

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

3° La sostituzione invece dell'aggruppamento $\overset{|}{\text{N}}\text{H}-\overset{|}{\text{N}}\text{H}$, toglie invece ogni somiglianza di configurazione e conseguentemente ogni capacità a formare soluzioni solide.

4° Sull'effetto della sostituzione dell'aggruppamento $\overset{|}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{|}{\text{N}}\text{H}$, non si possono per le ragioni suesposte trarre conclusioni sicure.

Queste regole, per quanto ben verificate dal complesso delle esperienze ora descritte, debbono naturalmente essere intese con riserva, occorrendo nuove e più vaste ricerche per dimostrare la loro generale applicabilità.

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

Le nuove ricerche eseguite da Bruni (2) sulle relazioni esistenti fra la configurazione molecolare dei corpi e la loro attitudine a formare tra di essi soluzioni solide, hanno avuto per risultato di confermare in massima le norme principali dedotte dalle esperienze fin qui eseguite su tale argomento. Bruni anzi ha dimostrato che non è difficile realizzare, anche fra corpi a catena aperta, quelle interessanti anomalie crioscopiche che, nella quasi totalità, eransi rinvenute fra composti a catena chiusa.

Il problema tuttavia presenta ancora molti punti oscuri. Dopo una serie di fatti che obbediscono alle regole indicate da numerose esperienze, non è raro trovare risultati impreveduti, eccezioni che sembrano e sono, per ora, non spiegabili. Queste consigliano certo a procedere con somma circospezione prima di enunciare leggi generali, ma non distruggono l'importanza che deve avere il ripetersi, con una certa regolarità, dei fatti più salienti. È certo che le anomalie crioscopiche osservate non sono casuali, ma dipendono dalla somiglianza di configurazione molecolare, dalla forma cristallina, dal punto di fusione e da altre proprietà fisiche secondo leggi non ancor ben chiare. La scoperta di queste ultime richiede, per necessità, una serie di numerose e ben dirette ricerche sperimentali.

Nella presente Nota si comunicano i risultati delle esperienze fatte sulle coppie di sostanze organiche seguenti:

1) Mentolo e timolo — 2) dibenzile e stilbene — 3) benzilanilina e benzilidenanilina — 4) dibenzile e benzilanilina — 5) dibenzile e benzil-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della L. Università di Ferrara.

(2) Gazz. Chim. ital. 1898, pag. 277 e questi Rendiconti, 7 maggio 1899.

idenanilina — 6) dibenzile e azobenzolo — 7) dibenzile e idrazobenzolo — 8) trifenilmetano e trifenilammina.

Dall'enumerazione appare chiaramente come, con la prima serie di esperienze intendevamo constatare ancor una volta se l'addizione di atomi di idrogeno, in numero anche rilevante, ad atomi di carbonio costituenti un ciclo, non produce grande cambiamento nella configurazione molecolare; laddove con la seconda e la terza serie di esperienze volevamo vedere se il medesimo effetto si aveva addizionando l'idrogeno ad atomi di carbonio e di azoto facenti parte di catene aperte.

La quarta, la quinta, la sesta e la settima serie di esperienze miravano a riconoscere come influiva sul fenomeno delle soluzioni solide la sostituzione al gruppo CH_2 , in catena aperta, del gruppo NH e dell'azoto. Infine, con l'ottava esperienza volevamo vedere qual cambiamento produceva nella configurazione molecolare di un corpo, la sostituzione di un atomo di azoto ad un metino non facente parte di un nucleo.

I. — Mentolo e timolo.

Era assai probabile che questi due corpi fornissero un'anomalia crioscopica perchè ambedue a struttura ciclica e differenti solo per 6 atomi di idrogeno. Per renderla più evidente volemmo impiegare il mentolo come solvente ed il timolo come corpo sciolto, avendo quest'ultimo punto di fusione più elevato. Ma, per la tendenza del mentolo a rimaner sovrافuso, per la lentezza con la quale esso assume lo stato cristallino ci fu impossibile determinarne con esattezza la costante.

