

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

mento era anche in parte prevedibile perchè nel caso di una piccolissima quantità di solvente si capisce come il prodotto della reazione in certo modo sia da esso assorbito e separato dal miscuglio formando una soluzione che non contiene più le sostanze poste a reagire; mentre nel caso di grandi quantità di solvente disseminandosi le molecole o gli joni in maggior volume rendono men numerosi gli urti e perciò la combinazione.

« L'influenza della natura del solvente credo anch'io col Menshutkin sia da ricercarsi esclusivamente nella sua costituzione chimica anzichè nelle sue proprietà fisiche e questo appare ancora meglio in queste mie ricerche dove sono essenzialmente i solventi ossidrilici quelli che hanno prodotto forti accelerazioni e dove contrariamente a quello che aveva osservato il Menshutkin stesso l'acetone non produce quasi accelerazione. Questo è secondo me un fatto assai importante per convalidare l'ipotesi che il solvente agisca per la sua azione disgregante e l'osservazione del Menshutkin che sembri esistere una relazione tra la conducibilità degli elettroliti e la potenza acceleratrice viene qui confermata trovandosi negli alcoli che, come corpi del tipo acqua favoriscono la dissociazione elettrolitica, il massimo di accelerazione. Io ho esaminato se in soluzione alcoolica il joduro di etile e il solfuro di etile presentavano una conducibilità elettrica maggiore che quando sono soli, ma le differenze non sono che piccolissime; e anche il miscuglio equimolecolare sciolto nell'alcool e subito esaminato alla temperatura ordinaria non presentava conducibilità maggiore: ma non si può escludere che una certa dissociazione possa realmente aver luogo e su ciò tornerò fra breve.

« Del rimanente essendo il joduro solfinico solubile nei solventi che più accelerano credo che l'azione di questi possa ricevere almeno in parte una spiegazione analoga a quella che detti per l'acqua.

« In ultimo faccio notare come secondo le mie esperienze l'accelerazione diminuisce coll'aumentare del peso molecolare negli alcool della serie grassa satura, mentre per gli alcool allilico e benzilico si ha una forte accelerazione, e inoltre che mentre per gli alcool primari il joduro solfinico formatosi a 100° ha un limite di formazione molto elevato, invece nell'alcool isopropilico questo limite è molto basso ».

Chimica-Fisica. — *Sul potere rifrangente dell'alcool furanico, dell'acido piromucico e dei suoi eteri.* Nota di G. GENNARI ⁽¹⁾, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« In una Memoria intitolata: *Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici* R. Nasini e G. Carrara, hanno dimostrato che il furano e il dimetilfurano, in ispecie il primo, si comportano

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

otticamente in un modo assai anormale: hanno cioè un potere rifrangente assai meno elevato di quello che si dovrebbe avere, secondo la teoria di Landolt-Brühl, cosicchè per l'ossigeno si ricaverebbero i seguenti valori per la riga H_{α}

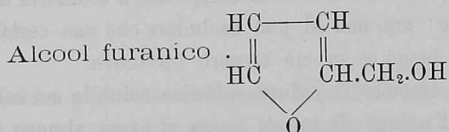
	formola n	formola n^2
dal furano	0.46	0.78
dal dimetilfurano	1.55	1.25.

Questo fatto si riferisce, sempre secondo le loro esperienze, ai nuclei eterociclici che non abbiano catene laterali molto complicate.

« Per suggerimento del prof. Nasini io ho intrapreso lo studio di alcuni derivati del furano e precisamente dell'alcool furanico, dell'acido piromucico e dei suoi eteri allo scopo di indagare quali modificazioni apportino al potere rifrangente del gruppo fondamentale le diverse catene laterali che io introdussi.

« Alcuni eteri dell'acido piromucico esaminati furono da me preparati per la prima volta.

« Le esperienze ottiche furono eseguite con un eccellente spettrometro di Hildebrand di proprietà del prof. Nasini; i pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4° e le pesate relative furono ridotte al vuoto.



