

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

colle regole del Brühl: anche la bromo naftalina ha un potere rifrangente minore di quello degli altri derivati naftalici. Un fatto analogo dove però il gruppo sostituito ha un elevato potere rifrangente sarebbe quello dello stirolo  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , il quale ha un potere rifrangente assai minore di quello degli altri composti propenilbenzolici più complicati: onde parrebbe piuttosto che, oltre l'influenza non dubbia della posizione dell'alogeno o del gruppo sostituito rispetto all'atomo di carbonio non saturo, vi fosse anche quella della semplicità del composto: l'accumularsi del carbonio nella molecola che di per se è sempre causa di aumento nella rifrazione, compenserebbe la diminuzione che porta con se l'alogeno. È anche probabile, sebbene non sia prudenza di trasportare ad una serie le considerazioni che valgono per un'altra, che nella serie aromatica i derivati alogenati contenenti l'alogeno nel nucleo abbiano un potere rifrangente e dispersivo minore dei composti isomeri che lo contengono nella catena laterale: queste esperienze mi propongono di fare al più presto. Alcune osservazioni del Gladstone <sup>(1)</sup> mostrerebbero che realmente il cloruro di benzile  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  ha un potere rifrangente un poco più elevato (61.02) del clorotoluolo (60.81): ma la questione mi sembra che debba essere ancora studiata. Sono di opinione che il fatto da me scoperto potrà in alcuni casi utilmente applicarsi alla determinazione del posto degli alogeni nella molecola delle combinazioni non sature ».

Chimica fisica. — *Sul volume molecolare di alcune combinazioni del boro.* Nota del dott. A. GHIRA, presentata dal Corrispondente R. NASINI <sup>(2)</sup>.

« È noto che il volume molecolare dei liquidi si suole determinare alla temperatura di ebullizione, temperatura proposta dal Kopp, oltre che per ragioni teoriche, principalmente perchè a questa temperatura si manifestano od appaiono più evidenti certe regolarità nelle differenze dei volumi molecolari, corrispondenti a regolari differenze nella composizione: questa ripeto è la principale ragione che fece adottare per i confronti la temperatura di ebullizione sotto la pressione ordinaria giacchè le altre che si adducono che cioè i liquidi in quelle condizioni sono paragonabili perchè uguale è la tensione del loro vapore e perchè sono vicinissimi a prendere lo stato gassoso non hanno grande valore: talvolta accade ad esempio che esaminando i volumi molecolari sempre al punto di ebullizione per una uguale pressione, ma differente da 760 mm. non si manifestano più o si manifestano diversamente alcune regolarità. Si ammette che i confronti non possano farsi con

<sup>(1)</sup> Gladstone, *Refraction Equivalents of organic Compounds*. Journ. Chem. Soc. Vol. XLV, pag. 241, anno 1884.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

piena sicurezza che alla temperatura critica o a gradi critici uguali, la qual cosa, data l'incertezza attuale sui valori veri delle temperature critiche, presenta sperimentalmente assai difficoltà. Il prof. Horstmann (1) propose di fare le comparazioni, invece che alla temperatura di ebullizione, ad una uguale temperatura e precisamente alla temperatura di 0°, dal momento che nessuna ragione teorica vi è per scegliere la temperatura di ebullizione e che, d'altra parte, certe regolarità si manifestano assai meglio a 0° che non al punto di ebullizione. Così il prof. Horstmann dimostrò che alcuni isomeri, che al punto di ebullizione avevano volume molecolare differente, lo avevano uguale a 0°: che mentre il volume molecolare degli eteri risultanti dagli acidi  $C_nH_{2n}O_2$  e degli alcool  $C_nH_{2n+2}O$  differisce dalla somma dei volumi dell'acido e dell'alcool per quantità che oscillano tra + 20.9 e - 16.6 al punto di ebullizione; invece a 0° la differenza è costante; oscilla appena tra 16.5 e 18.8, ed è sensibilmente uguale al volume molecolare dell'acqua a 0° = 18.

