

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

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico. (Sul comportamento crioscopico ed ebullioscopico dei chetoni sciolti in cicloesano)* (1). Nota di L. MASCARELLI e I. MUSATTY, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Uno studio più ampio sul comportamento dei chetoni sciolti in cicloesano era necessario per spiegare alcune anomalie già riscontrate (2) per tale classe di sostanze e specie poi per decidere a quali cause doveva attribuirsi l'anomalia crioscopica assai forte, che mostra il cicloesano.

Fin dalla I Nota (3) su questo argomento uno di noi attribuì tale contegno anomalo del cicloesano al separarsi di quest'ultimo assieme al solvente che gelava e aggiungeva: « Il comportamento del cicloesano richiede particolare menzione, poichè sarebbe questo il primo caso in cui si verifica la formazione di cristalli misti tra sostanze contenenti reciprocamente i gruppi $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CO}-$. Qui però può nascere il dubbio che l'anomalia sia di altra natura, che si tratti cioè di un fenomeno di tautomeria presentato dal cicloesano: esperienze in proposito sono in corso di studio ».

Abbiamo quindi voluto completare le nostre ricerche, anche perchè le esperienze di Mannich (4), che ottenne derivati acetilici dal cicloesano e da altri chetoni, danno la conferma del fenomeno di tautomeria su menzionato.

Diciamo subito che i fatti nuovi riscontrati sono tali, che devono far ammettere fra le cause della forte anomalia crioscopica anche quella della solubilità allo stato solido fra cicloesano e cicloesano, e questo quando anche (per le ragioni che esporremo) non lo si sia potuto dimostrare direttamente coll'analisi, come si fece pel caso della piperidina e cicloesano (5).

Riportiamo anzitutto nelle figure le curve costruite coi dati delle ricerche, di cui già si fece cenno nella II Nota (loc. cit.) (i particolari verranno quanto prima pubblicati nella Gazzetta Chimica Italiana). Le curve son disegnate per mettere in evidenza, meglio che non si facesse nella Nota citata, le anomalie spiccate, che presentano gli alcoli e i fenoli, rispetto a quelle che presentano i chetoni. Tali curve sono costruite col metodo pro-

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

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

(3) Gazz. Ch. It. 37, II, 527 (1907).

(4) Ber. d. deut. Ch. Ges. 1906, 1594; 1908 564.

(5) Mascarelli e Costantino, Rend. R. Acc. dei Lincei 18, II (1909).

posto da Auwers (¹), che ha il vantaggio di fornire curve comparanti direttamente soluzioni equimolecolari.

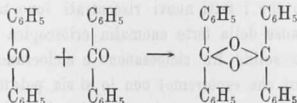
Come si vede tutti gli alcoli in cicloesano forniscono pesi molecolari maggiori dei teorici: mentre col benzolo a concentrazioni piccole si hanno valori assai prossimi ai teorici (²), col cicloesano già a concentrazioni inferiori all'1% si trovano valori quasi doppi, valori che crescono assai rapidamente col crescere della concentrazione. Analogamente avviene per fenoli.

Tutti i chetoni sperimentati (tranne il benzile $C_6H_5CO.COC_6H_5$) diedero valori più elevati dei teorici contrariamente a quanto fanno se sciolti in altri idrocarburi (³). Questa anomalia più o meno spiccata può essere interpretata con due ipotesi:

1°) che essi reagiscano in forma enolica, per cui l'anomalia dipenda dalla associazione delle molecole dovuta alla presenza di ossidrile;

2°) che l'associazione sia prodotta dalla presenza del gruppo CO caratteristico dei chetoni.