Dal calore latente di fusione (cal. 18, 9, Bruner) ⁽¹⁾, si calcolerebbe $K=105$, laddove le nostre esperienze (che verranno comunicate altrove in dettaglio), piuttosto discordi fra loro, darebbero in media $K=120$. Non ci riescì poi di stabilire, neppure con approssimazione, qual'è l'abbassamento del punto di congelazione che produce il timolo sciolto nel mentolo. La presenza del primo corpo (che ha esso pure gran tendenza a rimaner sovrافuso), ritarda tanto la cristallizzazione del mentolo, che le determinazioni delle temperature di congelamento riescono impossibili.

Migliori risultati invece abbiamo ottenuti sciogliendo il mentolo nel timolo. Anche questo corpo presenta in parte gli inconvenienti del mentolo, ma in grado molto minore, tanto che è possibile determinarne la costante, trovata già da Eykman ⁽²⁾ uguale a 83,5. Eseguiamo tuttavia noi pure alcune determinazioni in timolo sciogliendovi la naftalina, essendo i valori delle costanti facilmente variabili di qualche unità, a seconda della purezza maggiore o minore dei prodotti impiegati e del metodo seguito per far le

⁽¹⁾ Berichte, XXVII, pag. 2106.

⁽²⁾ Zeitschrift für phys. chem., IV, pag. 497.

misure. Poniamo di confronto i risultati avuti con la naftalina e col mentolo :

Solvente : Timolo, p. f. 48°,5

Mentolo, $C_{10}H_{20}O = 156$

concentrazione	abbassamento	abbass. mol.	peso mol. K = 83
1,157	0,57	76,8	168
2,411	1,14	73,7	175
4,206	1,97	73,0	177
6,246	2,94	73,4	176

Naftalina, $C_{10}H_8 = 128$

concentrazione	abbassamento	abbass. molecolare	peso mol. K = 83
1,083	0,73	86,3	123
2,525	1,61	81,5	130
4,467	2,78	79,6	133

Riesce evidente che il mentolo ha, in timolo, comportamento crioscopico anomalo, e se l'anomalia non è più manifesta, ciò va attribuito anche al modo tutto speciale col quale questi corpi si comportano nel congelamento. L'anomalia va spiegata con la separazione di soluzione solida giacchè, data la natura del solvente che ha sensibile azione dissociante, non si può invocare in tal caso la formazione di molecole complesse. Non esiste studio cristallografico del mentolo, nè si poterono ottenere cristalli misurabili, onde per questo rispetto non lo si può comparare col timolo.

Ci sembra quindi d'esser nel vero asserendo che mentolo e timolo formano soluzione solida: onde anche questi due corpi, assai diversi da quelli sin qui studiati e che pur differiscono per ben 6 atomi di idrogeno, seguono, rispetto al fenomeno della soluzione solida, la regola secondo la quale l'idrogeno addizionato, finchè non distrugge la struttura ciclica, non induce nei corpi rilevanti variazioni di configurazione molecolare.

II. — Determinazioni in dibenzile.

Col dibenzile presenta grande somiglianza lo stilbene. Tuttavia non si poteva dire, a priori, che le due sostanze avrebbero formato soluzione solida perchè i due atomi di idrogeno che sono in più nel dibenzile sono attaccati a due carbonii in catena aperta. I casi fino ad un certo punto analoghi fin qui studiati (diidroisapiolo ed isapiolo), rendevano anzi possibile che il fenomeno più non si avverasse.

Riconoscemmo subito che lo stilbene innalza, anche a concentrazioni molto basse, il punto di congelazione del dibenzile. I due corpi congelando insieme, mostrano quindi il comportamento delle sostanze isomorfe e noi credemmo opportuno di studiare dettagliatamente il congelamento delle miscele di dibenzile e stilbene. Ciò specialmente pel nuovo interesse che hanno acquistato le miscele isomorfe, dopo che Brunì (1) ebbe dimostrato che le

(1) Gazz. chim., 1898, p. II, pag. 323.

regole di Küster, contro le quali uno di noi già aveva sollevato obiezioni (1) sono in disaccordo, oltrechè coi risultati dell'esperienza, anche con le moderne teorie fondate sulla termodinamica.

