

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Sul comportamento crioscopico reciproco di sostanze differenti fra loro per i gruppi — CO — e — CH₂ —* (1).
Nota di L. MASCARELLI e I. MUSATTY, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per le ragioni esposte in una precedente Nota (2) ci occorreva conoscere con più precisione di quanto non appaia dalla letteratura il comportamento crioscopico di dette sostanze.

Sempre per ragioni, già allora addotte, abbiamo preso in considerazione sostanze che, pure contenendo i gruppi citati, non potessero agire in forma enolica. A ciò soddisfano evidentemente le coppie:

- | | | |
|----|---|--|
| I | { | difenilmetano: C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅ |
| | { | benzofenone: C ₆ H ₅ CO C ₆ H ₅ ; |
| II | { | dibenzile: C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ |
| | { | benzile: C ₆ H ₅ CO CO C ₆ H ₅ ; |

queste sostanze hanno anche il vantaggio, che tutte furono già usate come solvente crioscopico, per cui ci era facilitata la ricerca in proposito. Riassumiamo i risultati delle nostre esperienze e diamo le conclusioni, che da tali misure e dai dati, che già si trovano nella letteratura, si possono trarre circa il comportamento crioscopico reciproco.

DELLA COSTANTE DI DEPRESSIONE MOLECOLARE.

Difenilmetano. — Essendoci noto privatamente, che il prof. Bruni aveva nel suo laboratorio, fatto eseguire ricerche, non pubblicate, sulla costante crioscopica del difenilmetano, ci rivolgemmo a lui, ed egli ci comunica quanto segue:

« Per talune ricerche, che per ora rimangono interrotte, appariva desiderabile di conoscere colla massima possibile esattezza la costante crioscopica del difenilmetano. Infatti, tale grandezza fu bensì determinata da Eykman (3), ma se si tolgono le sostanze anormali ossidrilate, le sue misure

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

(2) Mascarelli e Musatty, Rend. R. Acc. Lincei, 18, II, 255 (1909).

(3) Zeit. f. Ph. Ch. 4, 497 (1889).

si limitano all'impiego della naftalina e del fenetolo come sostanze disciolte. Da esse, togliendo pure le determinazioni a concentrazioni troppo elevate (sopra 6 per cento) si calcola un valore medio di $k = 66.4$. Questo non appariva però sufficientemente dimostrato.

D'altra parte M. Padoa nel suo lavoro di laurea, eseguito sotto la mia direzione, aveva (usando il difenile e l'etere dimetilico dell'idrochinone) trovato un valore assai più alto e cioè 71. Parendomi opportuno decidere tale questione, pregai il dott. M. Amadori di ripetere esperienze su scala assai più larga e con difenilmetano di varia provenienza. Si fece perciò arrivare difenilmetano dalle fabbriche C. A. F. Kahlbaum, G. Merck e Th. Schuchardt. Il prodotto di Merck dimostrò di contenere acqua in quantità considerevole. Gli altri due invece avevano un punto di fusione soddisfacente e si fecero quindi con ognuno di essi *tre* serie di misure, sciogliendovi rispettivamente naftalina, difenile e *p*-biclوروبenzolo.

Il prodotto di Merck e la quantità degli altri due furono poi sottoposti a rigorosa purificazione, distillandoli ripetutamente e raccogliendo solo la frazione che bolliva assolutamente costante, poscia sottoponendola a ripetute congelazioni frazionate. Col prodotto così purificato furono eseguite *cinque* serie di determinazioni, due con naftalina, una con difenile, una con *p*-biclوروبenzolo e una con *p*-bibromobenzolo.

I risultali sono riassunti nella tabella seguente:

Solvente: *difenilmetano*, Kahlbaum:

Sostanza sciolta	Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Costante crioscopica (k)
naftalina: $C_{10}H_8 = 128$	1.191	0.62	66.6
	2.265	1.19	67.2
	2.863	1.50	67.0
difenile: $C_{12}H_{10} = 154$	1.034	0.445	67.7
	2.273	0.995	67.4
	4.331	1.86	66.1
<i>p</i> -diclorobenzolo: $C_6H_4Cl_2 = 147$	1.166	0.54	68.0
	2.174	1.00	67.6
	4.081	1.845	66.4

Solvente: *difenilmetano*, Schuchardt:

naftalina	0.812	0.425	66.9
	3.900	2.01	65.9
difenile	1.262	0.555	67.7
	2.245	0.99	67.9
	3.601	1.55	66.2
<i>p</i> -biclوروبenzolo	1.119	0.51	67.0
	2.136	0.98	67.4
	4.002	1.815	66.6

Solvente: *difenilmetano*, purificato in laboratorio:

