

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

I° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

Chimica. — *Sulle soluzioni solide del fenolo in benzolo.*
Nota di FELICE GARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Memoria pubblicata nel 1893 ⁽¹⁾ io ho fatto rilevare, che il comportamento crioscopico del fenolo sciolto in benzolo era diverso da quello proprio agli altri fenoli in genere: e già allora ho enunciato l'ipotesi che tale anomalia caratteristica risultasse dalla concomitanza di due cause diverse.

L'una di queste, e la principale secondo me, doveva risiedere nella formazione di soluzione solida fra il fenolo e il benzolo, indotta dalla somiglianza di costituzione delle due sostanze: l'altra, comune ai corpi ossidrilati in genere, era rappresentata dalla ben nota tendenza a formare molecole complesse non interamente dissociate dal solvente, specie quando questo è un idrocarburo.

Io fondavo allora questa supposizione, e sull'analogia di comportamento crioscopico coi due naftoli sciolti in naftalina, e sulla notevole differenza di comportamento del fenolo in benzolo a seconda che impiegavo il metodo crioscopico o quello ebulliometrico.

Nello stesso anno Auwers ⁽²⁾, benchè non anco a conoscenza della mia pubblicazione e senza fare dal canto suo alcuna ipotesi, avvertiva egli pure che il fenolo sciolto in benzolo si comportava diversamente dagli altri composti aventi la medesima funzione chimica.

Recentemente ⁽³⁾ ho avuto occasione di ritornare su tale questione, poichè credetti di aver trovato nuovi fatti in appoggio della mia ipotesi: dacchè anche il comportamento crioscopico degli acidi ossibenzoici nel benzoico, dei biossibenzoli nel fenolo, corpi tutti differenti dal solvente per un solo idrossile, fu da me attribuito parimenti alla formazione di soluzione solida. Ciò anzi ho potuto dimostrare pel caso dell'acido salicilico sciolto nel benzoico.

Allo stesso ordine di anomalie mi sembrò si dovesse ascrivere quella interessantissima e caratteristica scoperta da Paternò per l'ossidifenilmetano sciolto nel difenilmetano. Però, mentre per il comportamento dei naftoli ⁽⁴⁾ in naftalina e degli acidi ossibenzoici in benzoico ⁽⁵⁾ ci sono delle esperienze dirette che ben dimostrano come in tal caso l'anomalia crioscopica sia dovuta alla formazione di soluzioni solide, pel caso importante e fondamentale del fenolo in benzolo una tale prova non era stata ancor data.

⁽¹⁾ Gazz. chimica, 1893, II, pag. 369.

⁽²⁾ Zeitschrift. phys. Chem. 1893, XII, pag. 709.

⁽³⁾ Gazz. chimica, 1895, vol. II, pag. 179.

⁽⁴⁾ Zeitschrift. phys. Chem., VIII, 343.

⁽⁵⁾ Gazz. chimica, 1896, vol. I, pag. 61.

Perciò mi parve necessario colmare questa lacuna, e questo mi propongo di fare nella presente Nota.

Per provare che il fenolo cristallizza in parte con il solvente quando se ne fa congelare la soluzione benzolica io ho seguito il metodo ideato da A. van Bijlert del quale già ripetei la descrizione nella mia ultima Nota.

Nella massa cristallina, che si separa, il fenolo si può determinare molto esattamente per via volumetrica, trasformandolo in tribromofenolo. Rispetto al modo più conveniente di preparare i liquidi titolati e di eseguire il saggio ho seguito le istruzioni contenute in un lavoro di Küster ⁽¹⁾. Posso confermare anch'io che con tale metodo la determinazione del fenolo viene eseguita con una esattezza sorprendente.

Come sostanza normale ho scelto il benzile. Per effettuarne nettamente la separazione dal fenolo e dal benzolo mi occorreva un corpo di natura indifferente, che fosse insolubile nell'acqua, che non venisse alterato dalle soluzioni alcaline neppure con lieve riscaldamento, ed infine che si potesse determinare con facilità ed esattezza sufficiente. Il benzile risponde abbastanza bene a tutte queste condizioni.

Prima naturalmente mi sono assicurato, con alcune determinazioni crioscopiche, che il benzile, sciolto in benzolo, dà peso molecolare normale, e che il fenolo, in presenza di benzile, dà il medesimo abbassamento del punto di congelamento che produce da solo.

Benzile in benzolo, $C_{14}H_{10}O_2 = 210$.

