

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

comportarsi delle tetraarilidrazine rispetto agli acidi si vede che tra questo contegno e quello degli idrazoni si può stabilire un parallelismo completo. Nelle tetraarilidrazine si ha (loc. cit.) per azione dell'acido cloridrico, una acidolisi:



La seconda parte della molecola si condensa con se stessa dando luogo, a seconda che esistono o no delle catene laterali in posizione *para*, a composti fenazinicici o a derivati della trifenilamina.

Per gli idrazoni si può prevedere che in un primo tempo si abbia una acidolisi ed in un secondo tempo una condensazione: non essendo però ancora ultimato lo studio di questa reazione ogni previsione va fatta con le più ampie riserve.

Intanto debbo far notare che tutti gli idrazoni aromatici cogli acidi, e specialmente all'aria, e meglio in presenza di ossidanti si colorano più o meno facilmente in verde <sup>(1)</sup>. Potrebbe anzi darsi che in questa reazione oltre la condensazione fenazinicica si abbia un'ossidazione. Una soluzione di benzal-fenilidrazone in acido solforico conc. diventa verde-azzurra per piccole quantità di acido nitrico e nitrati, come la difenilamina.

La parte sperimentale sarà pubblicata altrove.

**Chimica.** — *Il cicloesano come solvente crioscopico (Comportamento della piperidina sciolta in cicloesano)* <sup>(2)</sup>. Nota di L. MASCARELLI e A. COSTANTINO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella prima Nota su questo argomento <sup>(3)</sup>, uno di noi ammetteva, che il separarsi di parte del corpo sciolto assieme col solvente nell'atto in cui questo gelava, fosse la causa dei valori anormalmente elevati del peso molecolare trovati col metodo crioscopico per alcune sostanze allora sperimentate. Questo era stato ammesso senza darne la dimostrazione, ma semplicemente osservando, che tutte le sostanze usate mostravano una certa analogia di costituzione col solvente (cicloesano): analogia che, come si sa, produce in molti casi la formazione di soluzione solida tra corpo sciolto e solvente <sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> Vedi p. es. E. Fischer, *B.* 22, 3218; R. Auwers e R. Müller, *B.* 41, 4230. Tutti gli apparecchi dove si è lavorato con idrazoni aromatici acquistano dopo un certo tempo una colorazione verde-azzurra, specialmente in presenza di vapori di ac. nitrico, cloro, ecc.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(3)</sup> Mascarelli, *Rend. R. Accad. Lincei*, 16, I, 942 (1907).

<sup>(4)</sup> Riguardo alle osservazioni fatte dal prof. Paternò alla mia prima Nota « *Il cicloesano come solvente crioscopico* » mi rimetto a quanto in proposito ha fatto notare il

A conferma di questo possiamo ancora richiamare l'osservazione, che già appare dalle ricerche prima d'ora pubblicate da uno di noi, cioè che l'esano  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$  dà valori normali nell'abbassamento del punto di congelamento del cicloesano. Difatti, calcolando i pesi molecolari dell'esano normale coi dati delle determinazioni 24, 25, 26, 27, già pubblicati nella Gazzetta Chimica Italiana (1), si trovano i valori: 80, 81, 85, 84; teorico: 86.

Tuttavia, le ulteriori conoscenze che si ebbero, riguardo al cicloesano colla pubblicazione della seconda Nota (2), in cui si studiava il comportamento crioscopico di sostanze appartenenti a varie classi (derivati alogenati, alcoli, ossime, fenoli, chetoni, acidi carbossilici, amidi e anilidi, nitroderivati, ecc.), avendo messo in luce, che moltissime di queste classi danno valori pel peso molecolare superiori al teorico, potevano far sorgere il dubbio, che non tutte le anomalie, rilevate nella prima Nota, fossero da ascrivere alla formazione di soluzione solida all'atto del congelamento.

Occorreva quindi una dimostrazione diretta.

Siccome il metodo di analisi van Bijlert, che si usa per questo genere di studi, richiede che almeno una delle due sostanze (solvente e corpo sciolto) sia dosabile esattamente, così esso era applicabile solo nel caso del fenolo, piperidina, pirrolidina, cicloesanone, tiofene.

Per tutte queste sostanze (eccetto cicloesanone e pirrolidina), il procedimento di van Bijlert era già stato applicato quando esse venivano sciolte in benzolo (3); però gli stessi metodi di dosaggio non poterono applicarsi nel caso nostro, perchè il cicloesano ha un potere solvente assai limitato alla sua temperatura di fusione, ed inoltre in esso una gran parte di sostanze vi hanno comportamento crioscopico anomalo.