Sostanza sciolta	Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Costante crioscopica (k)
naftalina	0.993	0.525	67.6
	2.024	1.07	67.6
	3.093	1.62	67.0
	1.249	0.67	68.7
	2.407	1.285	68.3
	3.537	1.86	67.3
difenile	0.986	0.435	67.9
	2.077	0.905	67.1
	3.936	1.69	66.1
<i>p</i> -diclorobenzolo	1.124	0.515	67.3
	3.183	1.445	66.7
	4.323	1.96	66.6
<i>p</i> -bibromobenzolo: $C_6H_4Br_2 = 236$	1.836	0.52	66.8
	2.795	0.80	67.5
	4.155	1.18	67.0

Si vede dai dati ora riportati, che esse sono perfettamente concordanti fra loro e danno il valore medio generale $k = 67.2$ superiore di quasi una unità a quello di Eykman, differenza del resto pressochè trascurabile nella pratica. Il numero di Padoa è quindi invece indubbiamente troppo alto.

Benzoferone. — Venne impiegato come solvente crioscopico da Eykman (loc. cit.) il quale vi sciolse: difenilmetano, timolo, acido fenilpropionico, aldossima. Siccome di queste sostanze quella che dà maggior garanzia di mostrare comportamento normale è il difenilmetano, così il valore di $k = 98$, dato dalle tavole del Landolt-Bornstein, è stato appunto ricavato dai valori avuti con difenilmetano. Nel caso nostro, trattandosi di decidere sul comportamento crioscopico di sostanze differenti nei gruppi $-CH_2-$ e $-CO-$, si presentava il dubbio, che il valore di k così determinato non rispondesse completamente al vero (qualora i due gruppi sunnominati potessero essere isomorfogeni). Conveniva quindi di rideterminare con altre sostanze la costante di depressione molecolare. Non occorre però far questo, perchè alcuni dati numerici pubblicati qualche anno fa da Padoa e Galeati⁽¹⁾ ci permisero di calcolare il valore seguente:

Corpo sciolto:	Valori di k	Media
<i>m</i> -dinitrobenzolo	108.2 — 105.1 — 98.07	103.8
chinone	94.4 — 88.1 — 86.7	89.7
resorcina	107.9 — 100.6 — 93.5	100.7

Media generale: $k = 98.0$

(1) Gazz. Ch. It., 35, I, 189 (1905).

che, come si vede, concorda perfettamente col valore, che si ricava dai dati di Eykman.

Questo ci dice subito, che il comportamento crioscopico del difenilmetano sciolto in benzofenone è normale.

Dibenzile. — La costante di depressione molecolare venne determinata da Garelli e Calzolari (1) e posta $k = 72$. Noi avemmo occasione di rifare, per altre ricerche, alcune determinazioni su un campione di dibenzile (proveniente dalla fabbrica Kahlbaum) che ricristalizzammo tre volte dall'alcool ordinario (p. f. $51^{\circ},5-52^{\circ}$). I nostri risultati sono pienamente concordanti con quelli avuti dai sopracitati osservatori: anche noi osservammo, che il dibenzile si presta assai bene a fare buone letture crioscopiche.

Solvente, *dibenzile*: $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$; p. f. $51^{\circ},5-52^{\circ}$.

Corpo sciolto, *naftalina*: $C_{10}H_8 = 128$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico (Δ)	Costante crioscopica (k)
1	0.843	0.48	72.9
2	2.201	1.24	72.1
3	0.855	0.50	74.8
4	1.923	1.11	73.9
5	3.031	1.605	67.8

Media: $k = 72.3$

Col valore $k = 72$ si calcola per mezzo della nota relazione di van't Hoff il calore di fusione $w = 29.3$. Bogojawlenski e Winogradow (2) che ebbero a determinarlo sperimentalmente più tardi, trovarono:

$$w = 30,36.$$

Benzile. — Venne impiegato per primo da Auwers (3) che ne determinò la costante ($k = 105$) con fenetolo, naftalina, dinitrotoluolo. Questo Autore non fa osservare nulla circa il contegno del benzile nel solidificare; noi notammo, che il punto di congelamento della sostanza pura va crescendo man mano che essa rimane fusa, sicchè non si ottengono letture concordanti se non si lascia fuso per lungo tempo il benzile prima di determinare la sua temperatura di solidificazione. Questo fenomeno non è nuovo e non meraviglia chi si occupa di crioscopia.

Il calore di fusione del benzile che si calcola tenendo per k il valore 105 è $w = 20,4$, mentre sperimentalmente Bogojawlenski (4) trovò $w = 22,25$.

(1) Gazz. Ch. it., 29, II, 268 (1899).

(2) Zeit. f. phys. Ch., 64, 251 (1908).

(3) Zeit. f. Ph. Ch., 30, 300 (1899).

(4) Schriften d. Dorpater Naturfor. Ges., 13, 1 opp. Ch. Centralblatt, 1905, II, 946.