Concentrazione	Abbassamento del p. di congelamento	Peso molecolare
1,2201	0°,290	206
2,157	0°,515	205
Fenolo aggiunto alla precedente soluzione		
2,371	0°,640	181 169 ⁽²⁾

Rispetto al modo di eseguire la determinazione ho operato così: dalla miscela preparata in proporzioni note, separavo con l'apparecchio solito, una porzione di cristalli uguali circa al decimo del peso totale della miscela. I cristalli venivano fusi col calore della mano, il liquido raccolto in boccettina di vetro a tappo smerigliato, di conveniente capacità, tarata, e ripesata in seguito. Aggiungevo poscia soluzione di potassa caustica in eccesso, agitavo fortemente, trasportavo il liquido in cassula di vetro, lavando la boccetta prima con etere, poi con acqua; scaldavo la cassula per qualche

⁽¹⁾ Berichte, XVII, pag. 328.

⁽²⁾ Peso molecolare fornito dal fenolo in soluzione puramente benzolica alla concentrazione del 2,4465, secondo le esperienze di Paternò.

tempo, ma senza far bollire, su bagno maria a fine di eliminare l'etere e il benzolo. Il benzile così separatosi dal liquido veniva raccolto su filtro tarato e pesato dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico e paraffina. Nel filtrato determinavo il fenolo col metodo volumetrico sovra accennato.

Esperienze preliminari eseguite prima sopra quantità note di fenolo, poi sopra mescolanze di fenolo, benzile e benzolo, mi hanno dato i seguenti risultati, comprovanti la bontà del metodo di analisi testè descritto.

I.	Fenolo presente gr. 0,0537 ;	fenolo trovato gr. 0,05334 pari a 99.3 %
II.	{ Benzile " " 0,0943 ;	benzile " " 0,09350 " 99.2 "
	{ Fenolo " " 0,0643 ;	fenolo " " 0,06425 " 99.9 "
III.	{ Benzile " " 0,0840 ;	benzile " " 0,08260 " 98.3 "
	{ Fenolo " " 0,0537 ;	fenolo " " 0,05294 " 98.4 "

Ed ora ecco i risultati delle prime sei esperienze ch'io ho eseguite sopra soluzioni di diversa concentrazione:

I. Esperienza.

Composizione della miscela:

Benzolo gr. 52,11	pari a 94,06 pcto.
Fenolo " 1,647	" 2,97 "
Benzile " 1,647	" 2,97 "
" 55,404	100,00

Peso della massa cristallina separata	gr. 6,778
In essa si trovò: Fenolo	" 0,10655
Benzile	" 0,0600
Fenolo nella soluzione solida	" 0,0485

Su 100 parti di massa cristallina havvi dunque 0,6860 di fenolo in soluzione solida. Cioè su 100 parti di esso, contenute nella miscela, se ne depongono 23,10.

II. Esperienza.

Composizione della miscela:

Benzolo gr. 30,167	pari a 90,50 pcto.
Fenolo " 1,583	" 4,75 "
Benzile " 1,583	" 4,75 "
" 33,333	100,00

Peso della massa cristallina separata	gr. 3,157
In essa si trovò: Fenolo	" 0,07490
Benzile	" 0,04400
Fenolo della soluzione solida	" 0,03090
" " " p. 100 cristalli	" 0,9787

Cioè su 100 parti di fenolo nella soluzione se ne depongono 20,60.

III. Esperienza.

Composizione della miscela:

Benzolo	gr. 31,45	pari a	87,66	pcto.
Fenolo	" 2,318	"	6,46	"
Benzile	" 2,113	"	5,88	"
	<u>35,881</u>		<u>100,00</u>	

Peso della massa cristallina separata		gr. 3,256
In essa si trovò: Fenolo		" 0,09244
Benzile		" 0,0490

A 0,0490 gr. di benzile corrispondono gr. 0,0539 di fenolo dell'acqua madre. Il fenolo della soluzione solida rimane quindi uguale a 0,03854, cioè a 1,1836 su 100 di massa cristallina.

Sopra 100 parti di fenolo se ne separano quindi 18,32.

IV. Esperienza.

Composizione della miscela:

Benzolo	gr. 29,70	pari a	84,74	pcto.
Fenolo	" 2,676	"	7,63	"
Benzile	" 2,676	"	7,63	"
	<u>35,052</u>		<u>100,00</u>	

Peso della massa cristallina separata		gr. 3,3180
In essa si trovò: Fenolo		" 0,13329
Benzile		" 0,0990
Fenolo in soluzione solida		" 0,04429
"	"	" su 100 di cristalli " 1,3313

Su 100 parti di fenolo della miscela se ne separano 17,44.

