

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

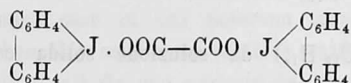
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

La determinazione della grandezza molecolare dell'acetato venne crioscopicamente fatta in uretano etilico, in cui però non è molto solubile. Si trovò 376 invece del teorico 338.

La soluzione alcalina primitiva precipita colla maggior parte degli acidi o coi relativi sali alcalini. Il cloruro si ha in forma di precipitato bianco voluminoso, il bromuro è leggermente giallo, più giallo è l'ioduro: il solfato, il fosfato, il nitrato (da soluzioni più concentrate) sono bianchi, il cromato è giallo, il bicromato di color giallo più intenso, ecc.

L'ossalato cristallizza facilmente dall'acqua in prismi incolori, che all'aria ed alla luce si colorano più o meno in giallo o in rossiccio; fonde a 191-192° con decomposizione. L'analisi diede i numeri richiesti per la formula:



Si ottenne ancora la base dibattendo il diidosodifenile oppure anche il diiodidifenile con ossido d'argento umido, la soluzione alcalina, che così si ottiene precipita con tutti i reattivi innanzi enumerati: concentrando il liquido si separa la sostanza basica.

In queste ricerche sono stato validamente coadiuvato dall'opera del laureando in chimica sig. Giuseppe Benati, che qui ringrazio pubblicamente.

**Chimica.** — *Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati* (1). Nota di LUIGI MASCARELLI e di UGO PESTALOZZA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Dalle ricerche compiute in questi ultimi anni sulle soluzioni solide si è indotti a credere che siano capaci di dare cristalli misti fra loro composti a catena chiusa coi loro derivati idrogenati, fino a che gli atomi di idrogeno addizionati non tolgono la struttura ciclica; pei composti a catena aperta il caso è più complicato a causa degli isomeri, che possono presentarsi nello spazio (isomeria fumaroida e malenoide) (2).

Ora che l'idrogenazione a mezzo dell'idrogeno in presenza di nickel suddiviso ha dato al Sabatier ed al Senderens (3) risultati così fruttuosi e che le modificazioni da Ipatiew (4) apportate a questo metodo dimostrano

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Bruni e Gorni, Gazz. chim. ital., 1900, I, 55.

(3) Compt. Rend., 132, 210, 566 ecc.

(4) Ber. d. d. Ch. Ges., 1907, 1281.

come ormai più nessuna sostanza aromatica sfugge alla idrogenazione completa, ci rimaneva semplificato d'assai il compito di procurarci le sostanze prime per le ricerche in proposito. Non ci parve quindi privo d'interesse l'intraprendere lo studio del comportamento crioscopico tra composti aromatici ed i relativi derivati esaidrogenati, adoperando gli uni o gli altri come solvente a seconda che le proprietà fisiche delle sostanze ce lo permettevano.

Gli esempi che si riscontrano nella letteratura di ricerche crioscopiche fatte con corpi ciclici più o meno idrogenati si riducono a pochi, così: l'anidride maleica ( $C_4 H_2 O_3$ ) dà soluzione solida colla succinica ( $C_4 H_4 O_3$ ) (solvente) <sup>(1)</sup>.

la diidronaftalina ( $C_{10} H_{10}$ ) dà soluzione solida colla naftalina ( $C_{10} H_8$ ) (solvente) <sup>(2)</sup>.

il tetraidrodifenile ( $C_{12} H_{14}$ ) dà soluzione solida col difenile ( $C_{12} H_{10}$ ) (solvente) <sup>(3)</sup>.

il mentolo ( $C_{10} H_{20} O$ ) dà soluzione solida col timolo ( $C_{10} H_{14} O$ ) (solvente) <sup>(4)</sup>.

Quest'ultimo è il solo esempio che corrisponda esattamente al nostro caso.

Ci servimmo per queste determinazioni del solito apparecchio Beckmann: il termometro era diviso in centesimi di grado. Le sostanze liquide furono introdotte nell'apparecchio mediante palline di vetro tarate.

Le sostanze usate, quando non è detto in modo specificato, sono della fabbrica Kahlbaum di Berlino; tutte vennero purificate per distillazione o per cristallizzazione.