Sostanze impiegate		Molecole in 100		Punto di congelam.		Differenze
Dibenzile gr.	Stilbene gr.	Dibenzile	Stilbene	osservato	calcolato secondo Küster	
10,00	—	100,—	—	51,3 ^o	—	—
"	0,0592	99,41	0,59	51,54	51,69 ^o	— 0,15
"	0,0838	99,16	0,84	51,64	51,85	— 0,21
"	0,1213	98,79	1,21	51,80	52,10	— 0,20
"	0,2565	97,47	2,53	52,3	52,97	— 0,67
4,725	0,2124	95,66	4,34	52,65	54,16	— 1,51
"	0,3396	93,24	6,76	53,8	55,75	— 1,95
"	0,4841	90,62	9,38	56,9	57,47	— 0,57
"	0,6175	88,33	11,67	59,7	58,98	+ 0,72
"	0,7398	86,33	13,67	62,1	60,30	+ 1,80
"	0,8883	84,03	15,97	64,75	61,81	+ 2,94
"	1,0070	82,28	17,72	66,6	62,96	+ 3,64
"	1,2145	79,39	20,61	69,7	64,86	+ 4,84
"	1,4968	75,75	24,25	73,25	67,26	+ 5,99
"	1,8007	72,18	27,82	76,55	69,61	+ 6,94
"	2,160	68,39	31,61	79,85	72,10	+ 7,75
"	2,5672	64,54	35,46	82,8	74,63	+ 8,17
2,133	1,3947	60,23	39,77	86,3	77,47	+ 8,83
"	1,6860	55,60	44,40	89,2	80,53	+ 8,67
"	2,0328	50,93	49,07	92,3	83,59	+ 8,71
"	2,4124	46,65	53,35	94,9	86,40	+ 8,50
"	2,8494	42,54	57,46	97,2	89,11	+ 8,09
4,333	6,254	40,66	59,34	107,7	90,34	+ 17,36
3,6493	"	36,59	63,41	108,9	93,03	+ 15,87
3,0766	"	32,72	67,27	109,85	94,57	+ 15,28
2,4724	"	28,11	71,89	111,0	98,60	+ 12,40
1,8998	"	23,11	76,89	112,15	101,90	+ 10,25
1,3987	"	18,10	81,90	113,3	105,19	+ 8,11
0,9685	"	13,27	86,73	114,4	108,37	+ 6,03
0,5866	"	08,48	91,52	115,3	111,52	+ 3,78
0,3524	"	5,27	94,73	115,95	113,64	+ 2,31
0,1790	"	2,75	97,25	116,55	115,29	+ 1,26
0,0692	"	1,07	98,93	116,8	116,4	+ 0,40
—	"	—	100,—	117,1	—	—

(1) Gazz. chim., 1894, II, 263.

In questo come in casi simili nei quali la differenza dei punti di fusione fra le due sostanze è notevole, i punti di congelamento delle varie mescolanze differiscono molto da quelli calcolati secondo Küster.

Lo stilbene tende a prevalere nei cristalli primi a separarsi, onde la curva di congelamento si trova per la massima parte al disopra della retta colla quale dovrebbe coincidere secondo la regola di Küster.

Ma, prima di entrare nella discussione di queste esperienze, comunichiamo nel quadro seguente le determinazioni crioscopiche eseguite sulle soluzioni in dibenzile, dei corpi azotati che sono con esso in istretta relazione.

Diremo per incidenza che il dibenzile è, per molti rispetti, uno dei migliori solventi per crioscopia che ci fu dato sperimentare. Ne determinammo la depressione costante sciogliendovi *benzolo*, *acetofenone*, *etere malonico*, *naftalina* e trovammo, come media dei risultati concordantissimi, il valore 72. Come gli altri idrocarburi fin qui sperimentati, ha debole potere dissociante e l'acido acetico fornì quindi pesi molecolari quasi doppi dei teorici. Notizie più dettagliate su questo solvente saranno comunicate altrove: qui riportiamo solo i risultati ottenuti con l'*azobenzolo*, la *benzilanilina*, la *benzilidenanilina* e l'*idrazobenzolo*.

