

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

che ne contenevano in media il 0,057 per cento di sostanza verde, ed il 0,40 per cento di sostanza secca.

Sembra perciò, che la quantità assoluta di nicotina sia aumentata in tutti i casi sperimentati, avendosi il massimo aumento per le piante con glucosio alla luce, ed il minimo per quelle con glucosio al buio. Allo stato di sofferenza in cui queste ultime si trovavano, è probabilmente da ascriversi l'arresto della formazione di alcaloidi.

Continuando questo studio, ricercheremo anche se all'aumento in nicotina determinato dal glucosio, corrisponda o meno un proporzionale accrescimento nel contenuto di sostanze proteiche o di altri corpi azotati; ci riserbiamo quindi di concludere sulle presenti esperienze quando la ricerca sarà completata.

Chimica fisica. — *La densità e la rifrazione nel sistema furfurolo + acqua* <sup>(1)</sup>. Nota di F. SCHWERS, presentata dal Socio R. NASINI.

Il furfurolo e l'acqua non sono miscibili in tutte le proporzioni che sopra 120°; la curva di solubilità, che è stata studiata dal Rothmund mostra che alla temperatura ordinaria circa 7% di furfurolo si sciolgono nell'acqua e che 4% d'acqua si sciolgono nel furfurolo. Queste soluzioni sono abbastanza concentrate per permettere uno studio della densità e della rifrazione, interessante sotto vari aspetti.

DENSITÀ DEI MISCUGLI FURFUROLO + ACQUA.

Il furfurolo che ho adoperato aveva, dopo rettificazione, le densità seguenti: 1,15663 a 22°6 <sup>(2)</sup>, 1,12032 a 56°3 e 1,09966 a 75°2. Alla temperatura di 20°, si avrebbe 1,15933, numero che concorda molto bene con quello di Brihl <sup>(3)</sup>, che è 1,1594 alla stessa temperatura.

Tre soluzioni diluite ed una soluzione concentrata sono state preparate, e la loro densità determinata a differenti temperature in un termostato già descritto <sup>(4)</sup>; comparando queste determinazioni coi numeri trovati mediante

la formula teorica  $d_v = \frac{p_1 + p_2}{d_1 + d_2}$ , si può studiare come varia colla tempe-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

<sup>(2)</sup> La densità si riferisce naturalmente all'acqua a 4° = 1.

<sup>(3)</sup> Lieb. Annalen, 235 (1886), 7.

<sup>(4)</sup> Acad. Roy. de Belg., 1908, 816.

ratura la concentrazione della densità  $\frac{d-d_v}{d}$ , o  $C_v$ , come è stato fatto per numerose altre miscele binarie (1). La tavola seguente dà i risultati delle esperienze:

4,6217 % *furfurolo* + 95,3783 % *acqua*.

$t^\circ$	$d^{\circ}/4^\circ$	$d_v$	$d_v/d$	$C_v$
23°4	1,00547	1,00382	0,99836	0,164
34 8	1,00159	1,00017	0,99858	0,142
54 95	0,99233	0,99131	0,99897	0,103
62 8	0,98792	0,98717	0,99924	0,076
74 1	0,98102	0,98059	0,99956	0,044

5,6935 % *furfurolo* + 94,3065 % *acqua*.

$t^\circ$	$d^{\circ}/4^\circ$	$d_v$	$d_v/d$	$C_v$
22°2	1,00765	1,00563	0,99800	0,200
34 55	1,00340	1,00167	0,99828	0,172
55 5	0,99360	0,99233	0,99872	0,128
62 7	0,98750	0,98848	0,99892	0,108
74 75	0,98214	0,98130	0,99915	0,085

6,5624 % *furfurolo* + 93,4376 % *acqua*.

$t^\circ$	$d^{\circ}/4^\circ$	$d_v$	$d_v/d$	$C_v$
22°75	1,00908	1,00670	0,99764	0,236
34 75	1,00478	1,00274	0,99797	0,203
55 45	0,99495	0,99340	0,99844	0,156
63 2	0,99047	0,98913	0,99865	0,135
74 45	0,98360	0,98249	0,99887	0,113

96,340 % *furfurolo* + 3,660 % *acqua*.

