

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

che è appunto la formola che dovevamo dimostrare. In modo analogo si ottiene

$$\int_a^\infty \int_c^y F \varphi dx dy = \int_c^y F \left( \int_a^\infty \varphi dx \right) dy \\ - \int_a^\infty \Phi \left( \int_c^y f dy \right) dx + \int_a^\infty \int_c^y \Phi f dx dy.$$

Dal confronto delle due formole trovate si ha

$$\int_a^\infty \left\{ F \int_c^y \varphi dy + \Phi \int_c^y f dy \right\} dx = \int_c^y \left\{ F \int_a^\infty \varphi dx + \Phi \int_a^\infty f dx \right\} dy.$$

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico* (1). (*Comportamento del cicloesanone sciolto in cicloesano*). Nota di L. MASCARELLI e I. MUSATTY, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il cicloesanone sciolto in cicloesano presenta, rispetto agli altri chetoni, un contegno crioscopico particolare: per convincersene basta osservare la figura riguardante il comportamento crioscopico dei chetoni, riportata nella Nota precedente (2); in quella la curva riferentesi al cicloesanone occupa una posizione tutta speciale. Questo chetone fa parte di quella serie di corpi, i quali, avendo costituzione chimica analoga al cicloesano, furono sciolti in esso per stabilire se avessero facoltà di cristallizzare insieme col solvente (3).

Già a concentrazioni assai piccole i valori del peso molecolare sono così elevati, rispetto a quelli degli altri chetoni, da lasciare supporre, che l'anomalia sia dovuta anche ad altre cause e non solo ad associazione.

Il metodo diretto di analisi della fase solida, che per prima si separa nel congelamento, metodo che, come è risaputo, fu proposto da von Bijlert, non potè nel nostro caso essere applicato, perchè nessuno dei processi di dosaggio dei chetoni si mostrò di facile applicazione al dosamento del cicloesanone, nè così sensibile da permettere conclusioni sicure al riguardo. Cercammo di applicare il metodo di Fischer e Meyer (4), di Zelinsky (5), di Stracke (6), di Petrenko-Kritschenko e Lordkipanidze (7), tentammo il dosa-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, luglio 1909.

(2) Rend. R. Acc. Lincei, 18, II (1909).

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

(4) Liebig's, An., 190, 145 (1878); Jour. prak. Ch. (2), 36, 115 (1887).

(5) Ber. d. d. Ch. Ges., 30, 1541 (1897).

(6) Monatshefte für Chemie, 12, 524 (1891); 13, 299 (1892); 14, 270 (1893).

(7) Ber. d. d. Ch. Ges., 34, 1702 (1901).

mento per mezzo del nitrofenilidrazone e del bromofenilidrazone, ma tutti questi procedimenti, per ragioni che qui sarebbe troppo lungo esporre, non ci diedero risultati attendibili. Si dovette quindi cercare di risolvere la questione per via indiretta. E se le prove fatte non hanno lo stesso grado di certezza, che ci offre l'analisi, tuttavia i valori ottenuti sono tali da non potersi dubitare, che il cicloesanone sia capace di formare cristalli misti col cicloesano. Tale asserzione è suffragata dai fatti che seguono.

Se il comportamento crioscopico anomalo del cicloesanone è dovuto a separazione della sostanza sciolta col solvente nel gelarsi di questo, tale anomalia deve scomparire quando si determini il peso molecolare del cicloesanone in cicloesano col metodo ebullioscopico (<sup>1</sup>). La costante ebullioscopica del cicloesano venne già da noi determinata (<sup>2</sup>): come media di una serie concordante di misure fu trovato  $k = 27.5$ . Determinammo quindi ebullioscopicamente il peso molecolare del cicloesanone e trovammo valori oscillanti fra 145-154 (teorico 98). Se si considera che il metodo crioscopico conduce a valori 5-6-7 volte maggiori del teorico e che (come si ricava dalle numerose esperienze, che si incontrano nella letteratura) in generale l'associazione diminuisce di poco per una differenza di soli 75 gradi, quale è quella che si ha fra le temperature di ebollizione e di congelamento del cicloesano, ben s'intende come questa sola esperienza basti a porre fuori dubbio, che un'altra deve essere la causa della forte anomalia crioscopica.

Ci accertammo che le misure ebullioscopiche fatte con cicloesano fossero attendibili, cioè che in esse non intervenisse un errore causato dalla tensione di vapore, che può avere il chetone (p. eb. 155°) alla temperatura di ebollizione del cicloesano (p. eb. 81°) determinando di confronto il peso molecolare del cicloesanone in benzolo (p. eb. 80°). Siccome si sa che i chetoni non sono associati in benzolo, così si dovevano ottenere valori normali. Questo l'esperienza confermò pienamente.

