importa in una catena aperta un cambiamento assai più essenziale che in un nucleo chiuso.

Però le esperienze fatte finora erano troppo scarse ed incomplete perchè la questione potesse ritenersi esaurita; e ciò tanto più per le considerazioni che verremo esponendo. Come è notissimo, le teorie stereochimiche distinguono due casi, quando da un composto contenente una catena aperta satura, si passi ad un altro contenente in questa un doppio legame etilenico. Può

(1) Küster, Zeitschr. f. physik. Ch., VIII, 592.

(2) Garelli, Gazz. Chim. ital. 1893, II, 360.

(3) Garelli e Montanari, Gazz. Chim. ital. 1894, II, 252.

(4) Garelli e Montanari, ibidem.

ciò accadere che ad uno dei due atomi di carbonio doppiamente legati, rimangano uniti due atomi o due gruppi uguali, nel quale caso non si ha isomeria possibile; e può invece avvenire, che ad ognuno di questi due atomi, siano uniti due gruppi diversi, talchè possano formarsi le due forme isomere nello spazio; maleinoide e fumaroide. A tale secondo caso, si riferiscono gli esempi finora studiati e citati di sopra; ma come si vede in essi si erano studiate solamente le relazioni esistenti fra uno dei due isomeri ed il corrispondente composto saturo.

Abbiamo quindi ripreso in esame questo ordine di fatti, volgendo anzitutto il nostro studio a quest'ultimo caso, come quello che era il più interessante e prometteva un maggior frutto di utili e brillanti applicazioni alla determinazione della configurazione dei composti per via crioscopica. Dichiariamo però fin d'ora che ci proponiamo di estendere il nostro studio anche al primo caso.

Il problema era, quindi, questo: ricercare se dei due isomeri nello spazio, entrambi od uno solo, posseggano relazioni di configurazione e di forma cristallina col relativo composto saturo, tali da poter con esso cristallizzare formando soluzioni solide o miscele isomorfe. La prima ipotesi, oltrechè poco accettabile a priori, poteva ritenersi già esclusa dalle esperienze di Garelli. La seconda invece ci appariva assai probabile. Ed in tal caso era di grande interesse lo stabilire quale delle due forme, maleinoide e fumaroide, avesse questo più stretto nesso di configurazione col composto a legame semplice.

Esponiamo qui in modo sommario i risultati delle esperienze eseguite, e le principali deduzioni teoriche che da essi si possono trarre, riservandoci di farne altrove un'esposizione completa.

Per cominciare la nostra ricerca era naturale che noi scegliessimo come primo materiale di studio, quei composti nei quali queste isomerie sono più note e meglio determinate, e pei quali, anzi, esse furono introdotte nella scienza: cioè gli acidi maleico e fumarico, e ricercassimo le loro relazioni coll'acido succinico.

Gli acidi liberi, però, non si prestavano affatto al nostro studio, poichè, come è ben noto, essi nel fondere, o si anidrificano, o si trasformano. Era quindi necessario ricorrere ai loro derivati, capaci di fondere senza decomporsi.

Come venne accennato più sopra, già Garelli (l. c.) aveva stabilito che l'anidride maleica forma soluzione solida colla succinica, e prima ancora Bodewig aveva trovato che strette analogie esistano fra le forme cristalline dei due corpi (1). Queste osservazioni non sono però utilizzabili nel caso nostro, perchè fra questi composti la differenza è per un doppio legame o meno *in una catena chiusa*; ed essendo il corpo a struttura ciclica, non

(1) Zeitschr. Kryst. 5, 557.

esiste più nella sua molecola la libera rotazione attorno all'asse congiungente i due atomi di carbonio.

Occorreva, quindi, operare su derivati in cui questa libera rotazione fosse mantenuta.

Per avere composti che obbedissero a tale condizione, e facilmente accessibili, scegliemmo gli eteri dimetilici, i quali ci presentavano un materiale sotto tutti i rapporti adattatissimo al nostro scopo.