$t^\circ$	$d^{\circ}/4^\circ$	$d_v$	$d_v/d$	$C_v$
22°75	1,15149	1,14977	0,99850	0,150
34 95	1,13773	1,13708	0,99943	0,057
55 1	1,11541	1,11597	1,00050	— 0,050
62 7	1,10711	1,10790	1,00072	— 0,072
75 0	1,09340	1,09474	1,000123	— 0,123
97 6	1,06787	1,07033	1,000230	— 0,230

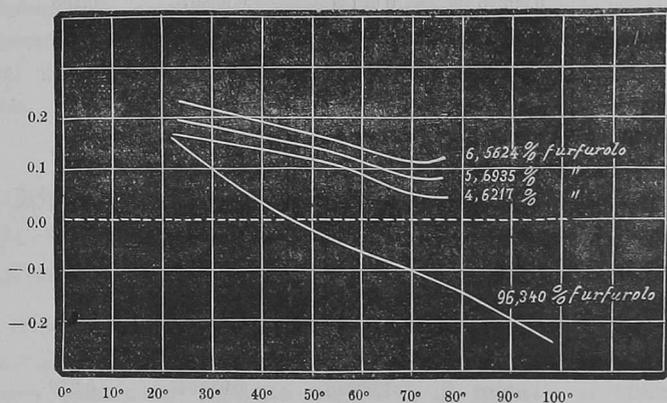
Nel diagramma in cui sono riprodotti questi numeri, si vede che le curve di contrazione ottenute per le tre soluzioni diluite mostrano qualche particolarità a comune.

1) Per queste tre soluzioni si produce una leggera contrazione della densità a tutte le temperature esaminate.

2) L'andamento generale di ciascuna curva corrisponde a una diminuzione della contrazione coll'aumento della temperatura.

(1) Journ. Chim. phys., 1911, pag. 24.

3) Ciascuna di queste curve presenta verso 55° un massimo seguito da un incurvamento abbastanza marcato, dopo il quale la curva ha una tendenza a divenire parallela all'asse delle ascisse. Sarebbe stato interessante di proseguire il fenomeno a più alta temperatura; ma nel caso di queste soluzioni ricche in acqua accade che il mantenerle parecchie ore a una temperatura troppo vicina al punto d'ebullizione dell'acqua rende inevitabile la produzione di bolle gassose nel picnometro, vietando così una determinazione esatta.



Se d'altra parte guardiamo la curva che si riferisce alla soluzione concentrata, si vede che si comporta diversamente. La curva è molto più inclinata sull'asse delle ascisse, taglia quest'asse già verso 45° e diviene negativa (dilatazione); poi s'allontana un poco dal detto asse formando una incurvazione con un massimo verso 70°, dopo il quale la curva riprende il suo comportamento regolare, che mantiene almeno fino a 95°, temperatura ultima delle esperienze. Questo è insomma il comportamento ordinario presentato da parecchi sistemi già esaminati.

Il fatto che per le soluzioni concentrate le curve sono più inclinate sull'asse delle ascisse, e divengono negative a una temperatura più bassa, è già stato osservato, particolarmente per le sostanze cicliche, come le miscele di m-cresol ed acqua (1). Ma il fenomeno più interessante è che per le soluzioni diluite, le curve di contrazione hanno un comportamento particolare, come l'ho già osservato in due casi: per i miscugli d'acqua col diacetilene e coll'etere acetacetico (2). L'analogia continua nel senso che

(1) Journ. Chim. phys., 1911, pag. 50.

(2) Journ. Chim. phys., 1911, pp. 30-34.

queste soluzioni hanno un odore acre, molto spiacevole — che s'aggiunge all'odore proprio del furfurolo — e che è identico a quello che si nota nel caso delle due altre sostanze nominate. Anche come nel loro caso, basta mantenere per un certo tempo le soluzioni di furfurolo nel termostato (verso 50-60°) per fare sparire quest'odore cattivo che non si mostra più dopo raffreddamento. Una terza analogia si ha nel senso che le soluzioni concentrate di furfurolo e di diacetiltilene hanno lo stesso odore che i prodotti puri.

