

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

I risultati ottenuti si possono così riassumere:

1. Resta stabilita l'esistenza dell'acetildesmotroposantonina racemica. Ci proponiamo di esaminare ancora l'esistenza della desmotroposantonina inattiva, la quale sarebbe generata dall'unione della isodesmotroposantonina che fonde a 188° e ha potere rotatorio = + 129,7, e della levodesmotroposantonina, che fonde a 194° ed ha potere rotatorio = - 139,4.

I due costituenti non appartengono quindi alla stessa coppia di antipodi, e il prodotto della loro combinazione molecolare dovrebbe essere un racemo parziale. Andreocci ne parla invece come di un racemo normale, e colloca i due componenti nella stessa coppia perchè tutti i loro derivati si comportano come antipodi.

2. È stata stabilita l'esistenza del racemo parziale di Andreocci intorno ai 70° e il suo passaggio a conglomerato a temperature superiori.

3. Sono stati studiati altri tre sistemi di conglomerati.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico* (1). Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota fa seguito a quella dallo stesso titolo già pubblicata in questi Rendiconti (2).

Il cicloesano impiegato venne acquistato dalla ditta Poulenc Frères di Parigi: esso fu purificato secondo le indicazioni di Sabatier, cioè dibattendolo convenientemente con un miscuglio di acido solforico e di acido nitrico della densità voluta. Si usò come solvente la parte bollente a 81°-81,5, che solidificava a + 6°,2.

Le ricerche ora compiute, sebbene non siano ancora state estese a tutte quelle classi di sostanze, che ho intenzione di esaminare, permettono già di trarre alcune conclusioni notevoli. Riassumerò qui brevemente i risultati principali senza riportare i dati sperimentali relativi, i quali richiederebbero uno spazio troppo grande: mi riservo quindi di pubblicare altrove per esteso i particolari.

La costante di depressione molecolare del cicloesano ( $k = 203$ ) era già stata stabilita nella 1ª Nota (loc. cit.); ora posso aggiungere altre determinazioni, che la riconfermano; infatti:

Corpi sciolti	Media del valore di $k$
Naftalina . . . . .	199
Etere metilnonilico . . . . .	200
Etere metilcaprilico . . . . .	202
Etere metileptilico . . . . .	196
Etere metilcapronico . . . . .	198
Determinazioni fatte nella 1ª Nota . . . . .	203
Media generale . . . . .	200

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) 16, I, 942.

Rimane per tal modo confermato che il valore della costante d'abbassamento molecolare del cicloesano è assai elevata, e viene stabilita essere

$$k = 200.$$

Dopo ciò venne presa in esame una serie di sostanze appartenenti alle varie classi seguenti:

- 1) derivati alogenati;
- 2) alcoli;
- 3) ossime;
- 4) fenoli;
- 5) chetoni;
- 6) acidi carbossilici;
- 7) amidi e anilidi;
- 8) nitroderivati.

Naturalmente questa scelta venne fatta per mettere meglio in evidenza il comportamento del cicloesano come solvente crioscopico.

Tutte le sostanze qui usate furono acquistate dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino e vennero convenientemente purificate.

I. *Derivati alogenati.* — Sperimentai per ora solo con *p*-diclorobenzolo e con tribromofenolo simmetrico. Appare però dai risultati avuti che i derivati alogenati hanno comportamento normale, cosa che era prevedibile. È da notarsi che il tribromofenolo ha comportamento normale sebbene contenga un ossidrilile nella molecola, e per questo è in contraddizione col comportamento di tutte le altre sostanze ossidrilate finora studiate (vedi in seguito). Occorrono altre ricerche per interpretare questo comportamento, ed al riguardo è bene osservare che il prof. Paternò <sup>(1)</sup> ebbe valori quasi normali per la stessa sostanza sciolta in benzolo.

