

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Questa trasformazione dell'acidina ci ha fatto pensare che anche gli idrocarburi polinucleari potrebbero comportarsi analogamente.

La naftalina ⁽¹⁾ e l'antracene ⁽²⁾ vennero già sottoposti alla idrogenazione, ma a temperature relativamente basse; noi stiamo ora sperimentando con queste sostanze a temperature più elevate.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico* ⁽³⁾. Nota I di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il cicloesano od esaidrobenzolo che fu per lungo tempo una sostanza difficile ad ottenersi in grande quantità, poichè nè il processo di idrogenazione del nucleo benzolico proposto da Baeyer ⁽⁴⁾, nè la modificazione adottata da Markownikoff ⁽⁵⁾ eran tali da permettere un buon rendimento, è oggi un corpo facilmente accessibile, tanto che lo si può avere in commercio in quantità considerevoli. Questo in grazia agli studi di Sabatier e Senderens ⁽⁶⁾, i quali utilizzando, nelle reazioni di idrogenazione, le proprietà catalitiche dei metalli suddivisi e specie del nickel, seppero trarne profitto per idrogenare il benzolo non solo, ma molti suoi omologhi ed altri derivati ancora. Se poi si nota che recentemente Ipatiew ⁽⁷⁾ nel laboratorio di Artiglieria di Pietroburgo dimostrò che quando si faccia reagire su composti a nucleo benzolico l'idrogeno sotto pressione, alla temperatura di 120° e in presenza di nickel ridotto, si hanno quasi quantitativamente i prodotti esaidrogenati corrispondenti, si capisce come il cicloesano e gli altri prodotti contenenti anelli completamente idrogenati stiano per divenire assai comuni. Per questo ho creduto non privo d'interesse l'intraprendere lo studio di alcune proprietà fisico-chimiche di queste sostanze idrogenate; e per incominciare riferisco qui i primi risultati avuti col cicloesano.

Sebbene da parecchi dati sperimentali finora ottenuti mi risulti che il cicloesano come solvente crioscopico si comporta quasi identicamente al benzolo (sostanza quest'ultima che fu sperimentata crioscopicamente da molti autori, basti citare Raoult, Beckmann, Paternò, Bruni, Auwers, Garelli ecc.), non intendo tuttavia descrivere ora come si comportino le varie classi di sostanze sciolte in cicloesano, perchè mi riservo di far questo quando le ri-

⁽¹⁾ Sabatier e Senderens, *Comptes Rend.* CXXXII, 1257; H. Leroux, *C. R.* CXXXIX, 672.

⁽²⁾ Godchot, *C. R.* CXXXIX, 604.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽⁴⁾ *Ann. d. Ch.* 278, 110.

⁽⁵⁾ *Journ. russ. chem. Ges.* 30, 151.

⁽⁶⁾ *Compt. Rend.* 132. 210. 566.

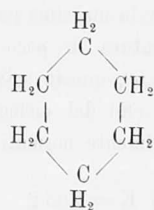
⁽⁷⁾ *Berichte d. deut. chem. Ges.* 1907, 1281.

cerche intraprese saranno più estese e un maggior numero di fatti permetterà di trarre conclusioni sicure.

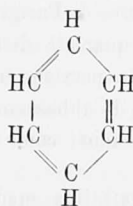
Voglio però fin d'ora esporre alcune interessanti anomalie crioscopiche avute con sostanze le quali presentano col cicloesano stesso una certa analogia di costituzione chimica.

Si sa difatti in seguito a numerosi studi, di cui molti compiuti in questo Laboratorio massime da Magnanini, da Garelli e da Bruni, che nella maggior parte dei casi in cui la legge di van' t Hoff sul congelamento delle soluzioni diluite non è seguita strettamente, questo avviene perchè la somiglianza più o meno spiccata di costituzione o di configurazione molecolare tra il solvente che deve gelare e la sostanza sciolta, fa sì che una porzione del corpo sciolto si separi col solvente all'atto del congelamento. Non è il caso di ripetere i fatti più comuni, nè di riportare i vari gruppi (cosiddetti isomorfogeni) che sostituiti ad un atomo o ad un complesso atomico possono determinare la formazione di cristalli misti fra due sostanze: questi gruppi isomorfogeni furono già classificati in varie serie da Bruni (1).

