

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



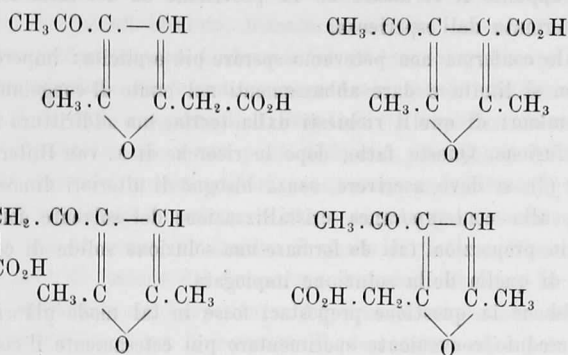
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« Con questa ricerca rimane perciò dimostrato che l'acido deidrodiaacetillevulinico è un derivato dell' α - α' -dimetil- β -acetilfurfurano, e che perciò deve corrispondere ad una delle quattro possibili formole di costituzione seguenti:



« Senza dubbio la formola di costituzione più probabile è la seconda, nella quale il carbossile si trova *direttamente* legato al nucleo furfuranico. Io spero con nuove ricerche di sciogliere questo problema il quale riguarda ora unicamente la posizione del carbossile nell'acido deidrodiaacetillevulinico ».

Chimica. — *Il fenantrene quale solvente nelle determinazioni dei pesi molecolari col metodo di Raoult.* Nota di FELICE GARELLI e ADOLFO FERRATINI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

« In una Memoria ⁽¹⁾ pubblicata lo scorso anno, abbiamo dimostrato, che l'indolo sciolto in naftalina non abbassa il punto di congelamento di questo solvente nella misura richiesta dalla teoria: bensì si ripete per tale soluzione la notevole anomalia osservata da Magnanini per le soluzioni benzoiche di pirrolo. La spiccata analogia esistente tra la costituzione chimica del pirrolo e dell'indolo con quella rispettivamente del benzolo e della naftalina, ci fece ritenere la causa del fenomeno risiedere nella formazione di soluzioni solide, secondo una recente teoria enunciata da van't Hoff ⁽²⁾. Ed effettivamente riuscimmo a dimostrare con l'esperienza, che facendo congelare le soluzioni di indolo in naftalina non si separa il puro solvente, ma bensì l'indolo cristallizza con la naftalina. Seguendo il concetto teorico, che ci aveva guidati in tale genere di ricerche, prevedevamo, nella memoria già citata, che il carbazolo avrebbe formato esso pure una soluzione solida quando fosse

(1) Gazzetta chimica XXII, 245.

(2) Zeitschrift für Phys. Chemie. V, 322.

disciolto nell'idrocarburo, il quale per costituzione chimica sta ad esso nella medesima relazione, che passa tra pirrolo e benzolo e tra indolo e naftalina. Questo idrocarburo è il fenantrene: oggetto delle ricerche comunicate in questa Nota fu appunto il verificare se la previsione da noi fatta lo scorso anno fosse confermata dall'esperienza.

« Tale conferma non potevamo sperare più esplicita: imperocchè il carbazolo non si limita a dare abbassamenti nel punto di congelamento del fenantrene minori di quelli richiesti dalla teoria, ma addirittura ne innalza il punto di fusione. Questo fatto, dopo le ricerche di A. van Bijlert ⁽¹⁾ e quelle di Küster ⁽²⁾, si deve ascrivere, senza bisogno di ulteriori dimostrazioni sperimentali, alla contemporanea cristallizzazione del solvente con la sostanza disciolta in proporzioni tali da formare una soluzione solida di concentrazione maggiore di quella della soluzione impiegata.

« Sebbene la questione propostaci fosse in tal modo già risolta, pure abbiamo creduto conveniente sperimentare più estesamente il comportamento del fenantrene quale solvente per determinazioni crioscopiche, per ricercarne così la costante di depressione molecolare. Di più eredemmo interessante verificare se l'anomalia osservata pel carbazolo cessasse in qualcuno dei suoi derivati, come si constatò nelle serie pirrolica ed indolica.

« Il fenantrene si presta assai bene quale solvente per determinazioni di punti di congelamento. Eseguiamo le nostre esperienze con lo stesso semplicissimo apparecchio usato per le analoghe determinazioni fatte con la naftalina. È però in special modo conveniente, che il tubo, nel quale si fa congelare la soluzione, sia a pareti sottili, perchè vengano trasmesse rapidamente e con regolarità le variazioni di temperatura, che si fanno avvenire nel bagno esterno di acqua salata. La temperatura di questo bagno deve essere mantenuta tra 0°.5 ed 1°, al disotto del punto di congelamento della soluzione. Così operando si ottengono dei sovraraffreddamenti di due a tre decimi di grado e la lettura dei punti di congelamento si fa quindi con grande esattezza. Soltanto a concentrazioni alquanto elevate, le letture diventano più incerte, specialmente per la difficoltà di far sovraraffreddare la soluzione.