Uno di noi ha già preso in considerazione (loc. cit.) le due ipotesi ed ha anche dato lo schema secondo il quale può interpretarsi avvenga l'associazione: però per decidere fra le due ipotesi occorreva sperimentare con sostanze chetoniche, che non potessero reagire in forma enolica: tali ad es. il benzofenone, il benzile. Il benzofenone ci diede per via crioscopica ed ebullioscopica in cicloesano pesi molecolari superiori al teorico: ciò fa supporre, che l'associazione avvenga per la presenza del gruppo CO, per cui, volendoci attenere allo schema già altra volta proposto, si avrebbe per benzofenone l'accoppiamento di due molecole:



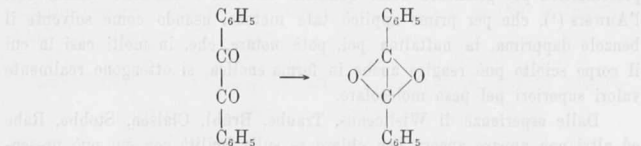
Purtroppo il benzile non è solubile a freddo in cicloesano: per via ebullioscopica ottenemmo valori normali. Uno schema analogo al precedente

(¹) Zeit. f. Phys. Ch. 21, 339 (1896); sulle ascisse: concentrazioni espresse in centesimi di gr. molecola della sostanza sciolta in 100 gr. di solvente; sulle ordinate: le deviazioni dal teorico del peso molecolare trovato, calcolato però per cento di teorico.

(²) Lavori di Raoult; Paternò, Ber. d. d. Ch. Ges. 1888, 3178; 1889, 1430; Gazz. Ch. It. 19, 640 (1889); Beckmann, Zeit. f. Phys. Ch. 2, 715 (1888); 6, 437 (1890); Auwers, Zeit. f. Ph. Ch. 12, 689 (1893); 15, 33 (1894); Biltz, id. id. 27, 529 (1898); 29, 249 (1899).

(³) Beckmann, Zeit. f. Ph. Ch. 2, 715 (1888); Biltz, id. id. 27, 529 (1898).

si presta ad interpretare questo contegno, poichè la vicinanza di due gruppi CO nel benzile ci permette di immaginare la trasposizione:



Avremmo voluto sperimentare con altre sostanze aventi simile costituzione, ma la loro poca solubilità in cicloesano ce lo impedì.

Tuttavia le considerazioni che siamo per esporre ed il comportamento anomalo dell'etere acetoacetico e del cicloesanone conducono ad ammettere, che i chetoni sciolti in cicloesano possano reagire anche in forma enolica: in appoggio tornano, oltre le ricerche già citate di Mannich, anche quelle di Hâncu (*), che ottenne derivati acetilici da sostanze chetoniche appartenenti alla serie grassa.

È noto che quelle sostanze contenenti l'aggruppamento $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2-$ si comportano alle volte come se contenessero il gruppo $-\text{COH} : \text{CH}-$.

Una serie di considerazioni, che non esporremo qui, ha condotto appunto ad ammettere, che i due isomeri si possono isolare solo allo stato solido: allo stato fluido (cioè di fusione o di soluzione) le due forme tautomere sono presenti contemporaneamente in equilibrio. Per riconoscere poi il rapporto fra le quantità dei due isomeri in una miscela si preferiscono i metodi fisici, i quali hanno il vantaggio di non produrre alterazione alcuna sulle condizioni di equilibrio delle due forme e questo perchè detti metodi si fondano unicamente sulle relazioni tra le proprietà fisiche dei corpi e la loro costituzione. Così non si comportano invece i reattivi, che individuano una sola forma, l'enolica o la chetonica; poichè è evidente che reagendo essi con una sola delle forme, spostano l'equilibrio in modo da produrre la completa conversione della sostanza con cui possono combinarsi.

L'uso dei metodi fisici ha dimostrato, che il solvente esercita una influenza importante, sia nelle condizioni di equilibrio, sia nella velocità con cui l'equilibrio si raggiunge. Fra i metodi fisici adoperati alla determinazione del rapporto fra le quantità delle due forme tautomere presenti in soluzione vi è anche il metodo crioscopico. Esso è una applicazione della osservazione fatta già dal Raoult, confermata dal Paternò e dal Beckmann, e constatata da parecchi altri sperimentatori, che le sostanze ossidrilate sciolte in idrocarburi danno pesi molecolari più elevati dei teorici: un corpo

(*) Ber. d. d. Ch. Ges. 1909, 1052.

tautomero, capace cioè di reagire in forma enolica, dovrà quindi essere più o meno anomalo, ed il valore di tale anomalia potrà servire di misura approssimativa per giudicare della quantità dell'una o dell'altra forma. Così l'Auwers (*), che per primo applicò tale metodo, usando come solvente il benzolo dapprima, la naftalina poi, potè notare, che, in molti casi in cui il corpo sciolto può reagire anche in forma enolica, si ottengono realmente valori superiori pel peso molecolare.