Qui, per incominciare, esponiamo i risultati delle esperienze fatte con cicloesano e piperidina, riservandoci di pubblicare prossimamente quelli ottenuti con altre sostanze.

Facciamo però fin da ora osservare, che i risultati avuti (seguendo lo stesso metodo di analisi che verrà ora descritto) nel caso del cicloesano e pirrolidina, tornano in appoggio della formazione di soluzione solida fra le due sostanze.

---

prof. Bruni nella sua risposta: *Su alcune applicazioni della crioscopia, risposta al prof. E. Paternò*, Padova, 1909, pag. 18. E questo tanto più perchè a me pare che le sopraccitate osservazioni riguardino solo la forma con cui vennero dati i risultati, non già questi ultimi. Del resto le misure pubblicate nella presente Nota confermano pienamente le supposizioni fatte fin dalla mia prima Nota sullo stesso argomento. L. MASCARELLI.

(1) 37, II, 527 (1907).

(2) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, 17, II, 494 (1908).

(3) Garelli, Gazz. Ch. Ital., 26, II, 107 (1896); Bruni, id., 28, I, 249 (1898); id. id., I, 259; Beckmann, Zeit. f. phys. Ch., 22, 609 (1897).

*Comportamento crioscopico della piperidina in cicloesano.* — Anzitutto ripetemmo le misure di peso molecolare in cicloesano di un nuovo campione di piperidina « Kahlbaum »: venne bollita su ossido di bario e distillata, raccogliendo la parte bollente a 106° 759 mm. I valori avuti confermano quelli già pubblicati nella prima Nota, anzi ora sono alquanto superiori a quelli.

Tutte le misure si fecero in corrente d'aria secca e priva di anidride carbonica: la piperidina si pesò in palline di vetro tarate.

Solvente: cicloesano =  $C_6H_{12}$ ; p. solidif. 6° 2.

Corpo sciolto: piperidina =  $C_5N_{11}N=85$ ; p. eb. 106° a 759 mm.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico $\Delta$	Peso molecolare trovato ( $k=200$ )
1	2.043	0.41	996.5
2	4.179	0.90	928.8

Nella applicazione del metodo van Bijlert usammo come terza sostanza il p-bibromobenzolo, il quale ha comportamento normale nel cicloesano, come lo mostrano le seguenti misure:

Solvente: cicloesano.

Sciolto: p-bibromobenzolo  $C_6H_4Br_2=236$ ; p. f. 90°; p. eb. 219°.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico $\Delta$	Peso molecolare trovato ( $k=200$ )
3	1.667	1.44	232
4	3.011	2.56	235
5	4.007	3.36	238

Inoltre ci accertammo che la piperidina, sciolta in cicloesano contenente una certa quantità di p-bibromobenzolo, avesse lo stesso comportamento che quando è sciolta in cicloesano puro. Ciò era necessario stabilire prima di applicare il metodo di van Bijlert alle sostanze in parola.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente (p-bibromobenzolo)	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente (piperidina)	Abbassamento termometrico $\Delta$	Peso molecolare trovato ( $k=200$ )
6	0.9714	—	0.88	221
7	2.174	—	1.84	236
8	—	1.767	0.38	930
9	—	2.732	0.60	910

Il processo operatorio seguito nella analisi della fase solida separata coll'apparecchio van Bijlert, modificato da Garelli e Ferratini (1) era il seguente:

La massa cristallina, rimasta sulla reticella di platino dell'apparecchio, si faceva fondere col calore della mano, si raccoglieva in un pesafiltro tarato, che tosto si chiudeva con tappo smerigliato a perfetta tenuta e si ripesava. Così si conosceva il peso della massa cristallina separata. Di questo liquido si riempivano alcune pallottoline di vetro, esse pure tarate, che servivano per i singoli dosaggi. Questo modo di operare ci permise di ripetere le determinazioni su varie porzioni della stessa massa cristallina separata, in modo che i risultati, che qui riportiamo, rappresentano la media di questi dosamenti. La piperidina veniva dosata volumetricamente aggiungendo dapprima un eccesso di soluzione  $\frac{N}{50}$  di acido solforico e, dopo aver scacciato a bagnomaria il cicloesano, rititolandone l'eccesso con acqua di barite  $\frac{N}{50}$  (fenolfaleina).

Il p-bibromobenzolo si determinava dalla quantità di bromo, che veniva dosato col metodo alla calce. Questo era applicato però colla modificazione proposta da Benedikt e Zickes (2), per la presenza di sostanze facilmente volatili e contenenti piccole quantità di alogeno. In tal modo si poteva, conoscendo la quantità di piperidina e di p-bibromobenzolo, calcolare per differenza la quantità di cicloesano presente nella massa cristallina separata.