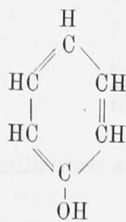
Rimanendo vere le norme finora riscontrate per le anomalie crioscopiche, era facile prevedere che dovevano esservi parecchie sostanze capaci di comportarsi in modo anomalo (crioscopicamente) qualora venissero sciolte in cicloesano. E per vero tutti i corpi trascritti nel seguente quadro si mostrarono, quali più, quali meno, anormali:



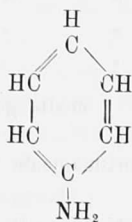
cicloesano



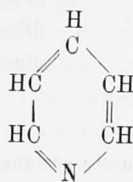
benzolo



fenolo

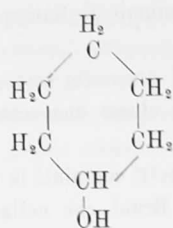


anilina

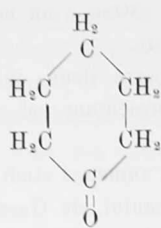


piridina

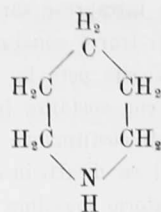
(1) *Ueber feste Lösung*, Ahrens Sammlung, 1901.



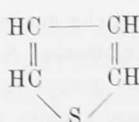
cicloesanol



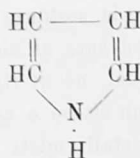
cicloesanone



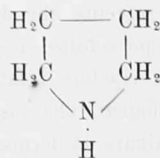
piperidina



tiofene



pirrolo



pirrolidina

È il caso di osservare come tutti questi corpi sono anche capaci di fare soluzioni solide col benzolo (eccetto il cicloesanol e il cicloesanone che non furono ancora sperimentati).

Il cicloesano che servì per queste esperienze venne acquistato dalla Ditta Poulenc Frères di Parigi. Esso bolliva per la massima parte a 81°-81,5°, solo una piccola quantità distillava a temperatura di poco più elevata: si impiegò sempre la porzione bollente a 81°-81,5°, questa solidificava a 6,2°.

La costante di abbassamento molecolare (K) del cicloesano venne determinata sciogliendovi come corpi presumibilmente normali:

naftalina	media del valore di K =	203.2
difenile	" "	202.3
p-xilolo	" "	203.0
m-xilolo	" "	206.4
dibenzile	" "	204.5
cimolo	" "	203.0
	media generale	203.0

Tutte queste sostanze furono opportunamente purificate, sia ricristalizzandole, sia distillandole.

Qui mi basta l'aver riportato i singoli valori medi: i dati sperimentali completi verranno pubblicati in altro luogo.

Gli idrocarburi (eccetto il benzolo) hanno comportamento normale, tanto che si possono fare buone letture per la costante. Il cicloesano è uno fra i

corpi organici, che hanno la costante di abbassamento più elevata, a questa si avvicina la costante trovata da Bruni e Padoa (1) pel tribromofenolo simmetrico ($K = 204$).

Il calore latente di fusione che in base alla formula di van't Hoff si calcola pel cicloesano, è

$$w = 7.68.$$

Il cicloesano è però un solvente che gela quasi senza sopraraffreddamento, tutto al più si può notare nelle migliori condizioni che il termometro, durante il congelamento, sale di qualche centesimo di grado: ciò non ostante le letture che si fanno sono sempre concordanti. Non occorrono precauzioni per l'umidità; conviene agitare continuamente coll'agitatore la massa che sta per solidificare.

Tutti i prodotti con cui si sperimentò, quando non è detto in modo specificato, provenivano dalla fabbrica di Kahlbaum.

Il benzolo era di quello che serve nelle ricerche dei pesi molecolari; il fenolo fu ridistillato e adoprata la parte bollente a $182,5^\circ$ esso si scioglie fin da principio stentatamente nel cicloesano, oltre il 4% non è più solubile a freddo; l'anilina bolliva costante a 183° ; la piridina a 116° e 757^{mm} ; la piperidina (dopo essere stata bollita a ricadere su potassa caustica fusa) a $106-107^\circ$; il tiofene a 85° . Il pirrolo fu purificato facendone il composto potassico e da questo rimettendolo in libertà, p. eb. $129-130^\circ$ a 760^{mm} .

Nella determinazione con pirrolo si osserva che le letture della temperatura si fanno a stento, poichè la colonna termometrica non si innalza durante la solidificazione, ma semplicemente si arresta nella discesa.

La pirrolidina mi venne gentilmente regalata dal collega dott. Padoa e qui lo ringrazio, che l'ottenne assieme ad altre basi nella riduzione del pirrolo con nickel e idrogeno. Dopo ripetute distillazioni su ossido di bario ed in corrente di idrogeno, venne raccolta la porzione bollente a $85-87^\circ$ a 761^{mm} . Le determinazioni con pirrolidina e piperidina furono fatte in corrente di idrogeno secco e privo di anidride carbonica.

Il cicloesanolo ed il cicloesanone furono acquistati dalla Casa Poulenc Frères a Parigi; entrambi vennero purificati rispettivamente dal cicloesanone e dal cicloesanolo, che li accompagnavano, trattandoli con bisolfito alcalino. Il cicloesanolo dopo purificazione distillava a 161° ed il cicloesanone a 155° .