Dalle esperienze di Wislicenus, Traube, Brühl, Claisen, Stobbe, Rabe ed altri non appare ancora ben chiaro se sulla facilità con cui può presentarsi la forma enolica o la chetonica abbia influenza la proprietà associante o dissociante del solvente, oppure la natura della sostanza sciolta; con ogni verisimiglianza vi avranno influenza entrambe. Se però si tien calcolo che in taluni casi si è osservato che i mezzi non dissociati favoriscono la forma enolica, nel cicloesano (solvente associante in alto grado) la forma enolica dovrà aver maggiore tendenza a stabilirsi. Se questo si ammette si trova la spiegazione del comportamento anomalo non solo dei chetoni, ma della maggior parte delle sostanze che vennero studiate in cicloesano.

Siccome lo spazio non ci consente di trattare coi particolari necessari del contegno del cicloesanone, così ci limitiamo a riportare in succinto i dati sperimentali riguardanti i chetoni in genere, salvo a ritornare prossimamente sul contegno del cicloesanone.

PARTE SPERIMENTALE.

Il cicloesano era della fabbrica Poulenc Frères di Parigi, fu purificato per trattamento con miscela solfonitrica: solidificava a 6°2, bolliva a 81-81°5. L'orto ed il parametilcicloesanone provenivano anche dalla stessa fabbrica; tutti gli altri prodotti furono acquistati da Kahlbaum a Berlino, vennero opportunamente ricristallizzati o ridistillati, dei chetoni quelli liquidi furono purificati passando pel composto bisolfitico.

A) Crioscopia.

Sperimentammo coi seguenti chetoni scolti in cicloesano:

Solvente: *cicloesano*; p. solid. 6°2.

Corpo sciolto: *acetone* = C_3H_6O = 58; p. eb. 56°5.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k=200$)	$\frac{1}{100}$ di molecola di sostanza in 100 gr. solvente	Deviazione del peso molecolare teorico per 100
1	0.844	2.16	78.2	1.5	34.5
2	1.455	2.99	97.3	2.5	67.2
3	2.326	4.93	94.8	4.0	63.8
4	3.111	6.42	96.9	5.4	67.2

(*) Zeit. f. Phys. Ch. 12, 689 (1893); 15, 33 (1894); 18, 595 (1895); 21, 337 (1896).

Numero d'ordine Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente Abbassamento termometrico Δ Peso molecolare ($k=200$) $\frac{1}{100}$ di molecola di sostanza in 100 gr. solvente Deviazione del peso molecolare teorico per 100

Corpo sciolto: *metiletilchetone* = $C_4H_8O = 72$; p. eb. 80° a 763^{mm} .

5	0.946	2.22	85.2	1.3	18.3
6	2.100	4.50	93.3	2.9	29.6

Corpo sciolto: *acetilacetone* = $C_5H_8O_2 = 100$; p. eb. 137° a 763^{mm} .

7	0.593	1.12	106.0	0.6	6.0
8	1.623	3.02	107.5	1.6	7.5
9	2.650	4.88	108.6	2.6	8.6
10	4.000	6.97	114.8	4.0	14.8
11	4.783	7.99	119.7	4.8	19.7

Corpo sciolto: *etere acetacetico* = $C_6H_{10}O_3 = 130$; p. eb. 181° a 765^{mm} .