II. *Alcoli.* — Vennero usati l'alcool amilico terziario, l'alcool amilico di fermentazione, l'alcool butilico secondario, l'alcool isobutilico, il mentolo ed il borneolo. Tutti quanti, quando vengono sciolti in cicloesano, presentano quella stessa anomalia crioscopica, che mostrano quando vengono sciolti in benzolo o in altri idrocarburi (vedi i celebri lavori di Raoult, Paternò, Beckmann ed altri). Già a concentrazioni assai piccole (inferiori a 1 %) si hanno valori per i pesi molecolari quasi doppi del teorico, e tali valori crescono assai rapidamente colla concentrazione. Il fenomeno di associazione (poichè questa è la spiegazione che si suole ammettere per tali anomalie) è quindi molto manifesto: anche qui valgono in buona parte le osservazioni già fatte da Biltz per sostanze analoghe sciolte in benzolo. Secondo Biltz <sup>(2)</sup>,

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. It., 1889, 640.

<sup>(2)</sup> Zeit. f. phys. Ch., 29, 249 (1899).

la capacità degli alcoli a dare, in soluzione concentrata, pesi molecolari più grandi, dipende dalla loro grandezza molecolare; inoltre su ciò pare che influisca anche la posizione dell'ossidrile. Egli dimostra questo graficamente in modo assai chiaro con un sistema di rappresentazione già proposto da Auwers.

Il numero di alcoli ora adoprati non è sufficiente per risolvere tale questione, e però mi riservo di continuare lo studio in proposito.

III. *Ossime*. — In generale le ossime non sono solubili in cicloesano, o lo sono troppo poco, perchè sia permesso di compiere tal genere di ricerche. Difatti la piperonaldossima, la metanitrobenzaldossima e l'isonitrosocanfora si mostrarono praticamente insolubili nel cicloesano al suo punto di solidificazione. Potei invece eseguire determinazioni colla canforossima, colla carvonossima, coll'acetofenonossima.

In tutti i casi ebbi valori anormalmente elevati per i pesi molecolari, e ciò fin dalle più piccole concentrazioni. Queste sostanze quindi presentano in modo spiccato anche nel cicloesano il fenomeno di associazione.

IV. *Fenoli*. — Dopo i risultati precedenti, che dimostrano come il cicloesano si comporti analogamente al benzolo, era facile prevedere che i fenoli dovevano anch'essi dare valori per i pesi molecolari superiori al teorico. E per vero l'*o*-cresolo, il *m*-cresolo, il *p*-cresolo, il timolo [e il fenolo: vedi Nota 1<sup>a</sup>] mi diedero valori tutti anormalmente grandi. Insolubili si trovarono: l' $\alpha$ - e  $\beta$ -naftolo, la floroglucina, la pirocatechina, l'idrochinone, l'eugenolo. Finora i vari sperimentatori trovarono sempre che i corpi di natura fenolica sono associati se sciolti in idrocarburi: però è da notare che l'associazione in benzolo od in naftalina non presenta valori così elevati come nel cicloesano. Giacchè, mentre il prof. Paternò (1) trovò che il timolo sciolto in benzolo si mostra lievemente associato, nel caso mio l'associazione è ben spiccata. Anche il fatto riscontrato da Auwers (2), che il valore della anomalia cambia colla diversa posizione dell'ossidrile, perchè i derivati *orto* sono pressochè normali, mentre i *para* fortemente anomali ed i *meta* lo sono meno dei *para*, ha qui una certa conferma: le tre serie di derivati mostrano anomalie che stanno fra loro in quel rapporto voluto da Auwers.

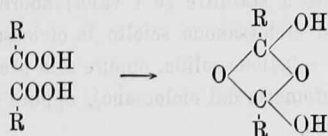
V. *Chetoni*. — Sino ad ora le sostanze contenenti il gruppo chetonico si mostrarono, nella maggior parte dei casi, normali, se sciolte in idrocarburi; solo talvolta si ebbero anomalie, le quali vennero spiegate ammettendo l'esistenza di forme enoliche accanto a quelle chetoniche propriamente dette. Nel caso del cicloesano invece, osserviamo una anomalia spiccata e costante già fin dalle piccole concentrazioni, anomalia che potrebbe essere attribuita alla presenza di forme enoliche, se tale fenomeno non si verificasse anche in

(1) Gazz. Chim. It., 1889, 640.

(2) Ber. d. deut. ch. Ges., 28, 2878.

quei casi in cui la forma enolica mal si concilia colla costituzione della sostanza. È questo il caso del benzofenone.