« Ho avuto occasione di determinare il peso specifico a 0° di alcuni composti del boro e precisamente del cloruro e del bromuro di boro e degli eteri trietil, triisobutil, triisoamil e triallilborico ed ho scoperto una regolarità che mi sembra interessante nei volumi molecolari a 0° degli eteri borici. La descrizione dei composti da me studiati si trova in altra mia Nota (2) alla quale rimando. Il peso specifico l'ho determinato, tutte le volte che mi è stato possibile, sopra quantità notevoli di sostanza adoperando picnometri a collo strettissimo: esso si riferisce all'acqua a 4° e le pesate sono state ridotte al vuoto: la formula che mi ha servito pel calcolo è quella solita.

$$d_t^4 = \frac{P}{W} (Q - \lambda) + \lambda$$

dove P è il peso del liquido, W quello dell'acqua alla stessa temperatura, Q il peso specifico dell'acqua a t e  $\lambda$  la densità media dell'aria = 0.00119.

« Ecco i risultati delle mie esperienze:

NOME DELLE SOSTANZE E FORMOLA	PESO molecolare	$d_4^0$	Volume molec. a 0°
Cloruro di boro $BCl_3$ . . . . .	117.5	1.43386	81.94
Bromuro di boro $BBr_3$ . . . . .	251	2.64985	94.72
Etere trietilborico $B(OC_2H_5)_3$ . . .	146	0.88633	164.72
Etere triisobutilborico $B(OC_4H_9)_3$	230	0.86437	266.09
Etere triisoamilborico $B(OC_5H_{11})_3$	272	0.87112	312.24
Etere triallilborico $B(OC_3H_7)_3$ . .	182	0.94209	193.19

(1) Horstmann, *Ueber die Vergleichbarkeit flüssiger Verbindungen in Bezug auf ihr Volum bei den Siedepunkten und bei anderen Temperaturen*. Berl. Ber., t. XIX, pag. 1579. anno 1886.

(2) A. Ghira, *Sulla rifrazione atomica del boro*. Rend. R. Acc. dei Lincei. Classe di scienze fisiche ecc. Vol. II, 1° semestre, pag. 312, anno 1893.

Confrontando i volumi molecolari del bromuro e del cloruro di boro si trova che la differenza è di 12.78: in casi analoghi si hanno differenze assai differenti fra tre atomi di bromo e tre di cloro: così confrontando i volumi molecolari a 0° del tribromuro e del tricloruro di fosforo si ha invece la differenza di 7,45 (1): è evidente l'influenza della costituzione su questa proprietà fisica. Confrontando l'etere triisoamil con l'etere triisobutilborico si troverebbe per CH<sub>2</sub> il valore 15.38; confrontando l'etere triisobutil coll'etere trietilborico il valore 16.89 e finalmente confrontando l'etere triisoamil col trietilborico il numero 16.39: il prof. Horstmann aveva già trovato che la differenza nei volumi molecolari alla temperatura di 0° per ogni CH<sub>2</sub> oscilla in vicinanza del numero 16: nel caso dei tre eteri i valori sono un pò diversi fra loro come del resto sono differenti quelli che si riferiscono ai rispettivi alcool.

Ma un altro processo di calcolo, che corrisponde esattamente al modo di formazione degli eteri, ci fa scoprire una relazione della più grande semplicità, analoga a quella trovata dal prof. Horstmann per gli eteri ed altrettanto esatta, ma più interessante forse perchè si riferisce all'anidride borica solida. Gli eteri borici si formano (due molecole) per l'unione di una molecola di anidride borica con sei molecole di un alcool per eliminazione di tre molecole d'acqua. Io volli esaminare se, sommando il volume molecolare dell'anidride borica con quello di sei molecole dell'alcool e sottraendo poi il volume di tre molecole di acqua, si aveva il doppio del volume molecolare dell'etere borico corrispondente. Il volume molecolare dell'anidride borica si può dedurre dalle esperienze di P. P. Bedson e W. Carleton Williams (2), i quali trovarono pel suo peso specifico il numero 1.850, in media, alla temperatura di circa 15° e che, senza errore notevole, possiamo supporre sensibilmente uguale alla temperatura di 0°: il volume molecolare dell'anidride borica sarebbe quindi 37.84; il volume molecolare dell'acqua a 0° è 18 secondo il prof. Horstmann: i volumi molecolari dei diversi alcool a 0° sarebbero i seguenti che ho calcolato in base ai pesi specifici più sicuri riportati all'acqua a 4°.