È difficile sostenere l'ipotesi della formazione d'un terzo composto: non solamente è impossibile d'isolare per distillazione altra cosa che il furfurolo e l'acqua, ma anche perchè sarebbe molto strano che questo composto disparisse a una temperatura tanto bassa (circa 55°) senza provocare la formazione di bolle gassose nel picnometro; la scomparsa d'un prodotto darebbe in più alterazioni maggiori nella densità, perchè bisogna non dimenticare che questo cambiamento nella forma della curva corrisponde solamente a un piccolo cambiamento nella grandezza assoluta della densità. Finalmente bisognerebbe spiegare in questa ipotesi perchè il fatto sia particolare alle soluzioni diluite e non si produce colle soluzioni concentrate.

È difficile dire per il momento se questo fenomeno non è in relazione colla dissociazione elettrolitica, perchè non esistono — a mia conoscenza — determinazioni della conduttibilità per le soluzioni acquose di furfurolo, non più che per quelle di diacetiltilene ed etere acetacetico. Questo studio meriterebbe d'esser fatto e dovrebbe naturalmente farsi parallelamente a quello della densità e negli stessi intervalli di temperatura.

Esiste anche un'altra somiglianza tra le soluzioni acquose di diacetiltilene e di furfurolo: si tratta della rapidità di dissoluzione. Quando si aggiunge un poco d'acqua a del furfurolo, senza oltrepassare la saturazione, si osserva che il liquido diviene subito omogeneo dopo una lieve agitazione; ma quando si tratta delle soluzioni ricche in acqua, la dissoluzione completa richiede qualche ora, malgrado un'agitazione continua del liquido. Questo si verifica tanto per il furfurolo quanto per il diacetiltilene o l'etere acetacetico.

Mi contento del resto di fare un semplice raffronto, che — almeno per il momento — non può essere di alcun soccorso per spiegare il comportamento particolare delle curve di contrazione: esiste infatti un « tempo di dissoluzione » molto lungo — e non ancora stato studiato — per numerosi altri sistemi binari, come l'etere etilico, gli eteri composti e sostanze cicliche, come l'anilina, il cresolo e la chinolina, tutte in soluzione nell'acqua.

Dal punto di vista chimico, c'è tanto poca somiglianza fra il furfurolo — un'aldeide ciclica — e i due eteri composti alifatici di cui si trattava sopra, che sarebbe temerario di voler emettere una spiegazione d'ordine generale — tenendo conto della costituzione chimica — sulla base d'un

materiale sperimentale tanto ristretto e tanto disparato. Tra le sostanze che converrebbe esaminare prima di tutto, citerò l'acetacetone di una parte, e dall'altra derivati furilici più solubili nell'acqua, come l'alcool furilico; sarebbe forse anche interessante di studiare qualche derivato della serie pirrolica.

Come ho già fatto osservare nel lavoro precedente, le proprietà olfattive di queste soluzioni non possono essere misurate; sono del resto più o meno bene percepite secondo la perfezione del senso olfattivo dell'osservatore. Eppure sono interessanti a considerarsi, quando vengono a corroborare altre proprietà caratteristiche, come in questo caso il comportamento irregolare delle curve di densità.

INDICE DI RIFRAZIONE DELLE MISCELE FURFUROLO + ACQUA.

Insieme colle determinazioni di densità, ho misurato l'indice di rifrazione delle soluzioni di furfurolo ed acqua. L'apparecchio che ho adoperato è un gran spettrometro di Hildebrandt, che permette facilmente una lettura a meno di 5", corrispondente circa a 1 unità della quinta decimale. La sorgente luminosa era fornita da un tubo di Geisler contenente un miscuglio d'idrogeno e d'elio. La riga gialla caratteristica dell'elio ha come lunghezza d'onda  $\lambda = 587,6 \mu\mu$ , appena  $2 \mu\mu$  di meno che la riga gialla del sodio; questo non dà una differenza sensibile nella grandezza dell'indice che per le sostanze con grande dispersione. Siccome la maggioranza delle determinazioni usuali d'indice si riferiscono almeno alla riga D, si ha una disposizione che permette di conoscere l'indice per il  $\lambda$  del sodio, senza che sia bisogno di trasporre la sorgente luminosa, evitando una perdita di tempo e una regolazione delicata (<sup>1</sup>). L'indice fu determinato inoltre per la riga rossa dell'idrogeno  $H_\alpha$  ( $\lambda = 656,3 \mu\mu$ ) e per la riga verde  $H_\beta$  ( $\lambda = 486,1 \mu\mu$ ). Siccome la riga violetta  $H_\gamma$  era più debole e quindi più difficile a collimare esattamente, l'indice non fu determinato per questa lunghezza d'onda; si trattava di poter fare misure coll'approssimazione massima per calcolare la « contrazione dell'indice di rifrazione » dei miscugli, che è molto debole nel caso del sistema furfurolo + acqua.