Come solvente abbiamo impiegato l'etere dimetilico dell'acido succinico, il quale fonde a $+19^\circ$. Siccome la costante non era nota, così abbiamo dovuto determinarla, sciogliendovi varie sostanze di presumibile comportamento normale: bibromobenzolo, naftalina, dibenzile, azobenzolo, isopiolo e difenilammina. Come media di tali misure venne ricavato il valore $k = 55,5$.

Le determinazioni eseguite colle soluzioni dell'etere dimetilico dell'acido maleico (p. eb. 205°) diedero il seguente risultato:

Concentrazioni	Abbassamento termometrico	Peso molecolare ($K = 55,5$) $C_6H_8O_4 = 144$
0,6130	$0^\circ,2275$	149,5
0,8838	0,32	153
1,5609	0,5675	153
1,0632	0,72	159
2,5810	0,9075	158
3,2344	1,12	163
5,0991	1,7175	164

Queste soluzioni si comportano in modo normale. I valori superiori di poco al normale che si ottengono sono forse da attribuirsi a minime tracce dell'isomero dal quale, come è noto, difficilmente si riesce a separarlo. L'andamento poi di tali valori, ove si osservi che l'etere maleico gela a temperatura assai più bassa del solvente, deve ritenersi del tutto normale.

Questo comportamento del resto risulta subito in modo luminoso ove lo si confronti con quello dell'isomero. L'etere dimetilico dell'acido fumarico (p. f. 102°) diede al contrario i risultati seguenti:

Concentrazioni	Abbass. termometrico	Peso mol. ($K = 55,5$) $C_6H_8O_4 = 144$	Coefficiente di distribuzione calcolato
0,1795	$0^\circ,0125$	797	0,819
0,7826	0 05	869	0,834
1,4802	0 09	914	0,842
Innalz. termometrico			
2,3706 (1)	$0^\circ,24$	—	—
4,385	4 60	—	—
9,255	17 90	—	—
17,908	27 50	—	—

(1) Le concentrazioni di queste soluzioni sono riferite a 100 parti di miscela.

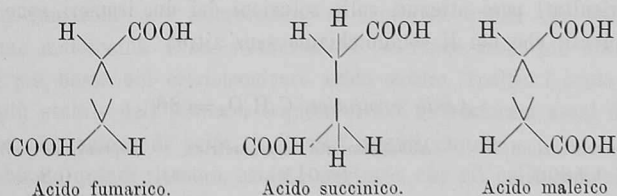
L'etere fumarico produce quindi in soluzioni assai diluite, degli abbassamenti anormalmente piccoli dai quali si calcolerebbero pesi molecolari sestupli circa del teorico. Invece partendo da concentrazioni del 2 % circa, esso innalza il punto di congelamento del solvente.

Questo comportamento si accosta assai a quello delle miscele isomorfe. In queste, però, si era finora osservato fin dalle soluzioni più diluite un innalzamento. L'andamento delle curve di congelamento di queste soluzioni è, quindi, nuovo ed estremamente interessante per gli studi sugli equilibri nelle soluzioni solide e miscele isomorfe, e sotto questo punto di vista verrà sottoposto ad uno studio più dettagliato.

Ciò che si è qui esposto basta però a provare, in modo evidente, la formazione di soluzione solida in proporzioni fortissime, come risulta dai valori del coefficiente di distribuzione, calcolato secondo la nota formola di Beckmann, dalle variazioni di temperatura osservate, in confronto delle normali.

Dei due isomeri è dunque col fumarico, che l'acido succinico ha strette relazioni di configurazione e di forme cristalline, mentre queste relazioni non esistono più affatto col maleico. E di ciò non è difficile rendersi conto in base alle teorie stereochimiche.

