

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVII.
1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

la cabasite nella porfirite di Capo Marargiu con pochissimi cristalli e che non fu ancora pubblicata.

Quindi la cabasite in Sardegna è stata finora trovata in quattro forme litologiche diverse che per età andrebbero in quest'ordine: granulite, porfirite, tufo vulcanico antico, basalto.

Chimica. — *Soluzioni solide e miscele isomorfe fra composti a catena aperta, saturi e non saturi.* Nota 3^a di G. BRUNI e F. GORNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Esponiamo in questa Nota il seguito nelle nostre ricerche intorno alla formazione di soluzioni solide fra composti organici di analoga costituzione. Abbiamo con esse cercato di estendere le nostre cognizioni intorno al comportamento di questi corpi, sia per confermare le regole già trovate con altri esempi, sia per vedere fino a quali limiti possa estendersi la loro validità. Queste ricerche non sono ancora completate, ma diamo qui i risultati finora ottenuti.

I. Abbiamo voluto verificare se le relazioni di isomorfismo che si hanno fra stilbene e dibenzile, si verificano anche fra i loro omologhi: come tali abbiamo scelto il p.p.dimetilstilbene ed il p.p.dimetildibenzile.

Il p.p.-dimetildibenzile fu preparato col metodo recentemente indicato da Moritz e Wolfenstein (1), cioè facendo bollire per alcune ore p.xilolo con una soluzione acquosa di persolfato potassico. Noi abbiamo anzi avuto rendimenti migliori di quelli indicati dai suaccennati autori, avendo avuto circa il 35 % del teorico in dibenzile, e solamente tracce di aldeide toluica. Il p.p.dimetildibenzile cristallizzato dall'alcool fondeva a 82°.

Il p.p.dimetilstilbene ci fu favorito dal prof. dott. Karl Elbs (2) che per primo lo preparò. Fondeva a 177°.

Come era a prevedersi, sciogliendo quest'ultimo prodotto che fonde più alto nel primo, si ha un innalzamento del punto di congelamento.

Concentrazione	Innalzamento termometrico
0,213	0,05
0,609	0,15
1,494	0,26
2,794	0,42
5,198	0,52

(1) Berichte XXXII, 2532.

(2) All'illustre professore di Giessen, che con estrema gentilezza pose a mia disposizione questo ed altri preziosi prodotti sui quali mi riservo di sperimentare in seguito, esprimo i sensi della mia più viva riconoscenza.

G. BRUNI.

L'isomorfismo esistente fra stilbene e dibenzile si ritrova, quindi, anche fra i loro omologhi. Estenderemo presto queste ricerche ad altri omologhi di questi corpi ed altresì a quelli dell'azobenzolo.

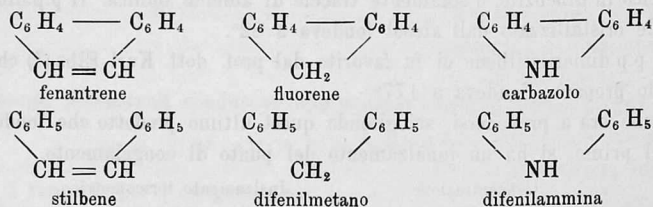
È pure nostra intenzione di verificare la formazione di soluzione solida fra i composti a triplo legame, ed i corrispondenti a legame semplice e doppio. Essa oltrechè probabile a priori è resa ancora più certa dalle recenti osservazioni di G. Boeris (1), il quale trovò che il tolano è affatto isomorfo collo stilbene e col dibenzile.

II. Dalle ricerche di varî autori e specialmente di Garelli è noto che due composti ciclici i quali differiscano fra loro per la sostituzione, *nella*

catena chiusa di un gruppo >CH_2 od >NH ad un gruppo $\begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \parallel \\ \diagdown \text{CH} \end{array}$, for-

mano fra loro soluzione solida. Così il benzolo fa soluzione solida col ciclo-pentadiene e col pirrolo; la naftalina coll'indene e coll'indolo; il fenantrene col fluorene e col carbazolo. Avendo noi provato nei nostri lavori precedenti (2) che molte delle regole di Garelli possono estendersi ai composti a catena aperta, era interessante il vedere se le sostituzioni sopraindicate operate *in una catena aperta* lasciassero sussistere quelle analogie di configurazione che permettono a due corpi di cristallizzare assieme.