Azobenzolo, $C_{12}H_{10}N_2 = 182$.

concentrazione	abbass. termom.	depress. molecol.	peso molec. K = 72
	°		
0,4906	0,165	61,21	214
1,0930	0,36	59,94	218
1,9350	0,63	59,27	221
2,717	0,87	58,28	225
3,891	1,235	57,76	228
5,456	1,705	56,88	230
6,975	2,165	56,49	232
8,850	2,70	55,52	236
10,845	3,27	54,88	238
14,348	4,20	53,28	245

Benzilidenanilina, $C_{13}H_{11}N = 181$

	°		
0,6686	0,215	58,2	224
1,2630	0,415	59,4	219
1,9020	0,63	59,9	217
3,0710	1,035	61,0	213
4,5890	1,52	59,9	217
6,8400	2,235	59,1	220
8,6100	2,780	58,4	223

Benzilanilina, $C_{13}H_{13}N = 183$

0,5385	0,190	64,5	204
1,056	0,38	65,8	200
2,106	0,765	66,4	198
3,329	1,20	65,9	200
4,729	1,65	63,8	206
6,116	2,09	62,5	210

Idrazobenzolo, $C_{12}H_{12}N_2 = 184$

0,6662	0,27	74,57	177
1,673	0,65	71,49	185
2,868	1,11	71,21	186
6,209	2,28	67,57	196

Come si vede, di queste quattro sostanze, solamente l'idrazobenzolo si comporta in modo normale: le rimanenti forniscono pesi molecolari superiori ai teorici.

L'anomalia crioscopica dell'azobenzolo va sicuramente ascritta alla formazione di soluzione solida; nessun'altra spiegazione è possibile. Di più vedremo, che esistono strette relazioni cristallografiche fra i due corpi; ed i risultati avuti da Bruni e Gorni studiando le soluzioni di dibenzile in azobenzolo, gentilmente comunicateci, confermano i nostri.

Si dovrebbe concludere che i due gruppi $—CH_2—CH_2—$ e $—N=N—$ si possono sostituire in catene aperte senza causare grandi alterazioni nella configurazione molecolare; ma un solo esempio non può certo costituire una regola, tanto più che esporremo ora fatti dai quali risulta che la questione è assai complessa.

Anche per le soluzioni di benzilidenanilina in dibenzile non vi ha dubbio che l'anomalia deve ascriversi a soluzione solida: ciò soprattutto per l'andamento che mostrano i numeri ottenuti alle varie concentrazioni. Sarebbe stato utile studiare anche le soluzioni di dibenzile in benzilidenanilina, ma quest'ultimo corpo non serve bene come solvente in crioscopia, secondo quanto ebbe a comunicarci privatamente il dott. Bruni.

La benzilanilina in dibenzile è solo leggermente anomala: inoltre l'esistenza in questa base del gruppo NH, il quale sembra conferire a molti corpi attitudine a dare molecole complesse in soluzione di idrocarburi (es. acetanilide ed altre), permetterebbe anche di ascrivere in parte a quest'ultima causa l'anomalia osservata, benchè l'andamento del fenomeno non lo indichi chiaramente. Tale sospetto è tanto più giustificato, in quanto che vedremo che il dibenzile in benzilanilina ha comportamento quasi del tutto normale. È assai probabile dunque che i gruppi $—CH_2—CH_2—$, e $—CH_2—NH—$, in catene aperte presentino relazioni analoghe a quelle

degli altri già presi in esame; ma non si può per ora asserirlo con sicurezza.

Troviamo poi molto strano il comportamento normale dell'idrazobenzolo nel dibenzile e sarebbe prematuro, per ora, azzardare ipotetiche spiegazioni.