I corpi con cui sperimentammo sono:

cicloesano ( $C_6 H_{12}$ ) in benzolo ( $C_6 H_6$ ) e viceversa  
esaidro-*p*-xilolo ( $C_8 H_{10}$ ) in *p*-xilolo ( $C_8 H_{10}$ )  
esaidro-naftalina ( $C_{10} H_{14}$ ) in naftalina ( $C_{10} H_8$ )  
cicloesanolo ( $C_6 H_{12} O$ ) in fenolo ( $C_6 H_6 O$ )  
esaidro-*o*-cresolo ( $C_7 H_{14} O$ ) in *o*-cresolo ( $C_7 H_8 O$ )  
esaidro-*p*-cresolo ( $C_7 H_{14} O$ ) in *p*-cresolo ( $C_7 H_8 O$ )  
acido esaidrobenzoico ( $C_7 H_{12} O_2$ ) in benzoico ( $C_7 H_6 O_2$ )

Come si vede subito, nessuna delle sostanze adoperate (se si eccettua la coppia cicloesano e benzolo) permette di studiare il comportamento crioscopico dei composti aromatici sciolti nei relativi esaidrogenati, poichè la temperatura di congelamento di questi ultimi è così bassa, che non si presta ad esperienze di tal natura. Quindi le nostre ricerche sono appena iniziate,

<sup>(1)</sup> Garelli. Gazz. chim. it., 1894, II, 252.

<sup>(2)</sup> Küster, Zeit. f. phys. Ch., 8, 592.

<sup>(3)</sup> Garelli, Gazz. chim. it., 1893, II, 360.

<sup>(4)</sup> Garelli e Calzolari, Gazz. chim. it., 1899, II, 258.

nè figurano ancora nello specchio ora dato certe sostanze che sarebbe necessario studiare per risolvere la questione ora accennata.

L'unica coppia che si prestava a risolvere il quesito suaccennato era quella del cicloesano e benzolo, e con questa si fecero le determinazioni. Anche colla coppia cicloesano e fenolo speravamo di fare altrettanto, ma, come vedremo più tardi, il cicloesano, sebbene geli a temperatura sperimentabile, non ha le qualità per cui si presti ad esser usato come solvente in crioscopia. L'acido esaidrobenzoico poi, che fonde a 28° circa, non potè essere adoprato come solvente crioscopico pel suo prezzo troppo elevato.

Avvertiamo subito che, in tutti i casi finora da noi contemplati, si riscontrò sempre, che composti esaidrogenati sciolti nei relativi composti aromatici danno un abbassamento normale del punto di congelamento.

Viceversa, nell'unico caso in cui poterono esser fatte misure per un composto aromatico (benzolo) sciolto nel relativo esaidrogenato (cicloesano) si ebbero valori anormali e tali da non porre in dubbio trattarsi di formazione di cristalli misti tra le due sostanze.

Ecco ora i dati sperimentali.

Premettiamo che dalle determinazioni da noi fatte per stabilire la costante di abbassamento molecolare dell'*o*-cresolo (di cui ci serviamo poi) risultò: (¹).

determinazioni con difenile,	media del valore di K	= 54.46
"	naftalina "	" K = 57.12
"	dibenzile "	" K = 57.01
	media generale	56.2

Se si applica la regola empirica di Ravult (²) si trova:

$$K = 108 \times 0.62 = 66.9$$

valore che concorda solo approssimativamente con quello trovato sperimentalmente, cosa questa che succede in molti altri casi.

Colla nota formola di van't Hoff si calcola, che il calore latente di fusione per un chilogramma di *o*-cresolo è

$$w = 0.02 \frac{(303.5)^2}{56.2} = 32,78 \text{ cal. e per una gr. molecola} = 3.54 \text{ cal.}$$

(¹) Le tavole colle singole determinazioni verranno riportate per esteso in altro luogo.

(²) Compt. rend., 95, 1030 (1882).

I. Idrocarburi.

Cicloesano ( $C_6H_{12} = 84$ ) sciolto in benzolo.

Num. d'ord.	Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento termometrico $\Delta$	Peso molecolare ( $K = 51.0$ )
1	0.707	0.44	81.9
2	1.461	0.885	84.2
3	2.332	1.415	84.0
4	3.232	1.93	85.4
5	4.792	2.755	88.1
6	5.682	3.245	89.3

Esaidro-*p*-xilolo ( $C_8H_{16} = 112.0$ ) sciolto in *p*-xilolo

( $K = 43$ )

7	0.3609	0.14	110.9
8	0.8132	0.32	109.3
9	1.725	0.67	110.7
10	3.813	1.425	115.1
11	5.434	2.01	116.3

Esaidronaftalina ( $C_{10}H_{14} = 134$ ) sciolta in naftalina.