Abbiamo perciò esaminato il comportamento crioscopico dello stilbene nel difenilmetano e della difenilammina. Le relazioni che esistono fra questi tre corpi si possono assai bene paragonare con quelli fra fenantrene, fluorene e carbazolo.



Però mentre i corpi della prima serie cristallizzano assieme in misura tale da farli ritenere isomorfi, quelli della seconda serie presentano — sciolti gli uni negli altri — un comportamento normale indicante che la capacità a cristallizzare assieme è affatto scomparsa. Così fin dall'anno scorso noi abbiamo provato (l. c.) che difenilmetano e difenilammina non formano fra loro soluzione solida. Anche lo stilbene sciolto in questi due solventi è affatto normale, come dimostrano le misure seguenti:

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. 1900, 1° sem.

(2) Ibidem, 1899, 1° sem., 454, 570.

Concentrazione Abbassam. termometrico Peso molecolare
 $C_{14}H_{12} = 180$

Solvente: *Difenilmetano* — K = 66

0,738	0,285	171
1,707	0,64	176
2,809	1,05	177

Solvente: *Difenilammina* — K = 88

1,287	0,64	172
3,319	1,575	181
5,451	2,51	186

Anche il dibenzile sciolto in difenilmetano ha comportamento affatto normale:

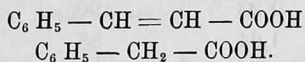
$C_{14}H_{14} = 182$

1,367	0,505	179
2,855	1,395	182
6,352	2,295	183

Si deve però notare che allorchè si abbia un aggruppamento

$$\begin{array}{l} R - CH \\ \quad \quad \parallel \\ R_1 - CH \end{array}$$

in una catena aperta sono, come è notissimo, possibili due configurazioni: la maleinoide e la fumaroide. Noi abbiamo già dimostrato (l. c.) che dei due isomeri è il fumarico quello che ha analogie di configurazione col corrispondente composto a legame semplice ed è con esso isomorfo. In base a questo si potè anzi dedurre che allo stilbene, secondo le ricerche nostre e di Garelli e Calzolari (1), spetta la forma fumaroide. Per definire la questione che ci eravamo posta era quindi necessario di esaminare un caso nel quale si avessero entrambi gli isomeri, e vedere se nessuno dei due possa formare soluzione solida col composto contenente il gruppo >CH_2 . Come corpi i quali presentano queste relazioni, noi abbiamo scelti gli acidi cinnamico ed allocinnamico, e l'acido fenilacetico:



Dei primi due noi abbiamo già provato (l. c.) che l'acido cinnamico comune cristallizza assieme col corrispondente composto saturo — acido fenilpropionico — e gli compete quindi la forma fumaroide; che l'acido allocin-

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1899, 1° sem., 579.

namico invece è nel fenilpropionico affatto normale e possiede quindi la configurazione maleinoide.

Nell'acido fenilacetico essi hanno però entrambi comportamento normale. Anche qui dunque (qualunque sia la configurazione nello spazio) la capacità di formare soluzione solida è al tutto scomparsa.

Siccome dell'acido fenilacetico non era nota la depressione molecolare fu determinata approssimativamente con alcune sostanze normali e trovata: $K = 90$.

Concentrazione Abbass. termom. Depress. molec. Peso molec.

Difenile: $C_{12}H_{10} = 154$

0,644	0,395	94	147
1,333	0,805	93	149
2,220	1,30	90	154

Acido benzoico: $C_7H_6O_2 = 122$

0,823	0,63	93	118
2,084	1,515	89	122
3,874	2,70	87	129

Acido salicilico: $C_7H_6O_3 = 138$

0,761	0,485	88	141
1,687	1,105	90	138
3,124	1,945	86	145

Acido cinnamico: $C_9H_8O_2 = 148$

0,844	0,51	89	149
1,697	1,02	89	150
2,955	1,74	87	153

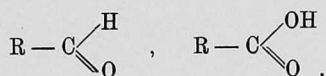
Acido allocinnamico: $C_9H_8O_2 = 148$

0,909	0,555	90	147
2,030	1,23	90	149
3,267	1,94	88	152

III. È noto dalle ricerche di Garelli che, allorchè due composti differiscono fra loro per la sostituzione di un ossidrilico ad un atomo d'idrogeno, essi formano soluzione solida. Garelli provò questo anzitutto con numerosi esempi per quei corpi nei quali l'ossidrilico è attaccato ad un atomo di car-

bonio facente parte di un nucleo chiuso. In seguito però alle ricerche di uno di noi sulle soluzioni solide fra composti a catena aperta, Garelli e Calzolari (1) provarono che anche quando l'ossidrile sia sostituito in una catena aperta, i due corpi possono cristallizzare assieme. Così l'acido acetico e l'acido glicolico.