Per il furfurolo puro, ho trovato le costanti seguenti:

	$H_\alpha$	$H_c$	$H_\beta$
22°1	1,51753	1,52497	1,54468
32 3	1,51243	1,51978	1,53932
46 5	1,50526	1,51255	1,53286
75 0	1,49088	1,49788	1,51761

(<sup>1</sup>) Nel caso d'una grande dispersione, una formula d'interpolazione (Cauchy) permette di calcolare l'indice con un'esattezza eguale a quella di una misura diretta.

Secondo Brühl (1) si ha a 20°  $H_\alpha = 1,51862$ ,  $D = 1,52608$  e  $H_\beta = 1,54566$ ; alla stessa temperatura, le mie esperienze darebbero i numeri seguenti:  $H_\alpha = 1,51858$ ,  $H_e = 1,52602$  e  $H_\beta = 1,54578$ . Come si vede, l'accordo è quasi completo, come del resto per la densità. Per l'acqua i risultati sono bene d'accordo con quelli di Ketteler (2), che ha fatto determinazioni molto esatte fino a 100°.

Nelle tavole seguenti è stato riportato: l'indice osservato  $n$ , quello calcolato secondo la formula  $n_v = \frac{p_1 + p_2}{n_1 + n_2}$  (3), il rapporto  $n_v/n$  e la contrazione dell'indice  $C_n$ . Nella colonna seguente, si trova il valore della contrazione  $C_v$  alla stessa temperatura, donde si deduce il rapporto  $\frac{C_v}{C_n}$  o la "costante di rifrazione A"

% furfurolo	% acqua	t°	$n H_\alpha$	$n_v$	$n_v:n$	$C_n$	$C_v$	A
96·3400	3·6600	23°7	1,50963	1,50898 <sub>s</sub>	0,99957 <sub>s</sub>	0,0427	0·143	3·35
6·5624	93·4376	21 75	1,34272	1,34180 <sub>t</sub>	0,99932	0,068	0·237	3·48
5·6935	94·3065	23 8	1,34091	1,34013 <sub>s</sub>	0,99942	0,058	0·196	3·38
4·6217	95·3783	24 05	1,33894	1,33833 <sub>t</sub>	0,99953 <sub>s</sub>	0,046 <sub>s</sub>	0·162	3·48

$n H_e$

96·3400	3·6600	23°7	1,51682	1,51613 <sub>s</sub>	0,99954 <sub>s</sub>	0,045 <sub>s</sub>	0·143	3·16
6·5624	93·4376	21 75	1,34496	1,34396 <sub>s</sub>	0,99925 <sub>s</sub>	0,074 <sub>t</sub>	0·237	3·20
5·6935	94·3065	23 8	1,34310	1,34225	0,99936 <sub>t</sub>	0,063 <sub>s</sub>	0·196	3·10
4·6217	95·3783	24 05	1,34107	1,34040 <sub>t</sub>	0,99950 <sub>s</sub>	0,049 <sub>s</sub>	0·162	3·27

% furfurolo	% acqua	t°	$n H_\beta$	$n_v$	$n_v:n$	$C_n$	$C_v$	A
96·3400	3·6600	23°7	1,53594	1,53513	0,99947 <sub>s</sub>	0,052 <sub>t</sub>	0·143	2·71
6·5624	93·4376	21 75	1,34998	1,34872	0,99906 <sub>s</sub>	0,093 <sub>s</sub>	0·237	2·54
5·6935	94·3065	23 8	1,34806	1,34702 <sub>s</sub>	0,99923 <sub>s</sub>	0,076 <sub>t</sub>	0·196	2·55
4·6217	95·3783	24 05	1,34587	1,34505 <sub>s</sub>	0,99939 <sub>s</sub>	0,060 <sub>s</sub>	0·162	2·68

Un'altra serie è stata fatta a una temperatura più elevata.