Di confronto coi valori avuti per il cicloesanone possiamo richiamare quelli ottenuti dalle misure crioscopiche per gli omologhi o-metilcicloesanone e p-metilcicloesanone (riportati nella Nota IV, l. c.): questi valori oscillano rispettivamente fra 175-212 e fra 155-192 (teorico 112): a grandi concentrazioni essi hanno quindi la molecola doppia. All'esame ebullioscopico l'o-metilcicloesanone ha dato valori oscillanti fra 147-156 (teorico 112). Se si istituisce un confronto fra i valori avuti per il cicloesanone e quelli ottenuti per l'o-metilcicloesanone col metodo ebullioscopico, si trova che questi due corpi presentano approssimativamente la stessa anomalia. Se ne arguisce che, se il cicloesanone non potesse cristallizzare insieme col cicloesano, dovrebbe dare col metodo crioscopico pesi molecolari compresi fra 1-2 volte il normale.

(<sup>1</sup>) Garelli, Gazz. Ch. It., 23, II, 370 (1893) e Bruni, Feste Lösungen, Ahrens Sammlung, VI.

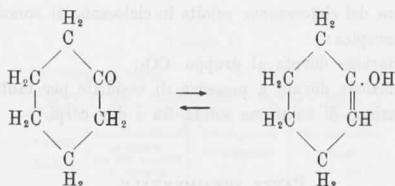
(<sup>2</sup>) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, 17, II, 498 (1908).

Riteniamo dunque che:

- 1° il cicloesanone è capace di formare soluzione solida col cicloesano;
- 2° anch'esso, inoltre, si mostra associato in cicloesano, associazione che è per lui e per i suoi omologhi dello stesso ordine di grandezza di quella riscontrata per gli altri chetoni.

Una questione di fondamentale importanza era tuttavia quella di stabilire se la formazione di cristalli misti fra le sostanze in parola fosse dovuta alla proprietà dei gruppi  $-CO-$  e  $-CH_2-$  di cristallizzare insieme, di stabilire cioè se i detti aggruppamenti fossero isomorfogeni, oppure se il cicloesanone potesse dar luogo a soluzione solida, perchè capace di funzionare nella forma tautomera, comportandosi quindi come un fenolo parzialmente idrogenato: ciò per analogia con quanto fanno cicloesano e fenolo, cicloesano e cicloesanol.

Che il cicloesanone possa reagire in forma enolica venne dimostrato da Mannich (1). Si può ammettere quindi in soluzione un equilibrio secondo lo schema:



Oltre che fondarci su alcune esperienze crioscopiche (del resto non numerose) che si riscontrano nella letteratura riguardo al comportamento di sostanze differenti fra loro solo per i gruppi  $-CO-$  e  $-CH_2-$ , noi abbiamo voluto accertarci (con misure estese a corpi, che presentassero costituzione chimica analoga e differissero fra loro per i gruppi sopra detti, ma che non potessero reagire nella forma enolica) che è da escludersi in tal caso la solubilità allo stato solido. I risultati avuti al riguardo verranno pubblicati fra poco. Perciò riteniamo, che la causa della solubilità allo stato solido tra cicloesanone e cicloesano dipenda dalla proprietà del cicloesanone di funzionare come fenolo tetraidrogenato, non essendovi ragione che i gruppi  $-CO-$  e  $-CH_2-$  fungano da isomorfogeni solo in queste due sostanze.

È ammissibile che nella soluzione in cicloesano vi sia equilibrio tra la forma enolica e la chetonica, per tal guisa che solo una piccola porzione di

(1) Ber. d. d. Ch. Ges., 39, 1594 (1906).

sostanza sia presente allo stato enolico. All'atto del congelamento si separa nella fase solida una certa quantità di cicloesanone enolico: ne segue una rottura dell'equilibrio fra le due forme tautomere presenti, per la quale si rigenera una nuova quantità di forma enolica, il processo continua finché non si è separata la quantità di cicloesano, insieme col cicloesano, corrispondente alla solubilità reciproca allo stato solido delle due sostanze a quella data concentrazione e per modo che resti sempre costante per una data temperatura il rapporto tra la forma enolica e quella chetonica nella fase liquida. Si tratterebbe qui di un fenomeno analogo a quello presentato da quei reattivi, che individuano una sola delle due forme tautomere e che ne turbano in modo analogo l'equilibrio.

Il fatto, prima menzionato, che i chetoni sciolti in benzolo si comportano normalmente, ci spiega i valori teorici trovati crioscopicamente pel cicloesanone sciolto in benzolo, come pure quelli normali avuti usando come solvente il p-xilolo, che, come venne dimostrato da Paternò e Montemartini <sup>(1)</sup>, ha comportamento analogo al benzolo.