Fra il dibenzile, lo stilbene e l'azobenzolo esistono delle relazioni cristallografiche ben manifeste. Il dott. Boeris, che ha avuto la gentilezza di rivedere le vecchie misure esistenti e di sottoporre di nuovo questi corpi ad un accurato studio cristallografico, ci comunica:

Dibenzile.

Sistema cristallino: monoclinico.

$a : b : c = 2,08060 : 1 : 1,25217$

$\beta = 64^{\circ}.6'$

Forme osservate: (100) (001) ($\bar{2}01$) ($\bar{1}11$).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	limiti	medie		
(100):(11 $\bar{1}$)	83,16 ^o -83,53 ^o '	83,28 ^o '	*	6
($\bar{1}11$):(11 $\bar{1}$)	78,6 -78,15	78,9	*	4
($\bar{1}11$):(001)	59,25-59,31	59,28	*	3
(001):($\bar{2}01$)		66,30	66,21	1
($20\bar{1}$):(100)	49,20-49,44	49,32	49,33	2
(001):(100)		63,50	64,6	1
($\bar{2}01$):($\bar{1}11$)	57,0 -57,3	57,1	56,56	3

Azobenzolo

Stilbene

Sist. crist.: monoclinico

Sist. crist.: monoclinico

$a : b : c = 2,10756 : 1 : 1,33123$

$a : b : c = 2,17015 : 1 : 1,40033$

$\beta = 65^{\circ}.34'$

$\beta = 65^{\circ}.54'$

Angoli

(100):(11 $\bar{1}$)	81,49 ^o '	81,25 ^o '
($\bar{1}11$):(11 $\bar{1}$)	75,22	72,50
($\bar{1}11$):(001)	61,10	63,23
(001):($\bar{2}01$)	67,27	68,7
($20\bar{1}$):(100)	46,59	45,59
(001):(100)	65,34	65,54
($\bar{2}01$):($\bar{1}11$)	57,52	58,53

I tre corpi adunque si posson dire fra di loro isomorfi; di fatto vedemmo che le miscele di stilbene e dibenzile nel congelare si comportano come miscele isomorfe costituite da corpi aventi punti di fusione piuttosto distanti. L'azobenzolo, invece, quantunque fonda 18 gradi circa sopra il dibenzile, ne abbassa il punto di congelamento, in misura molto rilevante, benchè sempre

meno di quanto vorrebbe la teoria delle soluzioni. Il fatto merita di esser rilevato perchè è certo che, giudicando solo dalla comparazione cristallografica, si dovrebbe dire che tanto lo stilbene come l'azobenzolo in dibenzile costituirebbero miscele isomorfe. Noi scorgiamo anzi che le costanti geometriche dell'azobenzolo si avvicinano ancor più a quelle del dibenzile di quelle dello stilbene; ma, pur non tenendo conto di queste lievi differenze, bisogna convenire che l'azobenzolo e lo stilbene presentano lo stesso grado d'isomorfismo col dibenzile.

Da che procede dunque il diverso comportamento crioscopico dei due corpi? È arduo rispondere ora a tale quesito.

A nostro parere la comparazione cristallografica dei corpi si occupa di un'unica proprietà delle sostanze, la loro forma geometrica, importantissima senza dubbio, ma non la sola che influisca sulla possibilità dei corpi di formare cristalli misti.

Solo prendendo in esame tutte le proprietà fisiche dei corpi cristallizzati sarà possibile comparare razionalmente questi fra loro, e dedurne le relazioni stechiometriche. Del resto fin dal 96 ⁽¹⁾ uno di noi rilevò che le relazioni di forma cristallina, pur avendo parte importante nel fenomeno delle soluzioni solide, non bastavano a spiegare tutti i fatti osservati. E contro le asserzioni di Küster ⁽²⁾ che volle asserire, anche in seguito, come tutti i casi presi in esame in tale Memoria non dipendessero per nulla dalle relazioni di costituzione, ma sempre si trattasse di miscele isomorfe, sia lecito a noi ricordare ancora che l'acido orto-amido-benzoico diverso dal benzoico pel grado di simmetria e per le costanti geometriche è tuttavia anormale crioscopicamente anche più dell'acido para amidobenzoico, che presenta col solvente relazioni morfotropiche. Ed altri casi potremo citare in seguito.