( $K = 69$ )

12	0.6588	0.34	133.7
13	1.988	1.08	127.2
14	3.596	1.86	133.4
15	5.238	2.74	131.9

Il benzolo era di quello per le determinazioni di peso molecolare, solidificava a  $5.3^\circ$ ; la costante d'abbassamento usata è  $K = 51$ . Il cicloesano proveniva dalla fabbrica Poulenc Frères di Parigi: si impiegò la parte bollente a  $81-82^\circ$  e fondente a  $6.2^\circ$ . Risulta dai dati riportati che non vi ha separazione di cristalli misti.

Il *p*-xilolo bolliva a  $138^\circ$  e solidificava a  $14.5^\circ$ ; la costante, determinata da Paternò e Montemartini (<sup>1</sup>), è  $K = 43$ . Il relativo derivato esaidrogenato venne da noi preparato col metodo Sabatier e Senderens: il prodotto purificato bolliva a  $117-120^\circ$  e  $762^{mm}$ . Anche in questo caso i valori trovati pel peso molecolare sono normali.

La naftalina solidificava a  $79^\circ$ : usammo la costante  $K = 69$ , determinata da Auwers (<sup>2</sup>). L'esaidronaftalina venne preparata col metodo Graebe (<sup>3</sup>),

(<sup>1</sup>) Gazz. chim. it., 1894, II, 197.

(<sup>2</sup>) Zeit. f. phys. Ch., 18, 595.

(<sup>3</sup>) Ber. d. d. Ch. Ges., 16, 3032.

riducendo cioè la naftalina in tubo chiuso con fosforo e acido jodidrico: le determinazioni si fecero colla parte bollente tra 200-202° a 756<sup>mm</sup>, ed in corrente d'idrogeno secco, data la facile ossidabilità della esaidronaftalina. Anche qui i valori trovati pel peso molecolare non accennano ad anomalie per formazione di soluzione solida. Sarebbe interessante studiare il comportamento crioscopico degli altri derivati idrogenati della naftalina, tetra-, octa-, decaidronaftalina, poichè, come già dicemmo, la diidronaftalina fa soluzione solida colla naftalina.

II. Fenoli.

Cicloesano (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O = 100) sciolto in fenolo.

Num. d'ord.	Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento termometrico <i>A</i>	Peso molecolare (K = 72)
16	0.7681	0.54	102.4
17	1.538	1.10	100.7
18	3.107	2.21	101.2
19	4.586	3.29	100.3

Esaidro-*o*-cresolo (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O = 114) sciolto in *o*-cresolo  
(K = 56.2)

20	0.7744	0.41	106.2
21	1.681	0.92	102.7
22	3.467	1.84	105.9
23	6.556	3.465	106.5

Esaidro-*p*-cresolo (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O = 114) sciolto in *p*-cresolo  
(K = 77)

24	0.6063	0.42	111.2
25	1.285	0.88	112.4
26	2.036	1.41	111.2
27	2.874	1.98	111.9
28	3.933	2.71	111.8
29	5.333	3.70	111.0

Data la grande igroscopicità dei fenoli qui usati, tutte le determinazioni vennero fatte in corrente di idrogeno secco.

Il fenolo sintetico di Kahlbaum da noi usato bolliva a 183° e solidificava a 40.7°. Adottammo la costante K = 72 determinata da Eykmann<sup>(1)</sup>. Il cicloesano era della fabbrica Poulenc Frères: venne trattato con bisolfito sodico per liberarlo dal cicloesano frammisto, seccato su solfato di

(<sup>1</sup>) Zeit. f. phys. Ch., 4, 497.



sodio anidro e distillato, p. eb. 161°. Sono degni di nota i valori del peso molecolare del cicloesano in fenolo per la loro concordanza col teorico e per la loro costanza fino a concentrazioni oltre il 5 %.

L'*o*-cresolo fu mantenuto una notte sotto campana in presenza di anidride fosforica: solidificava a 30.5°; la costante di abbassamento molecolare da noi trovata è  $K = 56.2$ .

L'esaidro-*o*-cresolo della ditta Poulenc-Frères bolliva a 165° e 766<sup>mm</sup>. Il *p*-cresolo, seccato come si fece per l'*o*-cresolo, solidificava a 36°.

La costante d'abbassamento fu determinata da Eykmann (1) ed è  $K = 77$ . L'esaidroparacresolo di Poulenc bolliva nettamente a 170° e 760<sup>mm</sup>.

Nessuna di queste sostanze dimostra di aver tendenza a sciogliersi allo stato solido nel relativo fenolo, anzi i valori ottenuti emergono per la loro costanza alle varie concentrazioni.

### III. Acidi.

Acido esaidrobenzoico ( $C_7H_{12}O_2 = 128$ ) sciolto in benzoico.