Evidentemente qui, oltrechè l'associazione prodotta dalla presenza dell'ossidrile enolico, deve intervenire una associazione delle molecole chetoniche; ed io non sono alieno dal pensare che nello stesso modo che si ammette possa avvenire l'associazione delle molecole degli acidi carbossilici (che sono sempre associati in idrocarburi) secondo lo schema:



anche pei chetoni possa ammettersi l'accoppiamento secondo uno schema analogo:



I chetoni con cui sperimentai sono: l'acetone, il metiletilchetone, l'acetilacetone, l'etere acetacetico, l'acetofenone, il benzofenone, l'o-metilcicloesano, il p-metilcicloesano. Il fenantrenchinone ed il benzoio sono insolubili in cicloesano.

Un tale comportamento per i chetoni, fa supporre che anche le aldeidi saranno in grado di fare altrettanto. È quanto sto cercando ora.

VI. *Acidi carbossilici.* — Anche nel cicloesano gli acidi carbossilici si comportano come in tutti gli altri idrocarburi usati finora in crioscopia: sono cioè associati fin dalle più piccole concentrazioni. Ciò si riconobbe studiandovi il comportamento dell'acido acetico e dell'acido benzoico. L'acido salicilico non è solubile.

VII. *Amidi e anilidi.* — Purtroppo le amidi sono sostanze quasi insolubili in cicloesano, ciò che non permette di far le misure; così l'acetamide, la propionamide ecc. non si sciolgono. Neppure le anilidi vi sono facilmente solubili. Potei fare letture colla sola metilacetanilide, la quale si mostrò normale (concentrazioni inferiori a 1 %).

VIII. *Nitroderivati.* — Dagli studi precedenti risulta che i nitroderivati, sia aromatici, sia grassi, hanno comportamento normale se sciolti in idrocarburi; almeno se si opera a piccole concentrazioni. Nel cicloesano invece sono tutti più o meno associati, e questa associazione cresce abbastanza rapidamente colla concentrazione. Così si comportarono il nitrobenzolo, l'o-nitrotoluolo, il m-nitrotoluolo, il p-nitrotoluolo, il nitrometano, il nitroetano.

In generale i nitroderivati non sono molto solubili in cicloesano; i polinitroderivati poi lo sono meno ancora: così l'acido picrico, il cloruro di picrile sono insolubili.

Come appendice faccio qui seguire alcune ricerche da me fatte sull'uso del cicloesano in ebullioscopia.

Queste misure, unitamente ad altre in corso, fanno parte di un gruppo di determinazioni rivolte a stabilire se i valori anormalmente alti ottenuti pel peso molecolare del cicloesano sciolto in cicloesano (1) siano da attribuirsi a formazione di soluzione solida, oppure alla presenza di ossidrile (che si originerebbe per tautomeria dal cicloesano), oppure a polimerizzazione dovuta al gruppo chetonico.

Nella determinazione della costante di innalzamento molecolare vennero impiegati i seguenti composti:

Corpo sciolto	Media del valore di $k$
Naftalina . . . . .	27,43
Benzile . . . . .	27,06
Difenile . . . . .	27,86
Benzoato fenilico . . . . .	27,79
Media generale . . . . .	27,53

Le misure ebullioscopiche compiute riguardano per la maggior parte sostanze chetoniche; ma non essendo tale ricerca così avanzata da permettere considerazioni generali, mi riservo di ritornare quanto prima su questo argomento.

#### CONCLUSIONE.

Il numero di corpi studiati e specie quello delle varie classi non è ancora sufficiente, perchè si possano trarre quelle conclusioni a cui intendo giungere col proseguimento di tale studio. Ad ogni modo quello che per ora con certezza appare è che il cicloesano non è un buon solvente crioscopico, cioè tale da poter servire per determinare i pesi molecolari di sostanze ignote, e questo perchè, oltre a non eliminare i fenomeni di associazione presentati dalle sostanze ossidrilate e dalle carbossilate, presenta ancora fenomeni di associazioni per altre e sopra tutto per i nitroderivati e per i chetoni. Il cicloesano quindi è da ritenersi fin d'ora come un solvente associante in modo anche maggiore di quanto si avvera pel benzolo e la naftalina, tale cioè che non riesce a scindere completamente, neppure a diluizioni assai grandi, quei complessi molecolari che invece si trovano scissi negli altri solventi finora ritenuti associanti.

(1) Mascarelli e Benati, Gazz. Ch. It., 37, II, 527.