« Quest'alcool venne preparato secondo il processo di Wissell e Tollens per azione della soda sul furfurolo. È un liquido di color giallo d'oro, di odore caratteristico. Bolle alla temperatura di 169°9-171°9 (corr.) e alla pressione di mm. 757.4 (ridotta a 0°).

« All'analisi diede i seguenti valori.
gr. 0.1985 di sostanza diedero 0.1120 di H_2O e gr. 0.4465 di CO_2

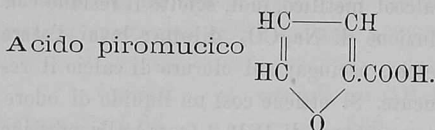
	trovato	calcolato
C%	61.30	61.22
H%	6.26	6.12.

« Ne determinai la densità di vapore col metodo di V. Meyer ed ebbi i seguenti risultati:

$p = 0.0627$ $v = 15.5$ cc. a 22°5 H = 764 mm. a 23°

trovata calcolata per $C_5H_7O_2$

di qui: Densità di vapore riferita all'aria 3.56 3.39.



L'acido piromucico fu preparato col metodo di Volhard, cioè per azione della potassa e permanganato potassico sul furfurolo; lo purificai poi per sublimazione seguendo le prescrizioni del Volhard stesso. Era perfettamente bianco e fondava esattamente a 132°.

« Le determinazioni vennero fatte sopra una soluzione acquosa contenente il 3.264 % di acido, e sopra due soluzioni alcooliche contenenti una il 19.522 %, e l'altra 25.06 % di acido piromucico.

« Il potere rifrangente dei solventi era, per l'acqua

$$\frac{\mu_{H_x} - 1}{d} = 0.33165 \qquad \frac{\mu_{H_x}^2 - 1}{(\mu_{H_x}^2 + 2)d} = 0.20498.$$

Per la soluzione acquosa si ebbe

$$\frac{\mu_{H_x} - 1}{d} = 0.33365 \qquad \frac{\mu_{H_x}^2 - 1}{(\mu_{H_x}^2 + 2)d} = 0.20592.$$

Per l'alcool: $d_4^{22.7} = 0.79936$. $\mu_{H_x} = 1.36085$

$$\frac{\mu_{H_x} - 1}{d} = 0.45254 \qquad \frac{\mu_{H_x}^2 - 1}{(\mu_{H_x}^2 + 2)d} = 0.27667.$$

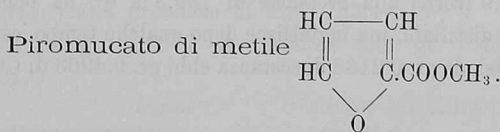
Per la soluzione contenente 19.552 %

$$\frac{\mu_{H_x} - 1}{d} = 0.44293 \qquad \frac{\mu_{H_x}^2 - 1}{(\mu_{H_x}^2 + 2)d} = 0.26991.$$

Per la soluzione contenente 25.06 %

$$\frac{\mu_{H_x} - 1}{d} = 0.43951 \qquad \frac{\mu_{H_x}^2 - 1}{(\mu_{H_x}^2 + 2)d} = 0.26726.$$

Oltre a questi miei risultati unisco nelle tabelle seguenti quelli avuti dal Kaonnikoff esaminando una soluzione acquosa di acido piromucico contenente il 2.19 % (1).



« Questo etere venne preparato da me per la prima volta col solito processo di preparazione degli eteri, cioè per azione dell'acido cloridrico secco sopra una soluzione di acido piromucico in alcool metilico. Dopo un riposo di

(1) T. Kanonnikoff, *Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen chemischer Verbindungen*. Journal für praktische Chemie [1], XXXI, pag. 321, anno 1885.