Con questo possedevamo tutti i dati necessari per calcolare la composizione dei cristalli. Questo calcolo venne fatto seguendo il metodo già usato da Bruni in casi simili ed altra volta applicato da uno di noi (3) pel caso del cicloesano solto in fenolo.

Vogliamo far precedere alla esposizione dei risultati ottenuti le prove da noi eseguite per accertarci che il metodo di dosaggio seguito rispondesse alla esattezza, che si richiede, perchè le conclusioni a cui si giunge siano attendibili.

Anzitutto compimmo una titolazione su di un campione di piperidina, che doveva servire per le ricerche, e questo per avere una conferma del grado di purezza della sostanza stessa: trovammo in un caso 99,85 %, nell'altro 100,1 %. Quindi preparammo la miscela:

cicloesano . . . . .	gr. 4,4751
p-bibromobenzolo . . . . .	" 0,3302
piperidina . . . . .	" 0,3092

(1) Gazz. Ch. Ital., 22, II, 260 (1892).

(2) Ch. Ztg. 18, 640 (1894).

(3) Mascarelli, Rendic. R. Acc. Lincei, 17, I, 601 (1903).

ed in essa dosammo la piperidina e il p-bibromobenzolo:

	Trovato	Errore	Per cento
p-bibromobenzolo (*)	0,3311	+ 0,0009	100,26
piperidina	0,3088	— 0,0004	99,87

Avuta così la dimostrazione che il metodo in parola è sufficientemente sensibile per essere applicato al caso nostro, eseguiamo le esperienze seguenti:

ESPERIENZA I.

Si riferisce al punto *a* della curva II.

(Concentrazione 4,66 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano e piperidina).

Composizione della soluzione iniziale:

cicloesano . . . . .	gr.	24,7582
piperidina . . . . .	"	1,2104
p-bibromobenzolo . . . . .	"	1,1758

Peso della massa cristallina separata . . . . . 7,4504

In questa troviamo:

piperidina . . . . .	gr.	0,3181
p-bibromobenzolo . . . . .	"	0,0922

quindi:

Cicloesano . . . . . gr. 7,0401

Composizione dell'acqua madre:

cicloesano . . . . .	[24,7582 — 7,0401] =	gr.	17,7181
piperidina . . . . .	[ 1,2104 — 0,3181] =	"	0,8923
p-bibromobenzolo. [ 1,1758 — 0,0922] =	"	"	1,0836

perciò:

cicloesano dell'acqua madre corrispondente

al p-bibromobenzolo trovato . . . . . gr. 1,5078

piperidina dell'acqua madre corrispondente

al p-bibromobenzolo trovato . . . . . " 0,0759

(\*) Nella determinazione del bromo col metodo alla calce in tubo aperto potemmo accorgerci che la quantità di cianogeno, che si forma per la presenza di piperidina è trascurabile.

Quindi i cristalli hanno la composizione:

cicloesano . . . .	[7,0401 — 1,5078] =	gr.	5,5323
piperidina . . . .	[0,3181 — 0,0759] =	"	0,2422

Cioè, la soluzione solida contiene il 4,19 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina.

ESPERIENZA II.

Si riferisce al punto *b* della curva II.

(Concentrazione 11,00 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina).

Composizione della soluzione iniziale:

cicloesano . . . . .	gr.	19,4338
piperidina . . . . .	"	2,4176
p-bibromobenzolo . . . .	"	0,9676

Peso della massa cristallina separata " 7,1502

In questa trovammo:

piperidina . . . . .	gr.	0,6814
p-bibromobenzolo . . . .	"	0,0101

quindi:

cicloesano . . . . . gr. 6,4586

Composizione dell'acqua madre:

cicloesano . . . .	[19,4338 — 6,4586] =	gr.	12,9752
piperidina . . . .	[ 2,4176 — 0,6814] =	"	1,7362
p-bibromobenzolo. [ 0,9676 — 0,0101] =	"		0,9575

perciò:

cicloesano dell'acqua madre corrispondente		
al p-bibromobenzolo trovato . . . . .	gr.	0,1368
piperidina dell'acqua madre corrispondente		
al p-bibromobenzolo trovato . . . . .	"	0,0183

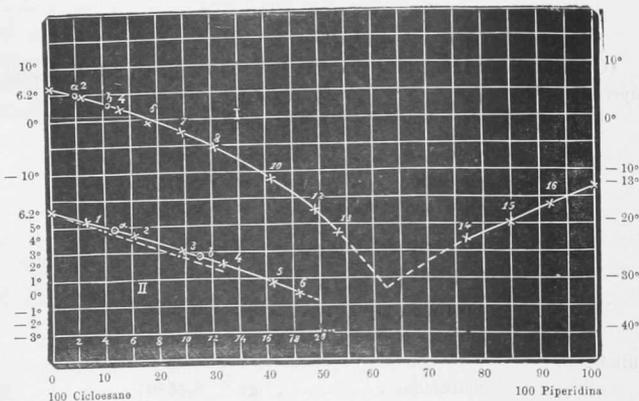
Quindi i cristalli hanno la composizione:

cicloesano . . . .	[6,4586 — 0,1368] =	gr.	6,3218
piperidina . . . .	[0,6814 — 0,0183] =	"	0,6631

Cioè, la soluzione solida contiene il 9,49 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina.