% furfurolo	% acqua	t°	$n H_\alpha$	$n_v$	$n_v:n$	$C_n$	$C_v$	A
96·3400	3·6600	30°3	1,50622	1,50562 <sub>s</sub>	0,99970 <sub>s</sub>	0,0291	0·091	3·13
6·5624	93·4376	31 85	1,34127	1,34049 <sub>t</sub>	0,99941 <sub>s</sub>	0,0581	0·211	3·63
5·6935	94·3065	35 4	1,33924	1,33857 <sub>s</sub>	0,99950 <sub>s</sub>	0,049 <sub>s</sub>	0·170	3·41
4·6217	95·3783	37 85	1,33690	1,33637 <sub>s</sub>	0,99960 <sub>s</sub>	0,039 <sub>t</sub>	0·136	3·47

$n H_e$

96·3400	3·6600	30°3	1,51336	1,51287 <sub>t</sub>	0,99968 <sub>t</sub>	0,031 <sub>s</sub>	0·091	2·86
6·5624	93·4376	31 85	1,34351	1,34264 <sub>s</sub>	0,99935 <sub>s</sub>	0,064 <sub>s</sub>	0·211	3,28
5·6935	94·3065	35 4	1,34143	1,34070	0,99945 <sub>s</sub>	0,054 <sub>s</sub>	0·170	3·12
4·6217	95·3783	37 85	1,33902	1,33844 <sub>s</sub>	0,99957	0,043	0·136	3·16

$n H_\beta$

6,5624	93·4376	31°86	1,34854	1,34752 <sub>s</sub>	0,99924 <sub>s</sub>	0,075 <sub>s</sub>	0·211	2·79
5,6935	94·3065	35 4	1,34639	1,24546 <sub>t</sub>	0,99931 <sub>s</sub>	0,068 <sub>s</sub>	0·170	2·48
4,6217	95·3783	37 85	1,34376	1,34307 <sub>s</sub>	0,99941 <sub>s</sub>	0,050 <sub>s</sub>	0·136	2·69

(1) Loc. cit.

(2) Pogg. Annalen, 193 (1888).

(3) Journ. Chim. phys., 1910, 641.

Risulta da queste tavole che tutte le miscele hanno per indice di rifrazione più grande di quello calcolato colla formola, come accade per la densità. Ma questa « contrazione » dell'indice è tanto piccola, che la costante di rifrazione  $A$  (o il rapporto  $\frac{C_v}{C_n}$ ) varia abbastanza in conseguenza di piccoli errori d'osservazione. È già bisogno lavorare con molta accuratezza e ripetere le esperienze per ottenere una costanza dell'ordine di quella che è stata trovata.

Siccome il sistema furfurolo + acqua è il solo esaminato della serie fusilica, mi debbo contentare di far osservare che  $A$  (un poco superiore o inferiore a 3, secondo la lunghezza d'onda), è dello stesso ordine di grandezza di quello che si ha per numerosi altri sistemi finora studiati. In questo riguardo, il lavoro dovrà essere completato per lo studio di altri derivati furilici.

Ma l'esame del sistema furfurolo + acqua suggerisce già qualche considerazione interessante:

1) Alla stessa temperatura e per la stessa lunghezza d'onda,  $A$  è sensibilmente costante; le differenze non eccedono l'ordine dell'errore totale da cui possono essere affetti i risultati.

2) Alla stessa temperatura, il valore medio di  $A$  varia abbastanza secondo la lunghezza d'onda:  $A$  è approssimativamente 3.4 per  $H_\alpha$ , scende a 3.2 per  $H_\beta$  e a 2.6 per  $H_\gamma$ . Questa diminuzione di  $A$  risulta dall'aumento di  $C_n$  e si trova assai bene in rapporto coll'aumento dell'indice secondo la riga: anche nell'indice, la differenza è press'a poco 2.5 volte più grande tra  $H_\beta$  e  $H_\gamma$  che tra  $H_\alpha$  e  $H_\gamma$ . Questo fenomeno è generale; ma i sistemi binari, su i quali esistevano finora determinazioni a differenti  $\lambda$ , fornivano tutti una piccola dispersione; per ciò le differenze erano troppo poco marcate per permettere una conclusione sicura. Per esempio, ho trovato <sup>(1)</sup> per i miscugli alcool-acqua che  $A = 3.382$  per la riga del Li ( $\lambda = 670 \mu\mu$ ), 3.365 per quella del sodio ( $\lambda = 589 \mu\mu$ ) e 3.360 per quella del Tallio ( $\lambda = 535 \mu\mu$ ). Per altri sistemi binari, riguardo ai quali pubblicherò prossimamente, il fenomeno è più nettamente marcato, e tanto più in quanto almeno uno dei composti ha un potere dispersivo più grande.