Tali fatti possono, è vero, trovare la loro spiegazione in fenomeni di isodimorfismo, o, in genere, di polimorfismo. Questa è l'opinione avanzata or son molti anni da Pasteur ⁽³⁾, il quale discutendo certi casi citati da Laurent ⁽⁴⁾, rileva l'impossibilità della formazione di cristalli misti fra due sostanze cristallizzate in due differenti sistemi, giacchè in tali condizioni non è immaginabile un riempimento uniforme dello spazio.

Le nostre osservazioni probabilmente si collegano con gli esempi portati da Muthmann ⁽⁵⁾ relativi a derivati dell'acido tereftalico e ad altri composti, i quali sono capaci di formare cristalli misti pur non mostrando, o solo lontane relazioni morfotropiche. Il Muthmann non crede neppure necessario di ricorrere all'ipotesi dell'isodimorfismo per spiegare tali fatti, e propone di

⁽¹⁾ Gazz. chim., 1896, I, pag. 61.

⁽²⁾ Meyer, Jahrbuch, 1894, IV Band, pag. 94; 1896, pag. 19.

⁽³⁾ Comptes-rendus, 1848, XXVI, pag. 535.

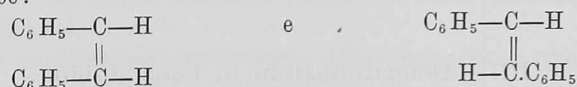
⁽⁴⁾ Comptes-rendus, 1840, XI, pag. 635-876.

⁽⁵⁾ Zeitschrift für Kryst., 1891, XIX, 357, 375.

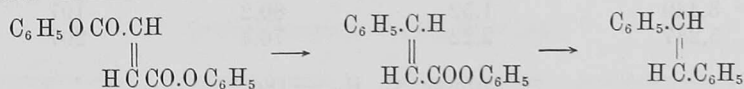
chiamare tale fenomeno col nome di *sinomorfismo*. « *Sinomorfi sarebbero sostanze capaci di formare cristalli misti benchè non presentino alcuna somiglianza nella forma cristallina* ».

Comunque sia, facciamo rilevare la circostanza che le esperienze crioscopiche costituiscono ancora il mezzo migliore, più semplice e di applicazione generale, per svelare l'esistenza fra i corpi di queste relazioni d'isomorfismo, isopolimorfismo, sinomorfismo se vogliamo accettare altresì la distinzione fatta da Muthmann.

Le teorie stereochemiche fanno prevedere l'esistenza di due stilbeni isomeri e cioè:



Non è noto fin'ora, con sicurezza, che un solo stilbene, quello che fonde a 124°. Nel 1897 R. Otto e F. Stoffel (1) annunziarono la scoperta del secondo stilbene, in una comunicazione preliminare alla quale non fece seguito nessun'altra. Questo nuovo stilbene sarebbe un olio che essi ricavarono dall'isobromuro di stilbene. Il comune stilbene, che servi alle nostre esperienze, a quale delle due forme corrisponde? La questione fu lasciata insoluta da Otto e Stoffel, da Wislicenus e Seeler (2), da Aronstein e Hollemann (3) che se ne occuparono. Taluni di questi autori anzi pare tendano ad attribuire al comune stilbene la forma prima, malenoide. Contro questo modo di vedere stanno a parer nostro, le proprietà fisiche dello stilbene (stabilità, elevato punto di fusione, ecc.) ed una sintesi fattane da Anschütz (4) partendo dall'etere difenilico dell'acido fumarico.



nello stesso modo che Weselsky (5) ottenne il dibenzile dall'etere difenilico dell'ac. succinico.