Come si vede, in tutte queste esperienze il cicloesano venne calcolato indirettamente per differenza dalla quantità delle altre due sostanze: in esso quindi si accumulano gli errori di analisi.

Questa minore esattezza nella determinazione del cicloesano fa sì che, se pure si può concludere in modo sicuro della formazione di soluzione solida tra cicloesano e piperidina, non ci si può servire di questi dati per trarre conclusioni intorno all'andamento delle concentrazioni di queste soluzioni solide e specie dei coefficienti di ripartizione della piperidina fra le due fasi: solida e liquida.



Colle concentrazioni calcolate per la fase solida in ogni singola esperienza, noi intendiamo quindi di avere un semplice indizio sull'andamento della curva *a b*, II, coningata a quella di congelamento.

Abbiamo poi ancora creduto conveniente di stabilire l'andamento completo della curva di congelamento nel sistema cicloesano-piperidina, perchè l'andamento suo (per quanto si poteva supporre dalle prime determinazioni fatte con miscele a basso percentuale di piperidina) pareva fosse non solo quello di una curva continua fra i punti di fusione dei due componenti, ma che quasi coincidesse colla retta che unisce detti punti. Però come si vede dalla figura (1) questo non è.

Da questi dati si ricava, che la curva di congelamento del sistema piperidina-cicloesano è costituita di due rami incontrantisi in un punto eutettico. Per estrapolazione grafica esso può considerarsi alla temperatura di circa  $-33^{\circ}$ : i componenti vi hanno la concentrazione: 62,5 piperidina; 37,5 cicloesano per 100 di miscela binaria.

(1) I dati numerici relativi verranno pubblicati in altro luogo.

Sul ramo compreso fra le concentrazioni 1-13 si separa una soluzione solida abbastanza concentrata di piperidina in cicloesano, come venne dimostrato dalla analisi della fase solida; sul ramo tra le concentrazioni 14-16 spettante alla piperidina, non facemmo ancora misure, perchè finora questa sostanza non venne ancora usata come solvente crioscopico e quindi non se ne conosce la costante di abbassamento molecolare. Però constatammo già in queste ricerche che il modo di comportarsi della piperidina nel congelare si presta a misure esatte, poichè, sebbene essa presenti un sopraraffreddamento notevole, tuttavia, appena interviene un germe, si rapprende in massa cristallina bianca, ed il termometro sale con rapidità, segnando nettamente il punto di solidificazione.

In questo modo abbiamo potuto stabilire, che il punto di solidificazione della piperidina da noi usata era  $-13^{\circ}$ , mentre finora i trattati indicavano  $-17^{\circ}$ .

Il comportamento della piperidina nel gelare, invita a studiarne le proprietà come solvente crioscopico.

**Chimica.** — *Soluzioni di metalli allo stato colloidale ottenute per azione dell'acqua distillata bollente.* Nota II di MARGHERITA TRAUBE MENGARINI e di A. SCALA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Nell'ultima Nota pubblicata sullo stesso argomento <sup>(1)</sup> dimostrammo che l'argento metallico ed il platino passavano in soluzione allo stato colloidale, nell'acqua distillata bollente.

In questa Nota riferiamo i risultati di alcune determinazioni quantitative, che confermano e chiariscono ciò che è stato esposto nella prima Nota.

*Argento.* — In una capsula di argento puro, di 10 cm. di diametro, con fondo piano e contenente trucioli d'argento per un centimetro circa di spessore, sono stati messi 200 cmc. di acqua distillata della maggior purezza possibile e si son fatti bollire sotto apposito imbuto fino a ridurli a 50 cmc. circa. L'acqua residua si faceva freddare nella stessa capsula di argento e si passava dipoi in una capsula di porcellana, che si teneva sotto campana di cristallo.

Questa operazione è stata ripetuta più o meno volte collo scopo di ottenere soluzioni di diversa concentrazione.

Finalmente i liquidi parziali, raccolti nella capsula di porcellana si facevano nuovamente concentrare nella capsula d'argento fino ad ottenere un volume di 50 o 75 cmc. circa.

<sup>(1)</sup> Rendic. Accad. Lincei, 1909.