Riassumendo, noi riteniamo:

Che nel caso del cicloesanone sciolto in cicloesano si sommino tre cause di anomalia crioscopica:

- 1°) associazione dovuta al gruppo -CO-;
- 2°) associazione dovuta a presenza di ossidrilie per tautomeria;
- 3°) formazione di soluzione solida fra i due corpi.

#### PARTE SPERIMENTALE.

Il cicloesano era della fabbrica Poulenc Frères di Parigi: venne purificato con miscela solfonitrica, solidificava a 6°.2 e bolliva a 81-81°.5. Dalla stessa fabbrica proveniva il cicloesanone: lo si purificò passando pel relativo composto bisolfidico, bolliva a 155° e 762mm.

#### A) Crioscopia.

Anzitutto volemmo verificare i valori già avuti altra volta <sup>(2)</sup> rideeterminando il peso molecolare del cicloesanone in cicloesano: i valori ora ottenuti riconfermano pienamente quelli già pubblicati. Entrambi ci servirono a costruire la curva relativa al cicloesanone nella figura già pubblicata nella Nota IV (l. c.).

<sup>(1)</sup> Gazz. Ch. It., 24, 197, 205 (1894).

<sup>(2)</sup> Gazz. Ch. It., 37, II, 527 (1907).

TAVOLA I.

Solvente: *cicloesano*, p. eb. 81-81°5, p. solid. 6°2.

Corpo sciolto: *cicloesanone* =  $C_6H_{10}O = 98$ ; p. eb. 155° a 762mm.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico $\Delta$	Peso molecolare trovato ( $k = .00$ )	$\frac{1}{100}$ di molecola di sostanza in 100 grammi di solvente	Deviazione del peso molecolare teorico per 100
<i>A</i>					
1	0.364	0.16	454.5	0.36	363
2	1.070	0.44	486.4	1.09	396
3	1.755	0.70	501.5	1.79	411
4	2.885	1.11	519.8	2.94	430
<i>B</i>					
5	2.684	1.05	511.3	2.74	421
6	4.738	1.75	541.5	4.83	453
7	6.276	2.24	560.3	6.40	471

La parte *A* è ricalcolata dai dati già pubblicati nella Nota I (1).  
Poi eseguiamo ancora le seguenti misure crioscopiche:

TAVOLA II.

Solvente: *benzolo*.

Corpo sciolto: *cicloesanone* =  $C_6H_{10}O = 98$ .

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Abbassamento termometrico $\Delta$	Peso molecolare trovato ( $k = 51$ )
8	0.692	0.36	98.0
9	1.326	0.69	98.0
10	3.168	1.62	99.7
11	4.480	2.26	101.0
12	5.971	2.98	102.1

TAVOLA III.

Solvente: *p-xitolo*.

Corpo sciolto: *cicloesanone* =  $C_6H_{10}O = 98$ .

13	0.758	0.33	99.0
14	2.338	1.02	98.6
15	4.838	2.00	104.0
16	6.622	2.64	107.8
17	0.574	0.25	98.7
18	1.475	0.63	100.6
19	2.595	1.07	104.3
20	4.198	1.74	103.7
21	6.618	2.66	107.0

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

B) Ebulloscopia.

La costante di innalzamento molecolare del cicloesano fu già da noi determinata e posto  $k = 27.5$  (1). Ora vi studiammo il contegno ebulloscopico del cicloesanone.

TAVOLA IV.

Solvente: *cicloesano*; p. eb. 81°.

Corpo sciolto: *cicloesanone* =  $C_6H_{10}O = 98$ ; p. eb. 155°.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Innalzamento termometrico $\Delta$	Peso molecolare trovato ( $k = 27.5$ )
22	1.210	0.22	151.4
23	2.334	0.44	146.1
24	4.644	0.85	150.4
25	6.250	1.12	153.7
26	0.891	0.16	153.3
27	1.000	0.19	144.9
28	2.029	0.38	147.0
29	3.412	0.63	149.1
30	5.235	0.95	151.7

Per le ragioni esposte nell'introduzione determinammo ancora ebulloscopicamente il peso molecolare del cicloesanone in benzolo.

TAVOLA V.

Solvente: *benzolo*; p. eb. 80°5.

Corpo sciolto: *cicloesanone* =  $C_6H_{10}O = 98$ ; p. eb. 155°.

Numero d'ordine	Concentrazione in grammi per 100 grammi di solvente	Innalzamento termometrico $\Delta$	Peso molecolare trovato ( $k = 27.5$ )
31	0.822	0.22	97.1
32	1.779	0.46	100.6
33	3.079	0.78	102.6
34	4.343	1.09	103.6
35	0.754	0.20	98.0
36	1.958	0.50	101.8
37	2.821	0.70	104.8
38	4.198	1.04	105.0

Riguardo al comportamento ebulloscopico e crioscopico degli altri chetoni, di cui si fa cenno nella introduzione vedi la nota IV (l. c.).

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