Tutte le sostanze liquide vennero pesate ed introdotte nell'apparecchio Beckmann entro palline di vetro.

Ecco ora i risultati sperimentali:

Solvente: cicloesano C_6H_{12} p. solidificazione $6,2^\circ$; p. eb. $81-81,5^\circ$.

(1) Gazz. Ch. It. 1903, I, 78.

Corpo sciolto	Concentrazione in gr per 100 gr. solvente	Abbassamento termometrico <i>d</i>	Peso molecolare trovato (K = 203)
	0.5606	1.14	99
Benzolo $C_6H_6 = 78$	1.175	2.35	101
	1.873	3.70	102
Fenolo $C_6H_5O = 94$	1.749	1.48	240
	3.117	2.00	316
Anilina $C_6H_7N = 93$	0.402	0.77	106
	0.7232	1.40	105
	1.512	2.74	112
	3.053	4.57	136
Piridina $C_5H_5N = 79$	0.8032	1.49	109
	1.606	2.93	111
	2.384	4.21	115
	2.934	5.23	114
Cicloesano $C_6H_{12}O = 100$	0.420	0.11	775
	1.129	0.21	1091
	1.983	0.28	1438
	3.804	0.48	1609
Cicloesano $C_6H_{10}O = 98$	0.3636	0.16	461
	1.070	0.44	493
	1.755	0.70	509
	2.885	1.11	527
	0.7411	0.21	716
	1.394	0.395	716
Piperidina $C_5H_{11}N = 85$	1.881	0.545	700
	2.306	0.670	698
	3.116	0.910	695
	0.516	0.99	106
	1.669	3.13	108
Tiofene $C_4H_4S = 84$	2.619	4.85	109
	4.089	7.46	111
	5.288	9.50	113
Pirrolo $C_4H_5N = 67$	0.6426	1.55	84
	2.072	3.75	113
Pirrolidina $C_4H_9N = 71$	0.5516	1.54	73
	1.356	2.50	110
	2.246	4.09	111

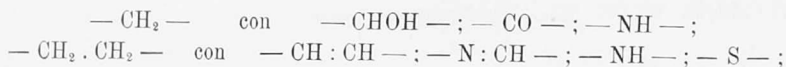
La grandissima anomalia del fenolo e specie del cicloesano, dipende con ogni verosomiglianza dal fatto che si sommano qui due cause, quella della somiglianza di costituzione e quella della presenza dell'ossidrilico; poichè, come si sa, i corpi ossidrilati mostrano in generale anomalie crioscopiche (dovute a polimerizzazioni) se sciolti in idrocarburi. Difatti il cicloesano, che ha maggiore somiglianza di costituzione col cicloesano di quel che non l'abbia il fenolo, dà valori molto più anomali di quest'ultimo. Invece la forte anomalia della piperidina deve attribuirsi alla somiglianza di costituzione tra solvente e corpo sciolto. È interessante il fatto che la tendenza a dare soluzioni solide è maggiore tra cicloesano e piperidina che non tra benzolo e piperidina.

I risultati ora ottenuti servono ancora una volta a dimostrare:

che la condizione principale perchè le varie sostanze possano dare cristalli misti, è quella di una somiglianza di costituzione molecolare e non di carattere chimico;

che, per quanto riguarda la proprietà di cristallizzare assieme, un anello di cinque termini corrisponde ad uno di sei;

che in generale in una catena chiusa possono sostituirsi i gruppi:



senza che ne soffra la configurazione della molecola. A questo proposito si può notare che la sostituzione di un gruppo $\text{— CH}_2\text{—}$, facente parte di una catena chiusa, con gruppi assai diversi non impedisce la formazione di cristalli misti tra le due sostanze, od almeno tale influenza è meno accentuata che nel caso in cui la sostituzione si faccia in una catena aperta;

che i composti ciclici e nuclei del tipo benzolico danno soluzioni solide coi relativi composti ciclici completamente idrogenati. Ciò almeno succede quando i primi vengono sciolti nei secondi; il caso inverso pare, da alcune ricerche che ho in corso, non si avveri.

Le esperienze col cicloesano verranno continuate. Per ultimo ringrazio pubblicamente il laureando in chimica sig. Francesco Benati per il costante aiuto portato in queste ricerche.

PERSONALE ACCADEMICO

IL PRESIDENTE dà il triste annuncio della perdita subita dall'Accademia nella persona del Socio sen. prof. FRANCESCO SIACCI, mancato ai vivi il 31 maggio 1907; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Meccanica, sino dal 7 gennaio 1872.

E. M.