Si ammette infatti che in un composto a legame semplice nel quale esiste la libera rotazione, attorno all'asse congiungente due atomi di carbonio, si forma una posizione favorita, nella quale gli atomi o gruppi che hanno una maggiore affinità reciproca, tendono a porsi nella massima possibile vicinanza, e gli atomi o gruppi identici, tendono invece a collocarsi alla massima possibile distanza ⁽¹⁾. Se si rappresenta con uno schema questa condizione di cose per l'acido succinico si vede come la sua configurazione favorita abbia la massima somiglianza con quella dell'acido fumarico e non ne abbia alcuna con quella dell'acido maleico.



Queste conclusioni stanno in assai buon accordo, con quelle che si possono trarre, dall'esame dell'energia degli acidi delle tre serie, succinica, fumarica e maleica, come risulta dal riassunto seguente ⁽²⁾:

	K =		K =		K =
Acido succinico	0,00665	Acido fumarico	0,093	Acido maleico	1,170
" pirotartrico	0,0086	" mesaconico	0,0794	" citraconico	0,340
" etilsuccinico	0,0085	" etilfumarico	0,094	" etilmaleico	0,238

⁽¹⁾ Meyer u. Jacobson, *Organische Chemie*, vol. I, pag. 84,

⁽²⁾ Ostwald, *Zeitsch. f. physik. Ch.* III 241, 369; Walden, *Zeitsch. f. physik. Ch.* VIII 433.

Per quanto entrambi gli acidi non saturi, siano più energici del corrispondente acido saturo, tuttavia la differenza è incomparabilmente più forte per l'isomero maleinoide che pel fumaroide; queste differenze sono in particolar modo spiccate nei primi termini, sui quali furono eseguite le esperienze suddescritte.

Quando l'acido succinico si anidrifca la configurazione deve necessariamente mutare, ed il sistema deve muoversi intorno all'asse di rotazione, giacchè è necessario, perchè il processo di anidrifcazione possa compiersi, che i carbossili si collochino in posizione vicina accostandosi alla forma maleica dei composti non saturi. Così l'anidride succinica diventa, come si è detto, pressochè isomorfa colla maleica.

III. Dopo queste esperienze sul gruppo di composti, tipico per le isomerie geometriche, restavano parecchi altri casi simili nei quali queste isomerie sono meno bene note, ed il cui studio presenta ancora varie incertezze.

Particolarmente interessanti si presentavano le ricerche intorno alle relazioni fra l'acido butirrico ed i due crotonici.

Per questi composti esistevano già misure di Garelli e Montanari (1), secondo i quali, soluzioni di acido butirrico in crotonico hanno comportamento crioscopico normale. Queste esperienze non si potevano però ritenere, come decisive, soprattutto poichè il fatto che l'acido crotonico fonde circa 80° gradi più alto del butirrico, doveva rendere assai poco spiccata l'anomalia se questa esisteva.

Per ovviare a questo inconveniente, noi adoperammo come solvente l'acido butirrico, sebbene questo, pel suo basso punto di congelamento e per la sua grande igroscopicità, sia di un uso alquanto incomodo.

Le esperienze dirette a determinare la depressione molecolare del solvente, non vennero ancora condotte a termine, e verranno da noi esposte più tardi. I risultati però ottenuti colle soluzioni dei due isomeri, sono di per sè tanto evidenti, che noi li comunichiamo senz'altro.

Acido crotonico $C_4H_6O_2 = 86$.

Concentrazioni	Abbassamento termometrico	Depressione molecolare
1,5600	0°,015	0,8
	Innalzamento termometrico	
3,6030	0°,035	
5,9714	0 08	

Il comportamento è affatto identico a quello dell'etere fumarico nel succinico, e prova nel modo più luminoso la formazione di soluzione solida fra acido butirrico e crotonico, in tale misura da potersi ritenere le due sostanze pressochè totalmente isomorfe.

(1) Gazz. Chim. it., 1894, II, pag. 252.