Fra le coppie di corpi che differiscono fra loro per un ossidrile legato ad un atomo di carbonio non facente parte di una catena chiusa, sono delle più interessanti quelle formate da un aldeide col rispettivo acido carbossilico:



Abbiamo quindi voluto sperimentare se anche in questo caso si abbia formazione di soluzione solida. E dalle nostre esperienze sembra che ciò realmente accada. Noi abbiamo usato come solvente l'aldeide p.nitrobenzoica (p. fus. 58°) sciogliendovi il corrispondente acido p.nitrobenzoico (p. fus. 141°). Non essendo nota la depressione molecolare, abbiamo dovuto determinarla approssimativamente sciogliendovi alcune sostanze presumibilmente normali.

Concentrazione Abbass. termometr. Depress. molec. Peso molec.

Difenile: C₁₂ H₁₀ = 154

0,817	0,365	69	157
2,168	1,005	71	151

Acido benzoico: C₇ H₆ O₂ = 122

0,756	0,425	69	125
1,606	0,88	67	127
3,286	1,76	65	131

Acido cinnamico: C₉ H₈ O₂ = 148

1,869	0,895	71	146
-------	-------	----	-----

Acido p.nitrobenzoico: C₇ H₇ O₄ N = 167

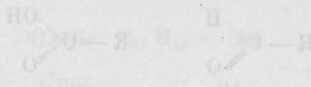
0,735	0,25	57	206
1,689	0,605	60	195
3,001	1,12	62	188

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1899, 2° sem.

Mentre gli acidi benzoico e cinnamico sono normali, l'acido nitrobenzoico presenta quindi una anomalia notevolissima e che non potrebbe ascrivarsi ad altro che a formazione di soluzione solida. Prima di trarre conclusioni definitive saranno però necessarie ulteriori esperienze.

Noi avevamo tentato di sperimentare colla m.nitrobenzaldeide, ma essa si mostrò assolutamente inadatta a determinazioni crioscopiche anche approssimative. Gli acidi corrispondenti poi hanno un punto di fusione troppo elevato ed una volatilità troppo grande per poter servire utilmente.

V. C.



Abbiamo quindi voluto sperimentare se anche in questo caso si abbia formazione di soluzione solida. E dalle nostre esperienze risulta che ciò realmente accade. Noi abbiamo usato come solvente l'alcol p-nitrobenzoico (p. fus. 141.7) e abbiamo ottenuto il corrispondente acido p-nitrobenzoico (p. fus. 141.7) con un punto di fusione che è superiore a quello dell'alcol. Questo fatto ci ha permesso di determinare approssimativamente il coefficiente di associazione presuntivamente normale.

Concentrazione. Acido benzoico. 1.0000 mole. 1.0000 mole.

Acido benzoico: C₇H₆O₂ = 122

0.017	0.005	0.005	0.017
0.016	0.005	0.005	0.016
0.015	0.005	0.005	0.015

Acido benzoico: C₇H₆O₂ = 122

0.127	0.032	0.032	0.127
0.127	0.032	0.032	0.127
0.127	0.032	0.032	0.127

Acido cinnamico: C₉H₈O₂ = 148

0.140	0.032	0.032	0.140
0.140	0.032	0.032	0.140
0.140	0.032	0.032	0.140

Acido p-nitrobenzoico: C₇H₅O₃N = 167

0.175	0.032	0.032	0.175
0.175	0.032	0.032	0.175
0.175	0.032	0.032	0.175

Il coefficiente di associazione per l'acido benzoico è stato trovato essere uguale a 1.0000, per l'acido cinnamico a 1.0000, e per l'acido p-nitrobenzoico a 1.0000. Questo risultato conferma che in questi casi non si ha formazione di soluzione solida.