« Non ci fu possibile trovare in commercio del fenantrene purissimo quale richiedeva il nostro scopo. Abbiamo perciò dovuto assumere il lungo e penoso compito di purificare 1 Cg. e mezzo di fenantrene, proveniente dalla fabbrica di Kahlbaum, il quale conteneva notevoli quantità di antracene, nonchè di altre impurità le quali comunicavano al fenantrene fuso un colore giallo. La purificazione fu da noi eseguita dapprima cristallizzando varie volte il prodotto del toluolo bollente, come prescrive Wense ⁽³⁾, poi ripetuta

⁽¹⁾ Zeitschrift für Phys. Chemie, VIII, 343.

⁽²⁾ Zeitschrift für Phys. Chemie, VIII, 585.

⁽³⁾ Berl. Berichte XIX, 761.

tamente dall'alcool a 96 %. Per eliminare le sostanze coloranti e le ultime tracce di antracene, si dimostrò conveniente di ossidare parzialmente il prodotto con piccola quantità di bicromato di potassa in soluzione acetica. Dopo questo trattamento ed un altro con nero animale, lo si cristallizzò ancora quattro volte dall'alcool assoluto. Riuscimmo così ad avere soltanto 180 gr. di fenantrene purissimo, che fondeva a 96°,25 dando origine ad un liquido perfettamente incolore. Il fenantrene puro fonde quindi effettivamente verso 96°, punto di fusione assegnatogli da Hayduck ⁽¹⁾ e confermato recentemente da Miolati ⁽²⁾, mentre che i vari punti di fusione più alti (da 96 fino a 101°) osservati da parecchi sperimentatori sono assai probabilmente attribuibili all'aver essi impiegato fenantrene misto a piccole quantità di antracene, il quale, come dimostreremo, ne innalza il punto di fusione. Non essendo noto il calore latente di fusione del fenantrene, bisognava dedurne la costante di depressione molecolare con l'esperienza. Applicando la relazione empirica, che il Raoult trovò esistere tra la costante di depressione ed i pesi molecolari dei solventi, si dedurrebbe una costante uguale a

$$178 \times 0,62 = 110,36.$$

« Questo valore della costante, secondo un recentissimo lavoro di Miolati, servirebbe con sufficiente approssimazione a calcolare l'abbassamento prodotto nel punto di fusione del fenantrene dalla naftalina per alcune concentrazioni elevate. È noto però che la citata relazione empirica di Raoult, se si avvera con sufficiente esattezza per alcuni solventi, conduce per altri e specialmente per gli acidi grassi superiori, a risultati del tutto erronei. Le nostre misure, eseguite a concentrazioni inferiori alle pochissime osservate da Miolati, ci condurrebbero ad un valore della costante uguale in media a 120. Le sostanze, che ci servirono per determinare sperimentalmente la depressione molecolare, furono scelte fra quelle, che presumibilmente dovevano produrre abbassamenti normali. Esse sono: la *naftalina*, la *difenilammina*, il *timolo*, lo *stilbene*, il *dinitrobenzolo* ed infine l'*n-metilcarbazolo* il quale, seguendo il comportamento generale degli omologhi del pirrolo e quello di alcuni derivati indolici, diede, come prevedevamo, abbassamenti normali.

concentrazione	abbassamento	depressione molecolare	media delle depressioni osservate	peso molecolare trovato con la costante 120
<i>Naftalina</i> , C ₁₀ H ₈ = 128				
1.0888	1°.01	118.73		129
2.2468	2°.12	120.70	119.62	127
3.4270	3°.24	119.43		127

(1) Liebig's Annalen 167, 179.

(2) Zeitschrift für Phys. Chemie, IX, 649.

Difenilammina, $C_{12}H_{11}N = 169$

1.1257	0°.810	120.15		167
2.3927	1°.720	120.03	119.56	167
4.9586	3°.520	118.43		169

Timolo, $C_{10}H_{14}O = 150$

1.0045	0°.82	122.40		147
3.3031	2°.60	118.06	118.20	152
5.4334	4°.13	114.30		157

Stilbene, $C_{14}H_{12} = 180$

1.1230	0°.78	124.92		173
2.8393	1°.93	122.34	122.70	176.5
3.9008	2°.62	120.87		179