Ben diverso è il comportamento delle soluzioni dell'isomero :

Acido isocrotonico $C_4H_6O_2 = 86$.

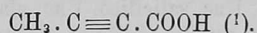
Concentrazioni	Abbassamento termometrico	Depressione molecolare
0,6264	0°,31	42,5
1,5262	0 68	38,3
3,4397	1 56,5	39,1

Ove si rifletta che la depressione molecolare dell'acido acetico ha il valore 39, e quelle degli omologhi superiori, acidi laurinicco, palmitico e stearico, oscilla intorno a 44, risulta chiaro, che la depressione molecolare dell'acido butirrico non potrà scostarsi molto dal valore $K = 40$, e che il comportamento dell'acido isocrotonico deve considerarsi come normale.

Resta, quindi, stabilito: che l'acido crotonico ha coll'acido butirrico quelle stesse analogie di configurazione, che il fumarico ha col succinico; e che parimenti le identiche relazioni hanno l'acido isocrotonico ed il maleico coi corrispondenti acidi saturi.

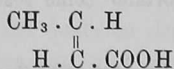
Ciò non sarebbe veramente in accordo colle formole che si trovano generalmente ammesse negli acidi crotonici.

Per la formazione dell'acido crotonico dall'acido tetrolico

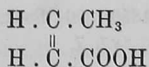


si attribuisce infatti ad esso la forma maleinoide, e per conseguenza, all'isocrotonico la forma fumaroida. Però, anche nei più recenti trattati (2) non si ritiene questa determinazione di configurazione, come definitiva; ed a ragione, poichè essa è in contraddizione colle principali proprietà fisiche e chimiche dei due isomeri, colle quali invece le nostre conclusioni stanno in completo accordo. L'acido crotonico ha, infatti, tutte le proprietà che spettano in generale alle forme fumaroidi, e l'isocrotonico, al contrario, quelle che sono proprie delle forme maleinoidi. L'ac. crotonico, ad es., fonde assai più alto, e l'isocrotonico più basso del corrispondente acido saturo. Inoltre l'acido crotonico è assai più stabile dell'isomero, e quest'ultimo si trasforma assai facilmente nel primo, per azione di acidi, o di altri agenti chimici.

Dobbiamo quindi ritenere, come dimostrato, che all'acido crotonico spetta la forma fumaroida:



ed all'isocrotonico la maleinoide



(1) Aronstein u. Holleman, Ber. XXII, 1183.

(2) Richter, Organische Chemie VIII. Auf. I vol., pag. 269 (1897); Holleman, Organische Chemie, pag. 157 (1899).

IV. Altrettanto interessanti, come quelle ora studiate, si presentavano le relazioni fra l'acido fenilpropionico, ed i corrispondenti acidi fenilacrilici, o cinnamici.

Come è noto, mentre la teoria non farebbe prevedere, per questi ultimi, che due stereoisomeri, risulta invece dalle ricerche di Liebermann (1) e di Erlenmeyer (2) che, oltre all'acido cinnamico comune (p. f. 133°) esistono altri 3 isomeri; e cioè l'acido allocinnamico (p. f. 69°) l'acido isocinnamico naturale (p. f. 45°-47°) e l'acido isocinnamico artificiale (p. f. 43°,5-46°). Tutti questi composti, hanno altresì, forme cristalline ben diverse gli uni dagli altri (3). Questi fatti non hanno ancora avuto una soddisfacente spiegazione. Appare però assai probabile, che all'acido cinnamico comune il quale fonde a temperatura più elevata, ed è più stabile degli altri, spetti la forma fumarica.

Noi abbiamo studiato il comportamento delle soluzioni di due degli acidi cinnamici, cioè del cinnamico ordinario, e dell'allocinnamico (4) nell'acido fenilpropionico.