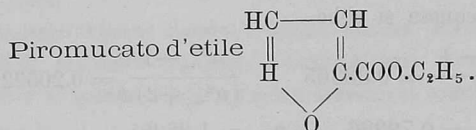
dodici ore distillai l'alcool metilico, indi, sciolto il residuo con etere, lo agitai ripetute volte con soluzione di Na_2CO_3 diluita; lavai l'etere con acqua, e separatolo distillai l'etere, asciugai sul cloruro di calcio il residuo che distillai poscia frazionatamente. Si ottiene così un liquido di odore grato, incolore, denso, che bolle alla temperatura di $181^\circ.3$ (corr.) alla pressione di mm. 757.6 (ridotta a 0°) e che diviene giallo alla luce. All'analisi ebbi i seguenti numeri: da gr. 0.2496 di sostanza gr. 0.5256 di CO_2 e gr. 0.1100 di H_2O

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$
C %	57.40	57.14
H %	4.89	4.76.

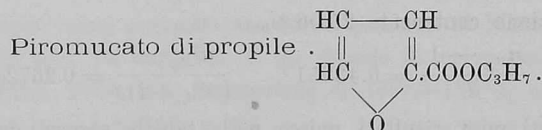
Determinai anche la densità di vapore col metodo di V. Meyer.

- I. gr. 0.0641 di sostanza spostarono 13 cc. d'aria a 23° e a 766.8 mm. di pres.
 II. gr. 0.0378 " " " 7 cc. " a 22° e a 762.6 mm. di pres.

	I	II	calcolata per $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$
Di qui: densità di vapore riferite all'aria	4.29	4.24	4.36.



« Questo etere venne preparato collo stesso metodo del precedente seguendo tutte le indicazioni date da R. Schiff e G. Tassinari (1), e di esso si constatarono tutti i caratteri descritti da Malaguti (2). Le determinazioni di potere rifrangente furono fatte sopra la sostanza sopraffusa, giacchè esso fonde a 34° .



« Il processo di preparazione è perfettamente identico a quello precedentemente descritto. Anche questo etere fu preparato da me per la prima volta, e bolle a $210^\circ.9$ (corr.) alla pressione di 759.5 a 0° ; ha odore aromatico, è incolore appena distillato, ma ingiallisce dopo qualche tempo, esposto alla luce.

« All'analisi da gr. 0.2168 di sostanza ebbi gr. 0.4963 di CO_2 e gr. 0.1248 di H_2O .

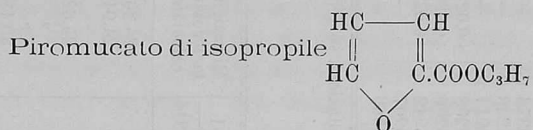
	trovato	calcolato per $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$
C %	62.42	62.34
H %	6.39	6.49.

(1) Gazzetta Chimica italiana, VIII, pag. 298, anno 1878.

(2) Annales de Chim. et Phys. 137, LXIV e LXX, pag. 371.

« Determinai anche la densità di vapore col metodo di V. Meyer.
gr. 0.0794 di sostanza spostarono cc. 12.4 d'aria a 26.8° e a 759.3 mm. di
pressione a 27°

	trovata	calcolata per C ₈ H ₁₀ O ₂
Densità di vapore . .	5.66	5.33.



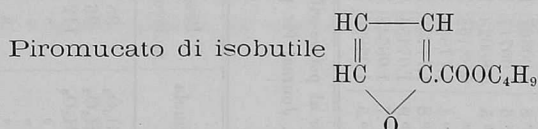
« Anche per la preparazione di questo etere, pure preparato per la prima volta da me, seguii le stesse norme che per i precedenti. Lo ottenni come un liquido d'odore analogo agli altri eteri che imbrunisce dopo un po' di tempo alla luce e che bolle a 198°.6 (corr.) alla pressione di mm. 758.1 a 0°.

« All'analisi da gr. 0.2266 di sostanza ebbi gr. 0.5196 di CO₂ e gr. 0.1374 di H₂O

	trovato	calcolato per C ₈ H ₁₀ O ₂
C %	62.54	62.34
H %	6.73	6.49.

« Determinai la densità di vapore col metodo di V. Meyer.
gr. 0.1106 di sostanza spostarono cc. 17.5 d'aria a 26.5° ed alla pressione di mm. 761.5 a 27°

	trovata	calcolata per C ₈ H ₁₀ O ₂
Densità di vapore .	5.72	5.33.