m - Dinitrobenzolo, $C_6H_4N_2O_4 = 168$

1.1771	0°.89	127.00		159
4.2515	3°.20	126.43	126.71	160

n - Metilcarbazolo, $C_{13}H_{11}N = 181$

1.2484	0°.86	123.20		174
2.6970	1°.80	120.79	121.07	179
4.2876	2°.82	119.22		182

• Da questa tabella apparisce, che i risultati ottenuti con cinque delle sei sostanze sperimentate, concordano con sufficiente approssimazione. Solo il m-dinitrobenzolo darebbe per la depressione molecolare un valore più elevato. Questa leggera irregolarità del dinitrobenzolo, trova però una spiegazione nel fatto, che questo composto ha un peso specifico più elevato di quello del fenantrene e delle altre cinque sostanze. Siccome i coefficienti di abbassamento vennero calcolati secondo Raoult in funzione delle concentrazioni riferite a 100 parti in peso del solvente e non al volume di 100 parti di soluzione, come vorrebbe la interpretazione esatta della teoria, la differenza di densità tra solvente e sostanza disciolta aumenta in grado maggiore l'errore che si commette nel senso, che tende ad accrescere il valore della costante. Lo stesso

fatto venne notato da Eykmann ⁽¹⁾ per le soluzioni in naftalina dell'esacrobenzolo e del dibromobenzolo, corpi dotati di alto peso specifico.

« Come avviene più comunemente per tutti i solventi, anche pel fenantrene la depressione molecolare, decresce con l'aumentare delle concentrazioni delle soluzioni sperimentate. Essa decresce in modo vario a seconda delle sostanze disciolte; in generale però, fatta eccezione per le soluzioni di timolo, non diminuisce notevolmente con la concentrazione.

« Per trovare il valore della costante di depressione molecolare, si può pertanto o fare una media di tutte le determinazioni eseguite; oppure attenersi solo ai numeri ricavati dalle concentrazioni più elevate, che nel nostro caso oscillano fra il 3,5 ed il 4,5 %. Quest'ultimo modo di calcolare sarebbe a preferirsi, per ragioni di analogia con la naftalina. Per questo solvente di fatto i valori della costante decrescono rapidamente coll'aumentare delle concentrazioni delle soluzioni, ed Eykmann ⁽²⁾ trovò, che la costante dedotta dalle determinazioni da lui fatte a concentrazioni elevate era quella, che più si avvicinava al valore teorico della costante ricavato con la nota formola di van't Hoff. Pel fenantrene, la media di tutte le determinazioni (eccettuate quelle del dinitrobenzolo) ci darebbe una costante uguale a 120,21. Adottando invece il secondo criterio, la costante diventa uguale a 119,21. La differenza tra i due valori è, come si vede, assai piccola: noi crediamo adunque, che la costante di depressione del fenantrene possa ritenersi, in cifra tonda, uguale a 120.

« Ed ora riportiamo i risultati delle determinazioni eseguite col carbazolo ed anche coll'antracene, il quale, come il primo, innalza il punto di fusione del fenantrene.

Carbazolo		Antracene	
concentrazione	innalz. termom.	concentrazione	innalz. termom.
0.3614	0°.56	0.9373	0°.620
1.0859	1°.90	2.1965	1°.560
1.4734	2°.51	3.3495	2°.540

« A. van Bijlert dimostrò, che in questo caso la soluzione solida, che si separa, deve avere una concentrazione superiore a quella della soluzione, che si fa congelare. Di questo fatto riuscimmo a dare anche noi una dimostrazione sperimentale, adoperando l'apparecchio descritto nella nota già citata, e determinando di confronto il tenore in azoto dei cristalli separantisi da due soluzioni l'una di carbazolo, l'altra di difenilammina, ugualmente concentrate e fatte congelare nelle identiche condizioni.

⁽¹⁾ Zeitschrift für Phys. Chemie, III, 114.

⁽²⁾ L. c.

I. Soluzione di difenilammina in fenantrene.

- La soluzione conteneva:
7,50 % di difenilammina.
- Nei cristalli separati si trovò:
5,39 % di difenilammina.

II. Soluzione di carbazolo in fenantrene.

- La soluzione conteneva:
7,50 % di carbazolo.
- Nei cristalli separati si trovò:
11,42 % di carbazolo.
- Come si vede la concentrazione della soluzione, che per prima si separa, è superiore a quella della soluzione impiegata per l'esperienza.
- È noto, che tutti gli acidi produssero abbassamenti troppo piccoli nel punto di congelamento degli idrocarburi e di parecchi altri solventi, nei quali furono fin ora sperimentati. Questo comportamento si manifesta pure per le soluzioni di acido benzoico in fenantrene, e crediamo che si possa ritenere generale per tutti gli acidi organici.