Una osservazione interessante scaturisce dall'esame del sistema furfurolo + acqua: la differenza nel valore di  $A$  per le differenti lunghezze d'onda è indipendente dalla concentrazione, è la stessa per una soluzione a 4 % che per una soluzione a 96 % di furfurolo, mentre solo il furfurolo ha un potere dispersivo grande e l'acqua lo ha molto debole. È dunque la sostanza

<sup>(1)</sup> Journ. Chim. phys., 1910, 644 (vide erratum, id., 1911, 197); Mém. Acad. Roy. Belg., 1911, 17.

col potere dispersivo intenso che ha imposto il suo carattere alla costante di rifrazione  $A$ .

Bisognerà non dimenticare questo fatto quando si tratterà di stabilire una teoria generale dei fenomeni osservati, teoria che manca ancora, per difetto di materiale sperimentale. Insomma, questo è un corollario del fatto che — per una lunghezza d'onda determinata —  $A$  è costante qualunque sia la concentrazione; si vede dunque che questa proposizione resta vera per altre  $\lambda$ , anche quando si tratta di sostanze a potere dispersivo molto intenso.

3) Considerando le esperienze fatte a una temperatura più elevata, si vede poca differenza nel valore di  $A$ : la media è press'a poco la stessa che a  $25^\circ$ . Fo astrazione dalla soluzione a  $95,34\%$ , per la quale si ha una diminuzione di  $A$  tanto per  $H_\alpha$  che per  $H_\beta$  (per  $H_\beta$  la determinazione non era possibile con una esattezza assai grande). Senza voler negare che  $A$  diminuisce coll'elevazione di temperatura, credo pure che in questo caso la differenza proviene in gran parte da difficoltà di osservazione: infatti, siccome  $C_v$  e  $C_n$  diminuiscono molto rapidamente coll'aumento della temperatura, il valore di  $A$  diviene molto incerto. Non voglio con ciò dire che la temperatura sia senza influenza sul valore di  $A$ : probabilmente vi è una piccola diminuzione, come nel caso dei miscugli piridina + acqua (<sup>1</sup>), allorchè le sostanze alifatiche, miste coll'acqua, danno un leggero aumento di  $A$  quando la temperatura s'innalza. È a deplorare che non si possano determinare sperimentalmente le variazioni di  $C_n$  fino a  $75^\circ$ , come fu fatto per le variazioni di  $C_v$ . Infatti, se  $A$  varia un poco colla temperatura, è verosimile che questa variazione sia leggera e regolare; in altri termini, che le curve  $C_n$  abbiano lo stesso comportamento generale che le curve  $C_v$ , come ho dimostrato per i miscugli acetone + acqua (<sup>2</sup>). È dunque a prevedere che le curve che mostrano come varia  $C_n$  con la temperatura, si presenterebbero coll'incurvazione caratteristica osservata per le curve  $C_v$ . Spero di trovare un esempio di questo genere, in cui si possa fare questa verifica sperimentale.

Riassumendo, la sola variazione di  $A$  bene marcata è quella che subisce secondo la lunghezza d'onda; mentre le piccole variazioni di  $A$ , secondo la concentrazione o la temperatura sono dell'ordine di grandezza degli errori sperimentali; è vero che, come ho già detto, lo studio del sistema furfurolo + acqua è particolarmente difficile. Il problema sarebbe da completare collo studio d'altri derivati della serie del furano più solubili nell'acqua, come l'alcool furilico; mi propongo di farlo prossimamente.

Colgo l'occasione di esprimere i miei vivi ringraziamenti al prof. Raffaello Nasini, il quale benevolmente mi ha accolto nel suo laboratorio, per l'interesse che ha mostrato prendere alle mie ricerche.

(<sup>1</sup>) Journ. Chim. phys., 1910, 694.

(<sup>2</sup>) Journ. Chim. phys., 1910, 666; id. 1911, 66 e figg. 26-27.