« Questo etere ottenuto da me per la prima volta venne pure preparato come i precedenti e con le stesse precauzioni. È un liquido incolore appena distillato, che imbrunisce all'aria ed alla luce, d'odore aromatico. Bolle a 220°.8-222°.6 (corr.) alla pressione di mm. 763.4 a 0°.

« All'analisi da gr. 0.2071 di sostanza ebbi gr. 0.4864 di CO₂ e gr. 0.1268 di H₂O

	trovato	calcolato per C ₉ H ₁₂ O ₂
C %	64.60	64.24
H %	6.76	7.14.

« Determinai la densità di vapore col metodo di V. Meyer.
gr. 0.0870 spostarono cc. 12.1 d'aria alla temperatura di 22° e alla pressione di mm. 765 a 22.5°.

	trovata	calcolata per C ₉ H ₁₂ O ₂
Densità di vapore .	6.15	5.81.

TABELLA I.

Nome delle sostanze	t	d ₄ ^t	μ _{H₂O}	μ _D	μ _{H₂β}	μ _{H₂γ}	$\frac{\mu_{H_2\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu_{H_2\alpha}^2-1}{(\mu_{H_2\alpha}^2+2)d}$	$\frac{\mu_{H_2\gamma}-1}{d}$	$\frac{\mu_{H_2\gamma}^2-1}{\mu_{H_2\gamma}^2-1}$
Alcool furanico	22° 7	1.12824	1.48175	1.49830	1.50281	0.42876	0.21259	0.01867	1.05258	
Furfurolo	20°	1.1594	1.51862	1.52608	1.56484	0.4473	0.2616	0.04142	1.10910 ⁽²⁾	
Acido piromucico soluz. acquosa [2.19] ^(*)	25° 8	1.00967	1.331000	1.33585	1.34030	0.37580 ⁽¹⁾	—	—	— ⁽³⁾	
" " " [3.264] ^(*)	22° 6	1.00717	1.33605	1.33801	1.34239	0.39307 ⁽¹⁾	0.23376 ⁽¹⁾	—	—	
" " " [19.522] ^(*)	23° 5	0.86023	1.38102	1.38324	1.38881	0.39332	0.24203 ⁽¹⁾	—	—	
" " " [25.360] ^(*)	23°	0.88468	1.38883	1.39124	1.39738	0.40236	0.23914 ⁽¹⁾	—	—	
Piromucato di metile	21° 4	1.17358	1.48244	1.48706	1.49956	0.40931 ⁽¹⁾	0.24208	0.02428	1.07155	
Piromucato d'etile	20° 8	1.11798	1.47520	1.47666	1.49255	0.42528	0.25206	0.02347	1.06636	
Piromucato di propile	25° 9	1.07454	1.46953	1.47370	1.48446	0.43696	0.25942	0.02290	1.06290	
Piromucato di isopropile	23° 7	1.06548	1.46418	1.46815	1.47876	0.43566	0.25907	—	—	
Piromucato d'isobutile	27° 5	1.03826	1.46363	1.46755	1.47759	0.44667	0.26566	—	—	

(¹) I numeri così segnati si riferiscono al potere rifrangente dell'acido piromucico e non alle rispettive soluzioni. — (²) Brühl. Liebbig's Annalen Bd. 235. S. I. — (³) Kanonnikoff, Journal für praktische Chemie. Loco citato.

TABELLA II.