A risolvere definitivamente la questione contribuiscono le nostre esperienze crioscopiche coadiuvate da quelle recentissime di Bruni e Gorni (6). Questi autori, in accordo con le previsioni fatte da uno di noi nel 1894 (7), trovarono che gl'isomeri geometrici non mostrano, in genere, relazioni morfologiche: onde, mentre l'etere dimetilico dell'acido fumarico è crioscopicamente anormale nell'etere dimetilico dell'acido succinico, è normale l'etere dime-

(1) Berichte, XXX, pag. 1799.

(2) Berichte, XXVIII, pag. 2693.

(3) Berichte, XXI, pag. 2831.

(4) Berichte, XVIII, pag. 1948.

(5) Berichte, II, pag. 518.

(6) Questi Rendiconti, seduta del 7 maggio 1899.

(7) Gazz. chim., 1894, parte II, pag. 261.

tilico dell'acido maleico. Dei due isomeri è dunque col fumarico che l'acido succinico ha relazione di configurazione, mentre questa non esiste più col maleico.

Ora dall'etere succinico si ottiene il dibenzile, dall'etere fumarico il comune stilbene. Questo per formare soluzione solida col dibenzile, deve avere con esso le relazioni di configurazione che passano fra etere succinico ed etere fumarico, cioè lo stilbene che fonde a 124° deve avere la forma fumarica.

Se verrà isolato lo stilbene malenoide si può sin d'ora prevedere, con gran probabilità d'esser nel vero, che avrà in dibenzile comportamento normale.

III. — Determinazioni in benzilanilina.

In questo solvente interessava sperimentare soprattutto il comportamento crioscopico del dibenzile, per le ragioni già dette, e quello della benziliden-anilina che presenta con la benzilanilina le stesse relazioni che passano fra dibenzile e stilbene. Studiammo inoltre anche l'azobenzolo e lo stilbene.

La benzilanilina non si presta bene come solvente. Con una certa difficoltà determinammo la costante impiegando come corpi normali, la naftalina, il benzolo, il trifenilmetano. La media dei valori ottenuti per l'abbassamento molecolare è 87.

Dibenzile, $C_{14}H_{14} = 182$.

concentrazione	abbass. termom.	abbass. molecolare	peso molec. $K = 87$.
	°		
1,180	0,55	84,8	187
3,449	1,52	80,2	197
5,287	2,22	76,4	207

Stilbene, $C_{14}H_{12} = 180$.

	°		
1,323	0,61	82,9	188
3,152	1,38	78,8	198
5,354	2,24	75,3	208

Azobenzolo, $C_{12}H_{10}N_2 = 182$.

concentrazione	abbass. termom.	abbass. molecolare	peso molec. $K = 87$.
	°		
1,342	0,65	88,1	179
3,283	1,50	83,1	190
5,473	2,36	78,4	201

Benziliden-anilina, $C_{13}H_{11}N = 181$.

	°		
1,097	0,53	87,4	180
2,535	1,17	73,5	188
4,915	2,13	78,4	200
6,062	2,63	78,5	200

Tutti questi risultati sono certo assai dissimili da quelli che prevedevamo: essi sono fors' anche dovuti alla poca esattezza con la quale riescono le determinazioni in benzilanilina. D'altra parte sembrano indicare che l'anomalia crioscopica della benzilanilina in dibenzile (già da noi dimostrata) e quella della benzilanilina in azobenzolo (verificata da Bruni e Gorni e comunicataci in via privata), sono da ascriversi ad associazioni molecolari causate dai gruppi NH. Forse ambedue le cause concorrono nel fenomeno e lo rendono più complesso.

Ancor meno prevedibile era il comportamento normale della benzilidenanilina, giacchè fra questi due corpi passano le stesse relazioni come fra stilbene e dibenzile.

Forse le considerazioni sull'influenza della configurazione stereochimica fatte a proposito dello stilbene (si possono immaginare pure due benzilidenaniline stereoisomere), potranno spiegare questa eccezione inaspettata ad una delle regole meglio confermate dai fatti.

