

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

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

In una Memoria pubblicata or sono cinque anni il primo di noi (2) cercando di riassumere i risultati delle esperienze eseguite fino allora, faceva rilevare che le sostanze cicliche ottenute per sostituzione di un atomo di idrogeno del solvente con un ossidrilico o con un gruppo amminico, mostravano, salvo poche eccezioni, la tendenza a formare con esso soluzione solida.

La regola allora enunciata si basava sopra le osservazioni seguenti: sul comportamento crioscopico più o meno anomalo del fenolo in benzolo, dei due naftoli in naftalina, dei tre acidi ossibenzoici nel benzoico, delle tre biossibenzine nel fenolo, dell'anilina in benzolo, delle due naftilammine in naftalina, degli acidi ammidobenzoici nel benzoico, della benzidina nel difenile. Si aggiunse poi a questi il caso del p. ossidifenilmetano in difenilmetano studiato da Paternò: non va però dimenticato che in pari tempo questo autore fece osservare come il paraxilenolo, contrariamente alla regola summentovata, sciolto nel paraxilene, congelava normalmente.

Quest'eccezione, insieme a talune altre già trovate da uno di noi, indicano a nostro parere, che sul fenomeno esercita anche un'influenza (non del tutto chiara nel modo di manifestarsi), la posizione occupata nel nucleo dai sostituenti, ma non toglie valore, nella sua generalità, ad una regola fondata già su un discreto numero di osservazioni sperimentali.

A confortare la nostra opinione sta il fatto che tale regola trova riscontro e conferma nelle leggi stabilite dal Groth relativamente alle modificazioni prodotte nella forma cristallografica, dalla sostituzione con radicali monovalenti all'idrogeno dei corpi ciclici. Queste regole, dedotte specialmente dall'esame delle relazioni morfotropiche che passano fra il benzolo ed i suoi derivati monosostituiti, furono dal Groth (3) riassunte nel modo seguente:

1) La sostituzione di un atomo di H con un OH non produce nessun cambiamento nel grado di simmetria, ma solo una variazione nei rapporti assiali e sensibilmente secondo un'unica direzione.

2) La sostituzione di H con NO₂ si esplica parimenti con un piccolo cambiamento dei rapporti assiali secondo una direzione.

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

(2) Garelli e Montanari, Gazz. chimica ital., 1894, II, pag. 237.

(3) Berichte, 1870, III, pag. 451.

3) Il Cl ed il Br, quando sostituiscono l' H, producono un' alterazione molto più profonda: non solo viene cambiato il rapporto assiale, ma anche il sistema cristallino viene trasformato in un altro di minor grado di simmetria. Spesso però la sostituzione di parecchi atomi di H con Cl e Br causa un ritorno al sistema cristallino di maggior simmetria.

4) Il radicale CH_3 produce un forte cambiamento nella forma originaria e nei rapporti relativi di simmetria.

Ora le esperienze crioscopiche avevano, fin dal 1894, indotto uno di noi ad affermare che « nei composti ciclici taluni radicali sostituenti tolgono « ai corpi originari il loro comportamento anomalo ed altri invece lo conservano loro. Tra i radicali che dimostrano il primo effetto vanno annoverati principalmente i gruppi alcoolici: fra i secondi l'ossidrile, l'ammino, « l'immino, l'azoto ed in taluni casi anche gli alogeni ».

L'analogia veramente notevole che esiste fra talune delle leggi del Groth e quanto testè riportammo, oltre al provare nuovamente che l'attitudine dei corpi di sciogliersi allo stato solido è, il più spesso, in relazione con l'analogia di forma cristallina, ci faceva sperare che avremmo realizzato nuove anomalie crioscopiche lasciandoci guidare dai medesimi concetti che avevano ispirato i primi lavori su questo argomento.

Abbiamo pertanto preso in esame le seguenti soluzioni:

- 1) p. ossi azobenzolo e p. amido azobenzolo in azobenzolo;
- 2) i tre nitrofenoli e le nitroaniline in nitrobenzolo;
- 3) il dinitrofenolo (2. 4) e la dinitroanilina (2. 4) in m. dinitrobenzolo;
- 4) il p. ossiacetofenone ed il p. amidoacetofenone in acetofenone;
- 5) il p. ossibenzofenone in benzofenone;
- 6) la p. xilidina in p. xilene;
- 7) il trifenilcarbinolo in trifenilmetano;
- 8) l'acido glicolico in acido acetico.

I corpi impiegati come solventi in queste esperienze eran già stati introdotti in crioscopia, onde di essi si conoscevano le costanti e tutti eran facilmente accessibili. Se non estendemmo le ricerche ad un maggior numero di casi, fu solo perchè non potemmo procurarci i necessari composti, e già nella preparazione di taluni di quelli enumerati incontrammo difficoltà non lievi, soprattutto in causa degli scarsissimi mezzi a disposizione del nostro laboratorio.