V. Esperienza.

Benzolo	gr. 30,23	pari a	80,78	pcto.
Fenolo	" 3,599	"	9,61	"
Benzile	" 3,599	"	9,61	"
	<u>37,428</u>		<u>100,00</u>	

Peso della massa cristallina separata.	gr. 1,2949
In essa si trovò: Fenolo	" 0,116034
Benzile.	" 0,0832
Fenolo in soluzione solida.	" 0,0328
" " " su 100 di cristalli "	1,2949
Su 100 parti di fenolo della miscela se ne separano parti 13,47.	

VI. Esperienza.

Benzolo gr. 31,41	pari a 80,20 peto.
Fenolo " 3,877	" 9,90 "
Benzile " 3,877	" 9,90 "
" 39,164	100,00
Peso della massa cristallina separata	gr. 2,7770
In essa si trovò: Fenolo	" 0,15178
Benzile	" 0,1200
Fenolo della soluzione solida	" 0,03178
" " " in 100 di crist. "	1,29
Su 100 parti di fenolo della miscela se ne separano 13,03.	

Da tutte le esperienze risulta provato nel modo più evidente, che il fenolo cristallizza in parte con il solvente quando se ne fa congelare la soluzione benzolica. Anzi, se si considera la speciale esattezza e facilità con la quale il fenolo ed il benzile si prestano ad essere determinati quantitativamente si può asserire, che la prova di quanto volevo dimostrare, risulta anche più sicura che non negli altri casi fin ora esaminati da me e da altri. In quasi tutte le esperienze io ho impiegato soluzioni contenenti la stessa quantità di fenolo e di benzile, e ciò per far risaltare subito, senza bisogno di calcoli, che nella massa cristallina separata trovansi sempre una quantità di fenolo superiore a quella di benzile: lo che prova indiscutibilmente che il primo si scioglie nel benzolo solido.

La differenza fra la quantità di benzile e quella di fenolo è sempre molto rilevante, e tale che non si può assolutamente attribuire ad errori di determinazione o a perdite accidentali dell'una o dell'altra sostanza.

Nel rappresentare i risultati io ho adottato lo stesso metodo seguito per le soluzioni benzoiche di acido salicilico. Siccome io ho sempre separato una quantità di cristalli piccola rispetto al totale della miscela, e sempre in proporzione di questa, così non feci altro che sottrarre dalla quantità totale di fenolo quella di benzile, ritenendo la differenza uguale al fenolo in soluzione solida. Non tengo conto cioè del piccolo aumento in benzile che subisce l'acqua madre per effetto della separazione della piccola quantità di puro solvente. Ciò ho fatto osservare anche altra volta. Volendo essere

più esatti si può tener conto anche di questa circostanza adottando il modo di calcolo seguito da Beckmann ⁽¹⁾ per le soluzioni di jodo in benzolo. Con tale metodo si avrebbero risultati numericamente diversi anche perchè le concentrazioni sono riferite a 100 parti di solvente e non a 100 parti di miscela come ho fatto io.

Sia però che si eseguisca il calcolo nell'un modo o nell'altro si rileva un fatto molto interessante: ed è che la quantità di fenolo che si separa nella soluzione solida, non rimane costante, ma diminuisce regolarmente col crescere della concentrazione. Come si vede tale diminuzione è ben manifesta ed è graduale, e per accertarmene meglio ho ripetuto la quinta esperienza giungendo, come si vede dalla sesta, all'identico risultato. Il seguente quadro riassuntivo pone meglio in evidenza questo fatto:

	Benzile e Fenolo contenuti in 100 di miscela	Fenolo della soluz. solida contenuto in 100 di crist.	Parti di fenolo che si separano su 100	Temperatura approssimativa di congelam. della miscela
I.	{ Fenolo 2,97 Benzile 2,97	0,6886	23,10	4°,57
II.	{ Fenolo 4,75 Benzile 4,75	0,9787	20,60	3°,28
III.	{ Fenolo 6,46 Benzile 5,88	1,1836	18,32	2°,33
IV.	{ Fenolo 7,63 Benzile 7,63	1,3313	17,44	1°,32
V.	{ Fenolo 9,61 Benzile 9,61	1,2949	13,47	— 0°,18
VI.	{ Fenolo 9,90 Benzile 9,90	1,2900	13,00	— 0°,41

Adunque, il rapporto tra la concentrazione della soluzione solida e quella della soluzione liquida di fenolo in benzolo non è costante ed invariabile con le diverse concentrazioni delle miscele fatte congelare, ma dipende invece da queste. Facendo il calcolo secondo Beckmann per determinare questo rapporto, si ha per la prima esperienza un rapporto uguale a 0,31; per la sesta tale rapporto non è più che del 0,16. Laddove nelle tre esperienze a differente concentrazione (però non molto diversa) eseguite da Beckmann su soluzioni di jodo in benzolo il rapporto rimane presso a poco costante e uguale in media a 0,357. Per altri casi invece studiati da Küster ⁽²⁾ (equilibrio di un sistema di acqua, etere e caucciù, di naftalina acqua e β -naftolo ecc...) non si trovò un rapporto costante, ma un rapporto crescente rapidamente col crescere delle concentrazioni.

