

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

donomya del Dogger non vennero ancora trovati ⁽¹⁾ essendo quel piano rappresentato da strati, che probabilmente furono meno pelagici.

La presente Nota, conseguenza di uno studio di prossima pubblicazione su una delle zone montuose littoranee dell'Albania meridionale, mi venne ispirata dal convincimento che anche il nuovo dato geo-paleontologico raccolto nella Penisola Balcanica potesse valere a chiarire uno dei punti rimasti ancora oscuri ed insoliti della geologia dell'Appennino settentrionale.

Chimica. — *Il dicicloesile come solvente crioscopico* ⁽²⁾. Nota di L. MASCARELLI e L. VECCHIOTTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il contegno del cicloesano come solvente crioscopico, già studiato da uno di noi ⁽³⁾, ci fece pensare, che il potere associante assai spiccato manifestato da tale solvente non fosse un carattere speciale del cicloesano stesso, ma che invece tale proprietà fosse comune a quella serie di composti, che possono ottenersi dalle sostanze aromatiche per completa idrogenazione. Le ricerche compiute in questi ultimi tempi da uno di noi, ci distolsero dal controllare con esperienze tale previsione, per cui noi siamo stati in parte preceduti nella conferma di questa. E per vero durante i nostri studi sul cicloesano è comparsa una pubblicazione di Chavanne e van Roelen ⁽⁴⁾ nella quale gli Autori dopo aver dichiarato che « quelques essais fait par l'un de nous à ce sujet (cicloesano come solvente crioscopico) se trouvèrent confirmés par une publication de Mascarelli » si sono proposti « de voir si ce caractère était spécial au cyclohexane ou s'il se retrouvait chez d'autres composés hydroaromatiques ». Dalle esperienze da essi fatte col cicloesano concludono che « le caractère du cyclohexanol employé comme dissolvant cryoscopique est bien analogue à celui du cyclohexane; on a donc des raisons de croire que c'est là un caractère assez général des composés hydroaromatiques ».

Collo stesso intendimento noi abbiamo intrapreso lo studio del comportamento crioscopico del dicicloesile, sostanza questa che si ottiene ora abbastanza facilmente col metodo di Ipatiew ⁽⁵⁾: cioè idrogenazione del difenile

⁽¹⁾ De Stefani C., *Géotectonique des deux versants de l'Adriatique*. Ann. de la Soc. géolog. de Belgique, Mém., t. XXXIII, Liège, 1908.

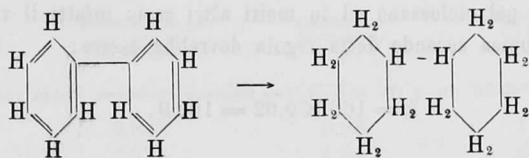
⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽³⁾ L. Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, 16, I, 924 (1907); id. id., 17, II, 494 (1908); id. id., 18, II, 195 (1909).

⁽⁴⁾ Bull. de la Soc. Chimique de Belgique, 22, 410.

⁽⁵⁾ Ber. d. deut. Ch. Gesel. 40, 1281 (1907).

mediante idrogeno in presenza di nichel e sotto alte pressioni:



Noi dobbiamo ringraziare in modo tutto particolare il capitano Ipatiew, il quale colla massima cortesia volle prepararci una buona quantità di dicicloesile, per cui noi fummo in grado di compiere le ricerche proposteci.

Come si vede dalla parte sperimentale il dicicloesile, oltre presentare quelle anomalie, che finora vennero riscontrate in tutti gli idrocarburi usati come solventi crioscopici e cioè fenomeni di associazione delle sostanze ossidrilate, che si manifestano, come è noto, con pesi molecolari superiori ai teorici per gli alcoli, fenoli, ossime ecc., presenta pure anomalie per quelle classi di sostanze che già nel cicloesano si mostrarono anomale.