Perciò, mentre in massima le esperienze da noi fatte hanno confermato le nostre previsioni, ci mancò il mezzo di studiare su molte sostanze, l'influenza della posizione occupata nei nuclei dall'ossidrile e dall'ammino e di tentare quindi una spiegazione delle poche eccezioni anche stavolta rinvenute.

Riassumiamo nei quadri seguenti tutti i risultati che poi discuteremo brevemente.

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

Fondeva a 68°.2. Come depressione molecolare costante fu adottato il numero medio 82,5 (1).

Corpo sciolto: *p. ossiazobenzolo*, $C_{12}H_{10}N_2O = 198$, p. f. 152°.

concentrazione	abbass. termom.	abbass. molecolare	peso molecolare
			K = 82,5
0,3297	0°,108	64,9	251
0,7872	0,26	65,4	249
1,2822	0,425	65,6	249
2,0594	0,68	65,3	249
3,504	1,15	64,9	251
5,160	1,685	64,6	252
7,846	2,25	56,7	287

Corpo sciolto: *p. ammidoazobenzolo*, $C_{12}H_{11}N_3 = 197$, p. f. 123-124°.

concentrazione	abbass. termom.	abbass. molecolare	peso molecolare
0,3834	0,140	71,9	225
0,8459	0,305	71,0	228
1,6574	0,595	70,7	229
2,715	0,99	71,8	226
5,337	1,59	72,2	225
5,79	2,075	70,6	230

Solvente: *Nitrobenzolo*, $C_6H_5NO_2 = 123$.

Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum e fu convenientemente purificato: fondeva a 5°,2. Come abbassamento molecolare tenemmo il numero 73,6, invece di 70 dato da Raoult (2) e di 69 dato da Manuelli e Carlinfanti (3). Ciò perchè alcune determinazioni di controllo eseguite sul nostro nitrobenzolo ci diedero in media il numero 73,6 che concorda altresì con quello che si calcola dalle determinazioni di Manuelli e Carlinfanti se si tien conto solo delle esperienze fatte a basse concentrazioni, le quali sono quelle che devono nel nostro caso servire specialmente di base al confronto.

Corpi disciolti: *o. Nitrofenolo*, $C_6H_5NO_3 = 139$, p. f. 45°.

concentrazione	abbass. termom.	abbass. molecolare	peso molecolare
			K = 73,6
0,5201	0°,26	69,5	147
1,119	0,55	68,3	149
2,378	1,12	65,4	156
4,542	2,11	64,5	158

(1) Eykman, *Zeit. phys. Chem* IV, pag. 497. Questa scelta venne fatta anche in seguito a determinazioni di controllo eseguite da Bruni e Gorni e comunicateci privatamente.

(2) *Comptes rendus*, 1886.

(3) *Gazz. chim.*, 1896, II, pag. 76.

m. Nitrofenolo, $C_6H_5NO_3 = 139$, p. f. 94-95°.

0,3520	0°,145	57,2	178
0,9794	0,39	55,3	184
1,8093	0,71	54,5	187
3,037	1,185	54,2	188
5,165	2,01	54,0	189
6,797	2,63	53,7	190

p. Nitrofenolo, $C_6H_5NO_3 = 139$, p. f. 111°,8.

0,3696	0°,123	46,2	221
0,8495	0,278	45,4	225
1,6026	0,49	42,5	240
2,761	0,80	40,2	254
4,415	1,245	39,2	261
7,037	1,94	38,3	267

o. Nitroanilina, $C_6H_5N_2O_2 = 138$, p. f. 71°.

0,3238	0°,16	68,2	149
0,9611	0,435	62,6	162
1,6977	0,70	56,9	178
2,855	1,13	54,6	185
5,340	1,99	51,4	197

m. Nitranilina, $C_6H_5N_2O_2 = 138$, p. f. 111°,5.

0,3986	0°,193	66,8	152
1,008	0,465	63,7	159
2,002	0,90	62,0	163
3,820	1,68	60,6	167

p. Nitranilina, $C_6H_5N_2O_2 = 138$, p. f. 147°.

0,3900	0°,195	69,0	147
0,9422	0,450	65,9	154
1,663	0,77	63,9	158
2,849	1,255	60,8	167
4,804	2,05	58,9	172

Anilina ⁽¹⁾, $C_6H_7N = 93$.

0,5723	0°,49	79,60
1,8687	1,45	72,07
3,8980	2,77	66,03

(1) Togliamo queste determinazioni dalla Memoria di Manuelli e Carlinfanti già citata, pag. 86, per meglio far rilevare, con il confronto, l'anomalia crioscopica delle nitroaniline.