I. Misure crioscopiche colla coppia:

difenilmetano: $C_6H_5CH_2C_6H_5$; p. f. 26° ; p. eb. 259° ,

benzofenone: $C_6H_5CO C_6H_5$; d. f. 48° .

Le ricerche con questa coppia di sostanze ci vennero facilitate pel fatto che già nella letteratura ⁽¹⁾ esistono determinazioni crioscopiche fatte sciogliendo difenilmetano in benzofenone. I pesi molecolari che in questo caso si calcolano pel difenilmetano sono (conformemente a quanto è detto sopra a proposito della costante di depressione molecolare del benzofenone) perfettamente normali (calcolato per $C_7H_{12} = 168$; trovato: 167,4; 164,6; 166,5).

Non avemmo quindi che a determinare crioscopicamente il peso molecolare del benzofenone sciolto in difenilmetano ed in questo caso pure ottenemmo valori normali:

Solvente, *difenilmetano*; p. f. 26° .

Corpo sciolto, *benzofenone*: $C_{13}H_{10}O = 182$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k=67$)
6	1.061	0.39	182.3
7	2.190	0.81	181.1
8	3.672	1.34	183.6

II. Misure crioscopiche colla coppia:

dibenzile: $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$; p. f. $51^\circ,5-52^\circ$,

benzile: $C_6H_5CO CO C_6H_5$; p. f. 95° .

Le determinazioni fatte, usando il dibenzile come solvente, condussero a valori normali pel peso molecolare del benzile:

Solvente, *dibenzile*; p. f. 52° .

Corpo sciolto, *benzile*: $C_{14}H_{10}O_2 = 210$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k=72$)
9	0.597	0.205	209.7
10	1.398	0.485	207.5
11	2.535	0.885	206.3
12	3.652	1.240	212.1
13	0.646	0.22	211.6
14	1.433	0.50	206.4
15	2.305	0.75	221.3
16	1.103	0.38	208.9
17	2.636	0.89	213.3
18	4.671	1.56	215.6
19	6.693	2.22	217.1

⁽¹⁾ Eykman, Zeit. f. Ph. Ch. 4, 497 (1899).

Più difficili ad eseguirsi sono invece le misure, che si fecero usando il benzile come solvente. Nelle prime determinazioni, in cui si usò il dibenzile come corpo sciolto, ottenemmo pel peso molecolare di questo, valori assai disparati; solo ripetendo le misure ci accorgemmo che la temperatura di congelamento del benzile cresce ogni qualvolta la si ridetermina, e questo fenomeno si ripete per lungo tempo, così che i dati migliori, che potemmo avere, e che qui riportiamo, si ottennero solo dopo che il benzile fu tenuto allo stato fuso per 4-5 giorni, prima di fare la lettura del suo punto di congelamento.

Solvente, *benzile*; p. f. 95°.

Corpo sciolto, *dibenzile*: $C_{14}H_{14} = 182$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($n=105$)
20	0.7787	0.42	194
21	2.411	1.25	202
22	4.163	2.19	199
23	6.195	3.34	194

Considerando la difficoltà che si ha nel fare buone letture termometriche, noi riteniamo, che i valori del peso molecolare del dibenzile, per tal modo ottenuti, siano tali da poter ammettere un comportamento normale delle due sostanze.

Crediamo che queste misure, sebbene limitate, servano a far ammettere che le sostanze organiche differenti fra loro solo per i gruppi $—CH_2—$ e $—CO—$ hanno comportamento crioscopico normale, quando vengano sciolte reciprocamente l'una nell'altra. Conclusione questa che a noi interessava mettere in rilievo, perchè di essa ci siamo giovati in una precedente Nota.

Chimica. — *Sulla condensazione dell'azo-immide con l'acido fulminico* (*). Nota I del dott. F. CARLO PALAZZO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

In continuazione delle mie ricerche sopra alcuni prodotti di addizione dell'acido fulminico ai quali si ricollegano notevoli quistioni teoretiche (*), ho intrapreso nell'anno testè passato lo studio della reazione fra l'acido azotidrico e l'acido fulminico, ed ho potuto recentemente assodare che al prodotto *immediato* di essa spetta in effetti quel carattere di notevole instabilità che già avevo indicato come probabile per una triazo-formossima $\begin{matrix} H \\ N_3 \end{matrix} > C = NOH$ (**). La mia previsione aveva il suo fondamento in alcune

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmacologico della R. Università di Roma.

(*) Questi Rendiconti, XVI, I, 545, (1907); Gazz. chim. ital., 39, II, 249 (1909)

(*) Cfr. *Ueber einige Derivate der Knallsäure*, Verhandl. der Gesellsch. deut. Naturforscher u. Aerzte, 80. Versamml. Köln 20-26 Sept. 1903, II. Teil 1. Hälfte, pag. 95.