Num. d'ord.	Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento termometrico $\Delta$	Peso molecolare ( $K = 78.5$ )
30	1.156	0.78	116.3
31	2.715	1.87	113.9
32	4.995	3.30	118.8
33	7.536	4.95	119.5

L'acido benzoico purissimo di Kahlbaum solidificava a 123°; adottammo per la costante di abbassamento il valore già trovato da Garelli e Montanari (2), cioè  $K = 78,5$ . L'acido esaidrobenzoico pure di Kahlbaum bolliva a 232-233° a pressione ordinaria. I valori inferiori al teorico trovati per il peso molecolare dipendono verosimilmente da tracce d'umidità, poichè risulta dalla letteratura chimica che questo acido ne abbandona difficilmente le ultime tracce (3).

I risultati di queste prime esperienze dimostrano, che nessuno dei corpi esaidrogenati adoperati è capace di sciogliersi allo stato solido nel rispettivo composto aromatico quando questo funge da solvente. Il caso inverso potè essere studiato per ora solo sciogliendo il benzolo nel cicloesano. Dai dati

(1) Zeit. f. phys. Ch., 4, 594 (1889).

(2) Gazz. chim. it., 1894, II, 239.

(3) Aschan, Liebig's Ann., 271, 260.

riportati già a proposito di un altro lavoro <sup>(1)</sup> si rileva, che l'anomalia presentata dal benzolo sciolto nel cicloesano è spiccata, poichè essendo 78 il peso molecolare del benzolo, il valore, che si trova alla concentrazione del 0.56 %, è già di 21 unità superiore al teorico.

Un'altra sostanza esaidrogenata, che speravamo di usare come solvente crioscopico, era il cicloesanolo od esaidrofenolo, senonchè questo corpo portato vicino alla temperatura di solidificazione si fa dapprima gommoso, indi opaco, poi a poco a poco si rapprende in massa bianca senza che il termometro segni nettamente una temperatura di solidificazione. Un fenomeno analogo succede pel mentolo <sup>(2)</sup>; è molto probabile che ciò succeda per tutti i corpi del tipo del cicloesanolo, cioè per le sostanze a funzione alcolica contenente il gruppo alcolico secondario in catena chiusa e completamente satura. Questo appare tanto più verosimile se si pensa al comportamento analogo, che presentano tutti gli alcoli grassi, cosa questa che è nota dalla letteratura chimica e che fu anche osservato da Abegg e Seitz <sup>(3)</sup>.

Come è già detto prima non impiegammo l'acido esaidrobenzoico come solvente a causa del prezzo troppo elevato.

Dopo ciò non ci parve privo d'interesse lo studiare l'andamento completo della curva di congelamento fra benzolo e cicloesano. La tavola e la curva relativa riportata nella figura mostrano che essa è composta di due rami discendenti, che si incontrano in un punto eutettico, il quale, come si ricava per estrapolazione grafica, corrisponde ad una miscela di 75 p. di cicloesano e 25 p. di benzolo ed è alla temperatura di circa — 44°. Le determinazioni a bassa temperatura furono fatte colla miscela frigorifera di etere e anidride carbonica solida.

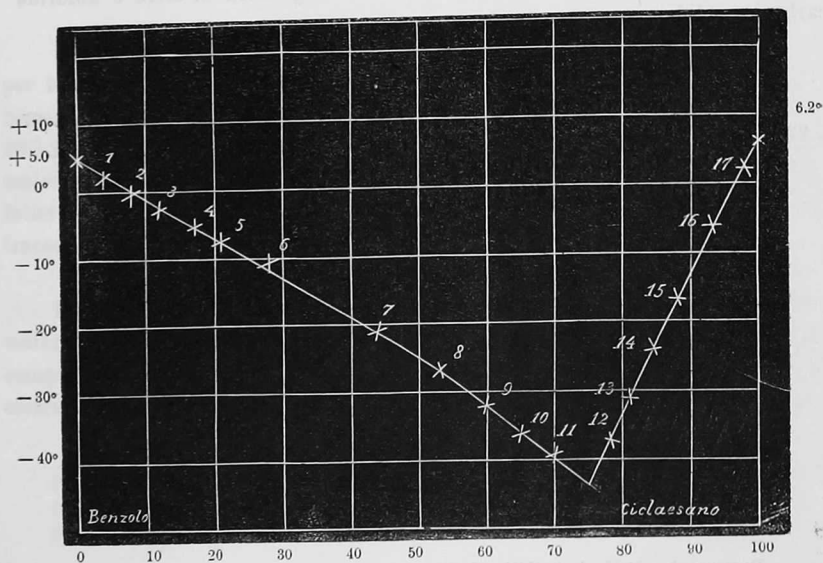
<sup>(1)</sup> Mascarelli, *Il cicloesano come solvente crioscopico*. Rend. Acc. Lincei, 1907, I, 928.