Solvente: *m. Dinitrobenzolo*, $C_6H_4(NO_2)_2 = 170$.

Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum. Fondeva a $90^{\circ},5$.
Per depressione molecolare costante fu adottato il valore 98 ⁽¹⁾.

Corpi sciolti: *2.4. Dinitrofenolo*, $C_6H_4N_2O_5 = 184$.

0,3547	0°,190	98,5	183
0,8379	0,448	98,3	183
0,9919	0,525	97,4	185
1,634	0,845	95,1	189
3,237	1,66	94,3	191
6,438	3,23	92,3	195

2.4. Dinitranilina, $C_6H_5N_3O_4 = 183$.

0,4577	0°,175	69,9	256
1,054	0,345	59,9	299
2,322	0,65	51,2	350
4,001	1,04	47,5	377
6,415	1,48	42,2	423
9,598	1,91	36,4	492

Solvente: *Paraxilene*, $C_8H_{10} = 106$, p. f. $13^{\circ},6$.

In questo solvente non si sperimentò che la *p. xilidina*, perchè già Paternò aveva trovato che il *p. xilenolo* ha comportamento crioscopico normale.

p. Xilidina, $C_8H_{11}N = 121$, p. eb° $213^{\circ},7$.

0,5466	0°,185	40,9	127
1,402	0,47	40,5	128
2,712	0,90	40,1	119
3,829	1,235	39,0	133
5,140	1,64	38,6	135
7,734	2,42	37,8	137

Solvente: *Acetofenone*, $C_8H_8O = 120$, p. f. $19^{\circ},5$.

Corpi sciolti: *p. acetilfenolo*, $C_8H_8O_2 = 136$, p. f. 107° .

0,8233	0°,25	41,3	186
1,730	0,53	41,6	184
2,881	0,85	40,1	191
4,224	1,23	39,6	194
6,274	1,78	38,5	199

(1) Biltz, *Die Praxis der Molekelgewichtsbest.* pag. 82.

p. amminoacetofenone, $C_8H_9NO = 135$, p. f. 106°.

0,4211	0°,19	60,9	125
0,8591	0 ,38	59,7	127
1,099	0 ,48	58,9	129
2,405	0 ,99	55,5	137
4,665	1 ,84	53,2	143

Solvente: *Trifenilmetano*, $C_{19}H_{16} = 244$, p. f. 92°.

Corpo sciolto: *Trifenilcarbinolo*, $C_{19}H_{16}O = 260$, p. f. 159°.

K = 124,5.

0,8236	0°,35	109,2	296
1,634	0 ,72	114,6	282
2,785	1 ,22	113,9	284
4,850	2 ,18	116,8	277

Solvente: *Acido acetico*, $C_2H_4O_2 = 60$, p. f. 14°,5.

Corpo sciolto: *Acido glicolico*, $C_2H_4O_3 = 76$, p. f. 78°.

K = 39

0,6571	0°,25	28,9	102
1,619	0 ,63	29,5	100
2,883	1 ,12	29,4	100
4,658	1 ,78	29,0	102
7,046	2 ,56	27,6	107

Non fu possibile eseguire determinazioni crioscopiche in benzofenone. Questo corpo, come il mentolo ed altri, dà fortissimi sovraraffreddamenti, e in specie quando viene riscaldato per qualche tempo, assume difficilmente lo stato cristallino anche dopo l'aggiunta di cristalli. Non riuscimmo a trovare, con sostanze normali, un valore della costante che si avvicinasse a quello proposto da Eykman⁽¹⁾. Quando poi al benzofenone si aggiunge il p. benzoilfenolo, si ottengono miscele che fuse si mantengono ancora liquide a — 10° circa. Tali proprietà del benzofenone furono confermate da recenti studi di Schaum⁽²⁾ e specialmente fu posta in rilievo la sua attitudine ad assumere degli stati labili e metastabili.

Tuttavia, tra il benzofenone e il p. benzoilfenolo sembra sussistere la regola morfotropica del Groth secondo la quale l'ossidrilone non altera il grado di simmetria, ma i rapporti assiali in un'unica direzione.

(1) Zeitschrift f. phys. Chem., vol. IV, pag. 504.

(2) Id. id.