Alcool etilico 57.1 (Lossen-Zander, *Untersuchungen über die spec. Volumina flüssiger Verbindungen*, Liebig's Annalen, t. CCXXIV, pag. 85, anno 1884).

Alcool isobutilico 90.69 (Lossen, *Ibidem*).

(1) Thorpe, *On the Relation between the Molecular Weights of Substances and their specific Gravities when in the liquid state*. Journ. Chem. Soc. Vol. XXXVII, pag. 333, anno 1880.

(2) P. P. Bedson und W. Carleton Williams, *Ueber die Bestimmung des specifischen Brechungsvermögens fester Körper in ihren Lösungen*. Berl. Ber. XIV, pag. 2549, anno 1881.

Alcool isoamilico 106.69 (Kopp, Liebig's Annalen. XCIV, pag. 289; Lossen, loco citato).

Alcool allilico 66.68 (Thorpe. Journ. Chem. Soc., t. XXXVII, pag. 211, anno 1880).

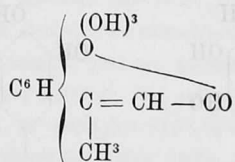
« Di qui si dedurrebbe:

NOME DELLE SOSTANZE E FORMULA	Volume molec. a 0° trovato	Volume molec. a 0° calcolato	DIFFERENZA tra la somma del volume di B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e di 6 volumi di alcool ed il volume molecolare trovato
		(Vol. B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6 vol. alcool - vol. acqua) 2	
Etere trietilborico B(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> . . .	164.72	$\frac{1}{2}(37.84 + 342.60 - 54) = 163.22$	380.44 - 329.44 = 51 (17 × 3)
Etere triisobutilborico B(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub>	266.09	$\frac{1}{2}(37.84 + 544.14 - 54) = 264.00$	581.98 - 532.18 = 49.8 (16.6 × 3)
Etere triisoamilborico B(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>3</sub>	312.24	$\frac{1}{2}(37.84 + 640.14 - 54) = 311.94$	677.98 - 624.48 = 53.5 (17.83 × 3)
Etere triallilborico B(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> . . .	193.19	$\frac{1}{2}(37.84 + 400.08 - 54) = 191.96$	437.92 - 386.38 = 51.54 (17.18 × 3)

« L'accordo tra i valori calcolati e i trovati si può considerare come pienamente soddisfacente: il valore che si dedurrebbe per l'acqua oscilla tra 16.6 e 17.83: il prof. Horstmann trovò, per gli eteri, che oscillava tra 16.5, 18.8 Un simile calcolo dà valori abbastanza approssimati pel cloruro di boro (84 in luogo di 81.94); valori che non concordano affatto pel bromuro (circa 80 invece di 94,72) ».

Chimica. — *Intorno ad un isomero della Frassetina e derivati di esso* (1). Nota II. del dott. PIETRO BIGINELLI, presentata a nome del Socio KOERNER (2).

*β*-metiltriossicumarina.



« Scaldando la *β*-metil-trimetossicumarina con un leggero eccesso di acido iodidrico di 127° p. e., si produce ben presto joduro metilico che distilla, mentre dalla miscela si separa una sostanza solida cristallina giallognola. Dopo cessato lo sviluppo di joduro metilico si diluisce la miscela

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica organica della R. Scuola superiore di Agricoltura in Milano.

(2) V. p. 307.