12	0.757	1.09	139.0	0.6	6.9
13	1.835	2.35	156.2	1.4	20.1
14	2.953	3.62	163.1	2.3	25.5
15	5.577	5.55	201.0	4.3	54.6

Corpo sciolto: *acetofenone* = $C_8H_8O = 120$; p. eb. 201° a 766^{mm} .

16	0.804	1.26	127.7	0.7	6.4
17	2.170	3.22	134.8	1.8	12.3
18	3.787	5.56	141.3	3.2	17.7
19	6.111	7.72	158.3	5.1	31.9
20	8.670	9.64	179.9	7.2	49.9
21	10.720	10.82	198.2	8.9	65.2

Corpo sciolto: *benzofenone* = $C_{13}H_{10}O = 182$; p. f. 46° .

22	0.470	0.48	195.8	0.3	7.6
23	1.478	1.48	199.7	0.8	9.7
24	3.583	3.36	213.3	2.0	17.2
25	5.669	4.93	230.0	3.1	26.4

Corpo sciolto: *o-metilcicloesanone* = $C_7H_{12}O = 112$; p. eb. $162^\circ-4$ a 764^{mm} .

26	0.526	0.60	175.4	0.5	56.6
27	1.339	1.46	183.4	1.2	63.7
28	2.445	2.60	189.8	2.2	69.5
29	3.861	4.04	191.2	3.4	70.7
30	5.743	5.86	196.0	5.1	75.0
31	7.508	7.32	205.1	6.7	83.1
32	9.330	8.78	212.5	8.3	89.7

Corpo sciolto: *p-metilcicloesanone* = $C_7H_{12}O = 112$; p. eb. $168^\circ-9$ a 762^{mm} .

33	0.697	0.90	155.0	0.6	38.4
34	1.985	2.54	156.3	1.8	39.5
35	3.530	4.44	159.0	3.1	42.0
36	5.913	6.88	171.9	5.3	53.5
37	9.243	9.96	185.6	8.2	65.7
38	10.850	11.32	191.6	9.7	71.1

Corpo sciolto: *canfora* = $C_{10}H_{16}O = 152$; p. f. 176° .

39	0.305	0.33	185.1	0.2	21.8
40	0.876	0.94	186.5	0.6	22.7
41	2.062	2.14	192.7	1.3	26.8
42	4.844	4.85	199.8	3.2	31.4
43	7.909	7.65	207.8	5.2	35.4

Con questi dati vennero costruite le curve della fig. II.

Molti chetoni con cui sarebbe stato interessante sperimentare si mostrarono insolubili a freddo in cicloesano, così ad esempio: fenantrenchinone, benzoino, benzile, ecc.

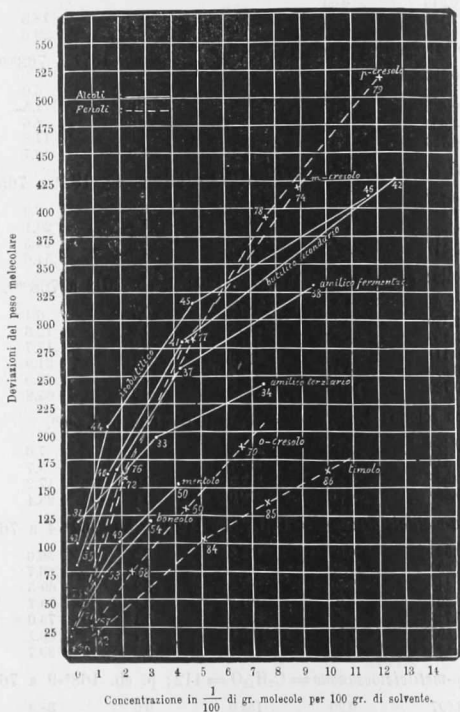


Fig. 1.

B) *Ebullioscopia.*

La costante ebullioscopica del cicloesano venne da noi ritenuta in media

$$k = 27.5$$

e ciò conformemente alle misure già pubblicate da uno di noi (1).

(1) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei 17, II, 498 (1908).

Con questo valore potremmo calcolare i pesi molecolari dei seguenti corpi:

Solvente: *cicloossano*; p. eb. 81-81.5°.