<sup>(2)</sup> Garelli e Calzolari, *Gazz. chim. it.*, 1899, II, 258.

<sup>(3)</sup> *Zeit. f. phys. Ch.*, 29, 242 (1899).



Num. d'ordine	Benzolo gr.	Cicloesano gr.	Concentrazione in gr. per 100 gr. di miscela		Temperatura
			Benzolo	Cicloesano	
			0	3.07	
1	—	0.1368	95.73	4.27	+ 2.1
2	—	0.2821	91.59	8.41	— 0.4
3	—	0.4435	87.39	12.61	— 2.8
4	—	0.6306	82.96	17.04	— 5.2
5	—	0.8291	78.74	21.26	— 7.6
6	—	1.2091	71.74	28.26	— 11.3
7	—	2.4129	55.99	44.01	— 21.3
8	—	3.4450	47.12	52.88	— 26.9
9	—	4.6507	39.76	60.24	— 32.4
10	—	5.7122	34.95	65.05	— 36.2
11	1.8513	4.3402	29.90	70.10	— 39.6
12	0.8403	3.077	21.45	78.55	— 37.1
13	0.7152	—	18.86	81.14	— 31.2
14	0.5616	—	15.44	84.56	— 24.2
15	0.4058	—	11.66	88.34	— 16.5
16	0.1764	2.497	6.58	93.42	— 6.7
17	0.1036	5.53	1.84	98.16	+ 2.5
18	0	2.49	0	100	+ 6.2



Il comportamento del cicloesano in benzolo è quasi normale fino alla concentrazione del 14 % circa (conc. n. 3), poi i valori del peso molecolare che si calcolano vanno crescendo rapidamente, come succede in tutti i casi di soluzioni concentrate. Il ramo di curva su cui si separa come fase solida il cicloesano invece giace tutto più alto di quello, che richiederebbe il comportamento normale di questi corpi. Si tratta quindi di due sostanze solubili limitatamente allo stato solido. Casi simili sono già noti e qui ci piace di ricordare quello osservato da Bruni e Padoa <sup>(1)</sup>, cioè che se si sciolgono i nitroderivati aromatici nei rispettivi derivati alogenati si ha in generale formazione di soluzione solida: mentre invece usando come solvente il nitroderivato si hanno valori debolmente anormali o normali.

Il fenomeno presentato dal benzolo e cicloesano è evidentemente dovuto ad isodimorfismo dei corpi in questione. Sarebbero interessanti misure cristallografiche in proposito. Al riguardo notiamo che in una memoria di Zelinsky <sup>(2)</sup> questo Autore dice: « Ein krystallographischer Vergleich mit dem äusserlich ähnlich krystallisirenden Benzol, nach der liebenswürdigen Mittheilung meines Collegen Prof. Wernadsky, erwies, dass das Hexamethylen anscheinend in regulären Systeme krystallisirt und die Krystalle nur sehr schwach auf polarisirtes Licht wirken, während die rhombischen Prismen des Benzols bekanntlich stark auf polarisirtes Licht einwirken ». Non abbiamo trovato altra descrizione più particolareggiata.

In corso abbiamo anche lo studio dell'equilibrio tra fenolo e cicloesanololo, il quale, dai dati finora ottenuti, si mostra anche più interessante, ma su questo ci riserviamo di ritornare ad esperienza completa.

#### Conclusione.

In questo lavoro si studiò la capacità a formare cristalli misti tra sostanze del tipo aromatico e le relative esaidrogenate. Le sostanze finora studiate appartengono alle serie degli idrocarburi, dei fenoli e degli acidi.

Ogni qualvolta si scioglie la sostanza esaidrogenata nel relativo composto aromatico non si osserva anomalia crioscopica.

Il caso inverso, cioè quello di sciogliere il composto aromatico nel relativo esaidrogenato, poté applicarsi solo pel benzolo sciolto in cicloesano ed in questo caso si nota un'anomalia crioscopica assai spiccata, dovuta alla formazione di cristalli misti fra le due sostanze.

Il cicloesanololo, come il mentolo studiato da Garelli e Calzolari, e come la maggior parte degli alcoli grassi, non si presta ad essere usato quale solvente crioscopico.

<sup>(1)</sup> Gazz. chim. it., 1904, I, 133.

<sup>(2)</sup> Berich. d. d. Ch. Ges., 1901. 2799.