La depressione molecolare dell'acido fenilpropionico, usato come solvente, era stata determinata da Eykmann, il quale aveva dedotto il valore $K = 88.7$. Noi abbiamo verificato questo dato sciogliendovi come sostanze presumibilmente normali, il dibenzile, l'ac. salicilico, l'ac. elaidinico. Come media delle terminazioni di Eykmann e delle nostre abbiamo adottato il valore $K = 89.5$. I risultati avuti colle soluzioni dei due isomeri sono i seguenti.

L'acido cinnamico ordinario, innalza fin dalle più basse concentrazioni il punto di congelamento del fenilpropionico, come risulta dalla seguente tabella:

Concentrazioni	Innalzamento termometrico
0,2921	0°,075
0,6692	0, 20
1,4452	0, 55
3,2310	1, 31
5,0065	2, 085
6,7759	2, 885

L'acido cinnamico ed il fenilpropionico, cristallizzano quindi assieme, in tutti i rapporti, e si comportano come sostanze completamente isomorfe.

(1) Ber. XXIII. 141, 254; XXIV. 1101; XXVII. 2037.

(2) Lieb., Ann. 287. 1.

(3) Schabus, Wien. Akad. Ber. 1850. 206; Fock, Ber. XXIII. 147, 2511; XXIV. 1105; XXVII. 2048; Haushofer. Lieb., Ann. 287. 7.

(4) L'acido allocinnamico usato in queste misure, ci venne inviato colla massima gentilezza, dal prof. C. Liebermann di Berlino, a cui se ne deve la scoperta. Mi è grato esprimergli qui, i più vivi ringraziamenti.

Al contrario l'acido allocinnamico, dà abbassamenti affatto normali, ciò che riesce tanto più convincente in quantochè esso fonde notevolmente più alto del solvente.

Concentrazioni	Abbassamento termometrico	Peso molecolare (K = 89,5) C ₉ H ₈ O ₂ = 148
0,8230	0°,52	142
1,6513	1, 15	144
3,9973	2, 47	145

Resta quindi stabilito che all'acido cinnamico conviene la forma fuma-
roide, ed all'acido allocinnamico deve attribuirsi la configurazione maleinoide.
Come debba poi spiegarsi l'esistenza degli altri due isomeri acidi isocinna-
mici; e se questi debbano essere ritenuti assieme all'allocinnamico, come
forme polimorfe di un solo composto, potrà essere determinato solo da ul-
teriori ricerche.

Accenneremo per ultimo che le determinazioni cristallografiche, eseguite
da Fock (1) sull'acido fenilpropionico, sono troppo incomplete, per poterne
dedurre relazioni con quelle già accennate degli acidi cinnamici.

Per completare queste ricerche, le quali possono portare un contributo,
non solo alla conoscenza delle soluzioni solide, ma anche a quelle della ste-
reochimica dei composti etilenici, abbiamo in corso altre esperienze. Di queste
e di quelle dirette a studiare altre specie di analogie di struttura, speriamo
di poter presto comunicare i risultati.

Chimica. — *Sulla scissione dell'acido isosantonoso inattivo
nei suoi antipodi.* Nota di A. ANDREOCCI e P. ALESSANDRELLO,
presentata dal Socio CANNIZZARO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Cristallografia. — *Per l'anortite del Vesuvio.* Nota II di
C. VIOLA, presentata dal Socio BLASERNA.

Il cristallo di anortite, del quale ho determinato le costanti ottiche col
riflettometro totale di precisione del prof. Abbe di Iena appartenente al R.
Istituto Fisico di Roma, è quello che mi fu donato dal prof. E. Scacchi, e
che mi ha pure servito per determinare gli angoli fondamentali e le tre faccie
vicinali *l'*, *m'*, *x'*, nuove per l'anortite, come riferii nella mia precedente Nota (2).

(1) Ber., XXIII. 148.

(2) Vedi Rendiconti, vol. VIII, I° sem. serie 5^a fasc. 8°.