Nome delle sostanze	Formola	Peso molecolare	$\frac{\mu_{H_2\alpha}-1}{d}$	Rifrazione molecolare calcolata	Rifrazione atomica dell'O furanico	$\frac{\mu_{H_2\alpha}^2-1}{(\mu_{H_2\alpha}^2+2)d}$	Rifrazione molecolare calcolata	Rifrazione atomica dell'O furanico
Alcool furanico	C ₄ H ₆ O ₂	98	42.0	43.2	2.6	24.75	25.36	0.97
Furfurolo (¹)	C ₅ H ₄ O ₂	96	42.94	41.00	4.54	25.12	24.04	2.66
Acido piromucico soluz. acquosa [2.19] ^(*)	C ₅ H ₄ O ₃	112	42.08	44.0	0.88	—	—	—
" " " [3.264] ^(*)	"	"	44.02	44.0	2.82	26.18	25.62	2.14
" " " [19.522] ^(*)	"	"	45.1	"	3.9	27.1	"	3.06
" " " [25.350] ^(*)	"	"	45.2	"	4.0	26.78	"	2.74
Piromucato di metile	C ₆ H ₆ O ₃	126	51.57	51.6	3.77	30.50	30.18	1.90
" " di etile	C ₇ H ₈ O ₃	140	59.54	59.20	3.14	35.29	34.74	2.13
" " di propile	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	67.3	66.8	3.3	39.95	39.30	2.23
" " di isopropile	"	"	67.09	"	3.09	39.90	"	2.18
" " di isobutile	C ₉ H ₁₂ O ₃	168	75.04	74.4	3.44	44.6	43.86	2.32

(¹) J. W. Brühl, Untersuchungen über die Molekularrefraction organischer flüssiger Körper von grossen Farbenzerstreungsvermögen. Liebigs Annalen. Bd. CCXXXV, pag. 1, anno 1886. — (²) Kanonnikoff, loco citato.

« Dall'esame delle tabelle risulta un fatto notevole che mette sempre più in rilievo come in molti casi il potere rifrangente sia una proprietà assai costitutiva. Non abbiamo qui che dei derivati del furano, ma il comportamento di essi è diversissimo. L'alcool furanico si comporta presso a poco come il furano: i valori trovati sono inferiori assai a quelli calcolati; l'ossidrile di per sé non sembra quindi avere influenza notevole sul comportamento ottico: al contrario per il furfurolo, già studiato dal Brühl, si ha un forte eccesso del valore trovato sul calcolato, ed insieme una elevatissima dispersione; anzi il Brühl pubblicò i dati relativi a questa combinazione appunto per mostrare che se le sue leggi non si verificavano, ciò accadeva solo per sostanze dotate di forte dispersione. Del rimanente il furfurolo mostra quell'esaltamento nel potere rifrangente che si ritrova, e in un grado ancor più elevato, in molte aldeidi aromatiche. Per l'acido piromucico attenendoci, ai dati del Kanonnikoff, avremmo un comportamento analogo a quello dell'alcool furanico: e valori normali avrei attenendomi alle esperienze che ho fatto in soluzione acquosa; ma vista la poca solubilità dell'acido piromucico nell'acqua, non credo che si possa avere completa fiducia in questi numeri, e credo più opportuno di attenermi ai risultati ottenuti colle soluzioni alcooliche; si avrebbe rispetto a queste un comportamento intermedio tra quello dell'alcool furanico e quello del furfurolo; cioè il potere rifrangente trovato supera il calcolato, ma di quantità minori, e la dispersione avrebbe pure un valore intermedio; ciò mostrerebbe che realmente la causa principale dell'esaltamento del potere rifrangente per le aldeidi sarebbe proprio non solo nel gruppo C=O, ma nell'assenza di ossigeno attaccato a quel carbonio aldeidico. Per gli eteri valgono presso a poco le stesse considerazioni che per l'acido; solo le differenze tra i valori trovati e quelli calcolati, pur essendo sempre nello stesso senso, sono più piccole ».

Chimica. — *Azione dell'urea sui chinoni* ⁽¹⁾. Comunicazione preventiva di SIRO GRIMALDI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« L'urea secondo Ugo Schiff ⁽²⁾ reagisce sul gliossal con eliminazione di acqua dando luogo alla acetilen-urea, secondo Franchimont e Klobbie ⁽³⁾ sul diacetile formando la dimetil-acetilen-diureina, e secondo Angeli ⁽⁴⁾ sul benzile formando la difenil-acetilen-diureina parimente con eliminazione di acqua.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Siena. Gennaio 1894.

(2) Ann. 189, 157.

(3) Rec. trav. chim. 7, 236.

(4) Gazz. chim. ital. 19, 563.