IV. — Trifenilmetano e trifenilammina.

Allo studio della modificazione che si produce nella configurazione molecolare di un corpo sostituendo ad un metino, non faciente parte di un nucleo, un atomo di azoto, si prestano bene il trifenilmetano e la trifenilammina.

Abbiamo determinato la costante del trifenilmetano sciogliendovi naftalina, azobenzolo e difenilammina, e trovammo, con soddisfacente accordo, il numero 124,5 — Invece la trifenilammina fornì una depressione alquanto minore.

Trifenilammina, $C_{18}H_{15}N = 245$.

concentrazione	abbass. termom.	abbass. molecolare	peso molec. $K = 124.5$
0,8033	0,38	115,9	263
1,5098	0,76	116,5	261
2,828	1,31	113,5	268
4,393	2,05	114,4	266
5,707	2,70	115,9	263

L'anomalia, benchè non molto forte, esiste indubbiamente. Lo studio cristallografico dei due corpi, quale si desume dalle misure finora note (1), non lascia vedere relazioni morfotropiche fra di essi: sarà certo interessante appurare questa circostanza.

La conclusione che si può trarre dalle esperienze descritte in questa nota, ad onta delle eccezioni fatte rilevare, ci sembra la seguente: rispetto

(1) Hintze, Zeitschrift für Kryst., 1884, 9, 545.

alla formazione di soluzione solida fra sostanze sature e non sature, fra corpi azotati ed i corrispondenti idrocarburi, differenti fra di loro in catene aperte, sembrano valere in genere, le stesse regole già enunciate pei corpi ciclici. Però la possibile esistenza di stereoisomeri complica il fenomeno, pur rendendolo più interessante.

Paleontologia. — *Una nuova località di Ellipsoidina ellipsoides.* Nota del dott. A. SILVESTRI, presentata dal Socio TARAMELLI.

L' *Ellipsoidina ellipsoides*, specie fossile assai caratteristica, scoperta nel 1859 dal Seguenza in alcune marne terziarie del Messinese, ed in seguito da lui e da altri ritrovata in diverse marne pure terziarie della Sicilia e della Calabria, mi risulta finora sconosciuta recente o vivente, e fossile soltanto in rocce del distretto di Messina ⁽¹⁾, dei dintorni di Siracusa ⁽²⁾, della provincia di Palermo ⁽³⁾, del territorio di Reggio-Calabria ⁽⁴⁾, dei dintorni di Catanzaro ⁽⁵⁾, delle Isole Salomone ⁽⁶⁾, e delle Isole Trinità e Barbados ⁽⁷⁾. Notevole si è poi il fatto che le formazioni cui appartengono tali rocce siano tutte da attribuirsi al pliocene od al pleistocene ⁽⁸⁾, ed in Italia esclusivamente al piano più antico del pliocene inferiore, che il Seguenza volle distinguere col nome di *zancleano* ⁽⁹⁾; le rocce stesse consistono in Italia in marne biancastre, giallastre o grigiastre, fra le prime delle quali si comprendono i così detti trubi della Sicilia, e ci rappresentano tutte sedimenti di antichi mari. Resultando dunque la *E. ellipsoides* come specie affatto pliocenica

(1) Seguenza, Costa, Fornasini.

(2) Seguenza.

(3) Seguenza, Ciofalo, De Amicis.

(4) Seguenza.

(5) Fornasini.

(6) Brady.

(7) Brady e Guppy.

(8) Sento il dovere di ringraziar qui e vivamente i sigg. Millett e Fornasini per le notizie favoritemi in proposito. Al sig. Millett sono poi in particolar modo riconoscente, avendomi egli partecipato il contenuto d'una lettera direttagli il 18 novembre 1889 da quell'autorità in fatto di Rizopodi che portava il nome di H. B. Brady, nella quale lettera si dice: « I have now got a considerable series of *post tertiary Ellipsoidinae* and have been spending a good deal of time on the genus ».

(9) È discutibile se allo *zancleano* debba mantenersi il valore di piano geologico distinto, o convenga invece attribuirsi quello di *facies* profonda dell'*astiano*: in questa nota adotto però i criteri del Seguenza.