Acido benzoico, $C_7H_6O_2 = 122$

concentrazione	abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare calcolato con la costante 120
I. 1.2284	0°.82	81.43	180
II. 3.8325	2°.27	72.46	202

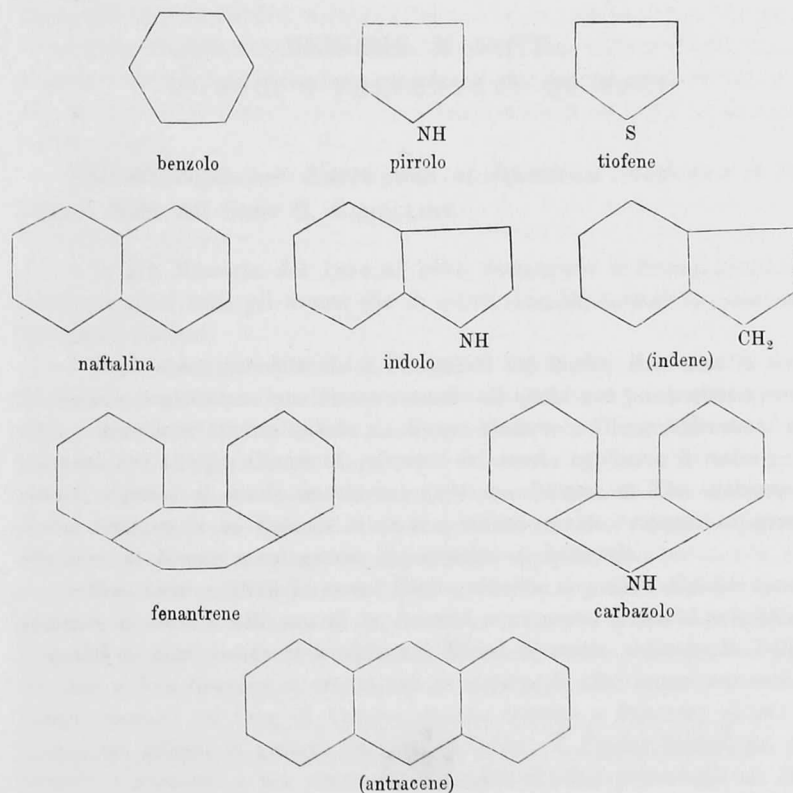
• Nella nostra prima pubblicazione, abbiamo però già dimostrato, come l'irregolarità nel comportamento crioscopico degli acidi nei solventi ora citati, debba attribuirsi ad altre cause, ma non alla formazione di soluzioni solide.

• Da risultati delle nostre ricerche si deduce, quindi, che il fenantrene si presta assai bene come solvente per determinare i pesi molecolari delle sostanze organiche col metodo del punto di congelamento: che anzi per la sua elevata costante di depressione si possono con esso, meglio che non con gli altri solventi fin qui adoperati, eseguire determinazioni a concentrazioni molto piccole senza che un possibile errore di qualche centesimo di grado nella lettura degli abbassamenti termometrici produca, nel calcolo del peso molecolare, variazioni molto notevoli (1).

(1) Sarebbe perciò desiderabile, che le fabbriche mettessero in commercio del fenantrene puro, perchè altrimenti la lunga purificazione necessaria ne impedirebbe l'uso esteso quale solvente nella determinazione dei pesi molecolari.

« Come solvente esso si comporta in modo perfettamente corrispondente a quello degli altri idrocarburi aromatici fin qui sperimentati. Si ottengono, cioè, depressioni troppo piccole solo per gli acidi e si hanno depressioni pure anormali od anche innalzamenti, con poche altre sostanze, che stanno con esso in stretta relazione di costituzione chimica. Dal pirrolo passando all'indolo ed al carbazolo, si vede aumentare la tendenza, che hanno questi composti a formare soluzioni solide negli idrocarburi corrispondenti. Di fatto, le deviazioni dai pesi molecolari normali date dall'indolo sciolto in naftalina, sono quasi doppie di quelle osservate per le soluzioni benzoliche di pirrolo; ed infine il carbazolo per innalzare il punto di fusione del fenantrene, deve evidentemente formare con questo idrocarburo una soluzione solida di concentrazione superiore a quella che si separa nei due primi casi.

« Merita poi di essere specialmente rilevato il comportamento crioscopico affatto opposto, che si verifica rispetto al fenantrene come solvente, tra la difenilammina ed il carbazolo e tra lo stilbene e l'antracene, composti che differiscono fra di loro solo per due atomi di idrogeno. Questo fatto, nonchè la perfetta correlazione, che passa tra le formole delle seguenti sostanze.



ci dimostrano, come il formarsi di soluzioni solide è intimamente collegato con la costituzione dei corpi, che fungono rispettivamente da solvente e da sostanza disciolta, per cui la teoria di van't Hoff, non solo ci spiega, ma fino ad un certo punto può anche farci prevedere alcune strane anomalie nelle osservazioni crioscopiche ».

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio CERRUTI fa omaggio, a nome dell'autore ing. MONTANARI, della pubblicazione: *Saggio di una nuova teoria della resistenza dei ponti e delle tombe al moto dell'acqua*, e ne discorre.

P. B.