Di fatto E. Wickel (¹) dà per il benzofenone, il rapporto parametrico

$$a:b:c = 0,8511:1:0,6644.$$

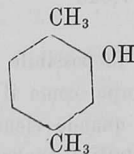
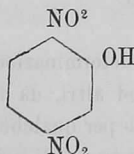
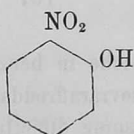
Il dott. Boeris, che ha avuto la gentilezza di misurare il benzoilfenolo inviatogli, trova il rapporto parametrico:

$$a:b:c = 0,91822:1:1,29007$$

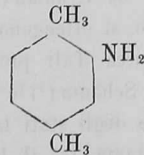
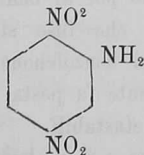
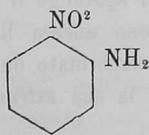
il quale, assumendo una speciale orientazione, diventa:

$$a:b:c = 1,08901:1:0,64503.$$

La verifica sperimentale delle nostre previsioni, se non si può dire completa, è però certo molto soddisfacente. In genere si conferma che i corpi appartenenti a gruppi molto diversi, quando differiscono dai solventi per un solo ossidrilico o per un ammino sostituito ad un atomo di idrogeno, hanno marcata tendenza a formare col solvente soluzione solida. Le anomalie crioscopiche osservate sono talora molto manifeste, tal'altra poco; ma in tutti i casi sarebbe difficile trovare per esse una spiegazione soddisfacente se non ricorrendo all'ipotesi della formazione di soluzione solida. Sui quindici casi esaminati in queste esperienze, si contano però tre eccezioni: due di esse sono rappresentate dal comportamento normale dell'ortonitrofenolo in nitrobenzina e del 2-4 dinitrofenolo in m. dinitrobenzina. Ora facciamo notare che, relativamente alla posizione occupata nel nucleo dai sostituenti, i due corpi corrispondono al paraxilenolo, che è esso pure normale in soluzione di paraxilene, come dimostrò Paternò:



Presentano invece la prevista anomalia le due nitroaniline e la xilidina



La terza eccezione alla regola summentovata è costituita dal comportamento normale del p. amido acetofenone in acetofenone.

Si potrebbe obiettare che l'anomalia delle nitroaniline nel modo di esplicarsi differisce dal consueto, giacchè i pesi molecolari crescono rapida-

(¹) Zeitschrift f. Kryst. u. Min., 11, 80.

mente con le concentrazioni ed il coefficiente di ripartizione del corpo fra la fase liquida e la solida, calcolato secondo la formola di Beckmann, è ben lungi dal rimanere costante. Ma tale fenomeno, si osservò anche in altri casi nei quali l'anomalia crioscopica è indubbiamente causata da separazione del corpo sciolto col solvente, quali ad esempio l'acido salicilico in benzoico, il dipiridile in difenile ecc.

È interessante il comportamento anomalo del trifenilcarbinolo in trifenilmetano, giacchè in tal caso l'ossidrilico è sostituito per la prima volta ad un idrogeno non attaccato a carboni del nucleo benzolico. Ma anche più notevole è l'anomalia crioscopica dell'acido glicolico nell'acetico. Nei composti a catena aperta è la prima volta che si osserva anomalia fra sostanze differenti per un ossidrilico. Questo fatto, unito a quelli riscontrati da Bruni ed a quelli che comunicammo nella precedente Nota, dimostrano che non havvi differenza sostanziale rispetto all'influenza che esercitano i sostituenti sulla variazione di configurazione, fra composti a catena chiusa e quelli a catena aperta.

Non si fecero esperienze sull'acido amidoacetico o glicocollo, in causa della sua piccolissima solubilità nell'acido acetico. Del resto, data la formola di costituzione generalmente ammessa per la glicocollo, si comprende ch'essa non presenti più alcuna analogia di configurazione con l'acido acetico.

Fisiologia. — *Il sodio e il potassio negli eritrociti del sangue di varie specie animali e in seguito all'anemia da salasso* (1).
Nota del dott. FIL. BOTTAZZI e I. CAPPELLI, presentata dal Corrispondente FANO.

Durante l'anno scolastico 1895-96, facendo, in collaborazione col professore G. Fano, delle ricerche sulla pressione osmotica dei liquidi dell'organismo (2) io ebbi occasione di cavar sangue da una quantità di cani e di conigli. Nella stessa epoca, avendo istituito, in collaborazione col dott. V. Duceschi, delle indagini sul sangue degli animali inferiori (3), ebbi anche occasione di dissanguare un gran numero di rane, rospi, tartarughe, uccelli ecc. In queste ricerche veniva impiegato quasi sempre il siero del sangue defibrinato; e, poichè la centrifugazione di questo era fatta in tubi simili a quelli da me descritti in una mia precedente pubblicazione *Sul metabolismo dei corpuscoli rossi del sangue* (4), io ero in grado di raccogliere la pol-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia di Firenze.

(2) Arch. ital. de Biologie, tom. XXVI, pag. 45-62, 1896.

(3) Arch. ital. de Biologie, tom. XXVI, pag. 161-172, 1896.

(4) « Lo Sperimentale » (Sez. Biol.), ann. XLIX, pag. 363, 1895.