Corpo sciolto: *acetofenone* = C_8H_8O = 120; p. eb. 201° a 766mm.

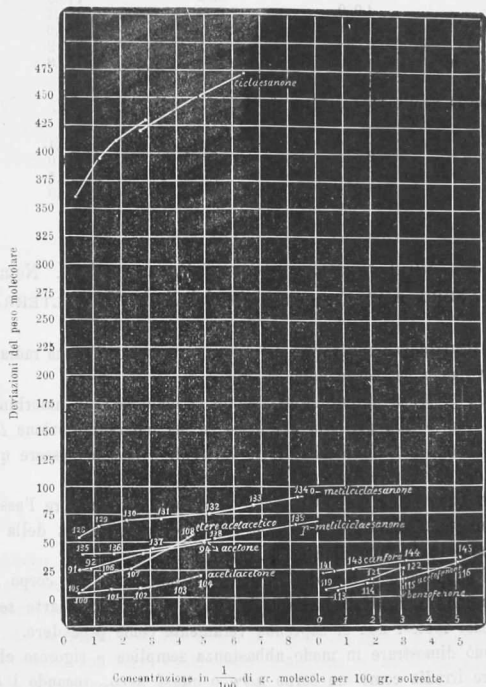


Fig. 2.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k=37.3$)
44	2.147	0.40	147.6
45	4.350	0.74	161.7
46	6.864	1.15	164.2
47	9.581	1.46	180.5
Corpo sciolto: <i>benzofenone</i> = $C_{13}H_{10}O$ = 183; p. f. 46°.			
48	1.325	0.18	202.4
49	2.902	0.37	215.7
50	5.312	0.68	214.8
51	7.334	0.92	219.2

Corpo sciolto: *o*-metilcicloesano = $C_7H_{12}O = 112$; p. eb. $162^{\circ}-4$ a 764mm .

Numero d'ordine	Concentr. in gr. per 100 gr.	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k=27.5$)
52	1.713	0.32	146.9
53	4.069	0.72	155.4
54	6.418	1.12	157.6
55	8.860	1.55	157.2
56	10.580	1.86	155.8

Corpo sciolto: *bensile* = $C_{11}H_{18}O_2 = 210$; p. f. 90° .

57	0.926	0.12	212.1
58	2.302	0.30	211.0
59	3.632	0.47	212.5
60	4.836	0.61	218.0

Fisica. — *Sulla emissione della fotosfera solare*. Nota del prof. ALESSANDRO AMERIO, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Per calcolare la temperatura del sole, si applicano alla sua radiazione le leggi che valgono per il corpo nero.

Ma per la presenza dell'atmosfera solare si manifesta un assorbimento che varia dal centro alla periferia del disco; e per ciò la radiazione *totale* è la sovrapposizione di infinite altre tutte differenti e non può essere quella del corpo nero.

Wilson e Gray come pure Millochau cercano di determinare l'assorbimento dell'atmosfera solare per dedurre la radiazione complessiva della fotosfera e applicare la formula di Stefan-Boltzmann.

E qui si suppone che la fotosfera solare irradii come un corpo nero. Per questa ragione i risultati lasciano dei dubbi; ma d'altra parte se non si facesse questa ipotesi non si saprebbe veramente come procedere.

Ora si può dimostrare in modo abbastanza semplice e rigoroso che la fotosfera solare irradia come un corpo *nero* o *quasi nero*, secondo i casi; quindi i risultati ottenuti e quelli che si potranno ottenere applicando alla fotosfera solare *tutte* le leggi del corpo nero, acquistano quella sicurezza che ormai si può esigere in questo campo.

2. Sulla natura della fotosfera solare si possono fare queste ipotesi:

1°) che essa consista di densi strati gassosi;

2°) che provenga invece dalla condensazione di vapori metallici in goccioline che restano sospese nell'atmosfera.

Nella prima ipotesi basta supporre che gli strati che prendono parte alla radiazione non siano tanto profondi da presentare forti differenze di temperatura.