Le nostre ricerche col dicicloesile sono alquanto limitate e questo per due ragioni: anzitutto la quantità di solvente a nostra disposizione non ci permetteva un gran numero di determinazioni, inoltre la piccola solubilità a freddo di molte sostanze ci impedì di estendere lo studio come sarebbe stata intenzione nostra.

PARTE SPERIMENTALE.

Il dicicloesile adoperato era liquido incolore, di odore particolare, bolliva a 236-238° a 757,5^{mm}, solidificava a +2,75°. Esso gelava presentando un debole sopraraffreddamento, però le letture erano fra loro concordanti. Non occorsero precauzioni per l'umidità, non essendo il dicicloesile igroscopico.

Determinazione della costante di abbassamento molecolare. — Ci servimmo per questo di sostanze, che presumibilmente avessero contegno normale, cioè sostanze appartenenti alle serie degli idrocarburi, degli eteri e dei derivati alogenati, ben sapendosi che fino ad ora queste classi di sostanze si mostrarono sempre crioscopicamente normali.

La media del valore di k che noi adottammo è quella che risulta dal quadro riassuntivo seguente:

1) dibenzile media del valore di	$k = 143.6$
2) naftalina media del valore di	" 155.6
3) etere etilcinnamico media del valore di	" 146.5
4) capronato di metile media del valore di	" 125.3
5) ettilato di metile media del valore di	" 138.3
6) p-dicloro-benzolo media del valore di	" 141.2
7) p-dibromo-benzolo media del valore di	" 166.0
	media generale $k = 145.2$

La regola empirica di Raoult ⁽¹⁾ non si verifica pel dicicloesile, come non si verifica pel cicloesano ed in molti altri casi: infatti il valore della costante crioscopica secondo detta regola dovrebbe essere:

$$k = 166 \times 0,62 = 102,9.$$

Invece il valore del rapporto $\frac{k}{m}$ che, come è noto ⁽²⁾, oscilla per la maggior parte dei solventi crioscopici studiati entro i limiti 1,0-0,4 rientra nei limiti stessi. Pel dicicloesile si ha

$$\frac{k}{m} = 0,87.$$

Colla costante ora determinata si calcola mediante la formola di van't Hoff il calore latente di fusione del dicicloesile in 10,47 cal. per 1000 gr. di sostanza; da cui 1,74 cal. per una grammimolecola ⁽³⁾.

Determinazioni crioscopiche. — Queste comprendono le seguenti serie di composti:

- 1) fenoli;
- 2) alcoli;
- 3) acidi;
- 4) chetoni;
- 5) aldeidi;
- 6) nitroderivati.

Parecchie sostanze con cui avremmo voluto operare si mostrarono insolubili.

Tutti i prodotti usati vennero opportunamente purificati; dei chetoni e dell'aldeide si fece il composto bisolfittico. Le sostanze liquide furono pesate in pallottoline di vetro saldate e tarate; con quelle igroscopiche si operò in corrente di aria secca.

⁽¹⁾ Compt. rend., 95, 1030 (1882).

⁽²⁾ Landolt-Bornstein, Physik-chem. Tabellen 3^a ediz., pp. 501-504; Bruni, Zeit. f. Elektrochemie, 1905, 861.

⁽³⁾ Nella I Nota riguardante il cicloesano (Gazz. Ch. It., 37, II, 527) è sfuggito un errore di stampa: il calore di fusione per una gr. molecola di cicloesano è 0,645 cal. invece di 0,745.

Ecco i dati dell'esperienza:

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per cento gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare ($k = 145.2$)
Corpo sciolto: <i>alcol propilico normale</i> = $C_3H_8O = 60$; p. eb. 97-98° a 761 ^{mm}			
1	0.848	0.98	125.7
2	2.774	1.64	245.6
3	3.970	2.08	277.1
Corpo sciolto: <i>fenolo</i> = $C_6H_5OH = 94$; p. eb. 182° a 758 ^{mm}			
4	1.316	0.80	238.9
Corpo sciolto: <i>acido acetico</i> = $C_2H_4O_2 = 60$			
5	0.752	0.82	133.2
6	1.619	1.70	138.3
7	3.029	2.64	166.6
Corpo sciolto; <i>acetofenone</i> = $C_8H_8O = 120$; p. eb. 201° a 762 ^{mm}			
8	0.994	1.32	109.3
9	3.101	3.35	134.4
10	5.865	4.35	195.8
11	8.693	5.13	246.0
Corpo sciolto: <i>cicloesano</i> = $C_6H_{10}O = 98$; p. eb. 155° a 759 ^{mm}			
12	1.067	1.45	106.8
13	2.901	3.44	122.5
14	5.085	4.45	165.9
15	7.471	5.43	199.8
Corpo sciolto: <i>acetone</i> = $C_3H_6O = 58$; p. eb. 56.5 a 763 ^{mm}			
16	1.476	3.14	68.2
17	3.126	4.33	104.8
18	4.719	5.15	133.1
19	6.949	5.88	171.6
Corpo sciolto: <i>aldeide benzoica</i> = $C_7H_6O = 106$; p. eb. 179° a 760 ^{mm}			
20	0.846	1.17	105.0
21	2.000	2.41	120.5
22	3.008	3.41	128.1
23	4.024	3.84	152.2
Corpo sciolto: <i>nitrobenzolo</i> = $C_6H_5NO_2 = 123$; p. eb. 208° a 761 ^{mm}			
24	1.136	1.32	124.9
25	2.923	3.04	139.6
26	4.202	3.54	172.5
27	6.185	4.13	217.5
Corpo sciolto: <i>tetranitrometano</i> = $CO_2N_4 = 196$; p. eb. 125° a 6°			
28	1.270	1.01	182.6
29	2.666	2.09	185.2
30	4.499	3.13	208.7

I numeri riportati stanno ad indicarci che il fenolo, l'alcool propilico e l'acido acetico sciolti in dicicloesile sono polimerizzati, poichè i loro pesi molecolari sono assai maggiori del teorico già a concentrazioni inferiori all'1% e crescono rapidamente colla concentrazione. Noi non potemmo, per le ragioni già addotte, sperimentare con altre sostanze ossidrilate, ma da questi dati e dal fatto che tutte le sostanze appartenenti a tali serie mostrano fenomeni più o meno marcati di associazione, se sciolte in idrocarburi, riteniamo che l'anomalia delle sostanze ossidrilate si verifica anche nel dicicloesile.

I chetoni diedero valori, che sono perfettamente comparabili con quelli che si ottennero impiegando il cicloesano come solvente; anche nel dicicloesile essi sono associati. L'aldeide benzoica, che a concentrazione inferiore all'1% ha peso molecolare normale, mostra poi valori anormalmente grandi appena la concentrazione cresce. Fra i nitroderivati il p-nitrotoluolo è insolubile a freddo; il nitrobenzolo diede valori crescenti rapidamente colla concentrazione, mostrando anche qui lo stesso contegno che ha quando venga sciolto in cicloesano. È degno di nota il fatto che il tetranitrometano vi si comporta normalmente: qui la mancanza di atomi di idrogeno nella molecola della sostanza potrebbe far pensare alla impossibilità di generarsi di forme tautomere capaci poi di associazione. Siccome però la questione, alquanto controversa, non può certo risolversi con una sola osservazione, così non vogliamo per ora entrare in merito.

Concludendo possiamo ripetere pel dicicloesile, usato come solvente crioscopico, quelle stesse osservazioni già fatte pel cicloesano (¹). L'idea da cui prendemmo le mosse, cioè che le proprietà associanti non siano caratteristiche del cicloesano, ma comuni a forse tutti i derivati completamente idrogenati, trova nel dicicloesile una nuova conferma. In queste ricerche noi siamo perfettamente d'accordo colle conclusioni tratte da Chavanne e van Roelen nelle loro misure col cicloesanolo.

(¹) Gazz. Ch. It., 39, II, 654 (1909).