Nel caso da me studiato adunque tale rapporto non è costante. Ciò

⁽¹⁾ Zeitschrift XVII, pag. 123.

⁽²⁾ Zeitschrift XIII, 452; Id. XVI, 156 e XVII, 357.

indicherebbe secondo van't Hoff ⁽¹⁾ che il fenolo non possiede lo stesso peso molecolare nella soluzione liquida come in quella solida: lo che potrebbe anche essere attesa la tendenza che ha il fenolo a formare molecole doppie già nel solvente liquido. Ma se ciò fosse il rapporto tra la concentrazione della soluzione solida e quello della soluzione liquida dovrebbe crescere con l'aumentare della concentrazione di quest'ultima, come avviene appunto nei mentovati casi studiato da Küster.

Sembrami invece, che per le soluzioni benzoliche di fenolo si debba porre mente ad un'altra circostanza. In tutte le esperienze da me eseguite la temperatura alla quale avviene il congelamento della soluzione e quindi la ripartizione del fenolo tra il solvente solido e quello liquido non è la stessa, ma va diminuendo dalla soluzione meno concentrata a quello che lo è di più. Ora si sa, che il coefficiente di ripartizione di una sostanza fra due solventi deve essere costante ed indipendente dalle concentrazioni, quando la sostanza nelle due soluzioni ha la stessa grandezza molecolare ⁽²⁾; ma ciò è vero ad una data temperatura. Che la temperatura possa in certi casi influire notevolmente sul coefficiente di ripartizione è provato anche sperimentalmente dalle citate ricerche di Küster sull'acqua, l'etere e il caucciù.

Io credo quindi che dalle soluzioni più concentrate si deponga col benzolo solido sempre meno fenolo, precisamente pel fatto, che tali soluzioni congelano a temperatura più bassa. Devesi notare, che la differenza di temperatura non è tanto piccola dall'una all'altra esperienza, come si vede dal precedente quadro nel quale ho dato pure le temperature approssimative di congelamento delle miscele, calcolate in base alla conoscenza dei coefficienti di abbassamento.

Nell'intendimento di provare la mia asserzione ho fatto ancora una esperienza. Ho sottoposto alla separazione dei cristalli una soluzione contenente il 3 pcto. circa di fenolo, come quella della I^a esperienza, ma in essa ho aggiunto l'11 pcto. circa di benzile a fine di abbassare la temperatura di congelamento e portarla presso a poco verso i 2°. L'analisi dei cristalli mi diede i seguenti risultati:

VII. Esperienza.

Composizione della miscela:

Benzolo gr.	33,87	pari a	85,89	pcto.
Fenolo "	1,167	"	2,96	"
Benzile "	4,40	"	11,15	"
	39,437		100,00	

⁽¹⁾ Zeitschrift V, 338.

⁽²⁾ " VIII, pag. 110.

Massa cristallina separata	gr. 4,765
In essa trovai: Fenolo	" 0,070423
Benzile	" 0,1738

A gr. 0,1738 di benzile corrispondono gr. 0,0461 di fenolo dell'acqua madre.

Il fenolo della soluzione è uguale a gr. 0,024323, cioè a 0,5104 per 100 di massa cristallina. Adunque su 100 parti di fenolo in soluzione se ne depongono 17,58.

Come si vede io ho trovato quanto mi aspettavo: cioè la quantità di fenolo che si depone, invece di essere uguale al 23 pcto., come nel caso della I^a esperienza, sta fra le quantità trovate con le esperienze III e IV, nelle quali avviene il congelamento in condizioni poco diverse di temperatura.

Riconosco che una sola di queste esperienze non può bastare come prova della spiegazione ch'io credo di poter dare al fenomeno osservato, e per escludere qualsiasi altra. Anzi sarà necessario in seguito ritornare su tale argomento, e mi riservo di portare il contributo di nuove esperienze.

Fin d'ora però è da prevedersi, che l'influenza della temperatura sul coefficiente di ripartizione di una sostanza fra un solvente solido e quello liquido, non si farà sempre sentire ugualmente ed in modo così evidente in tutti i casi, ma dipenderà dalle sostanze considerate.

I risultati di queste mie esperienze acquistano un certo interesse perchè il fatto che dalle medesime risulta si accorda con un numero abbastanza notevole di osservazioni crioscopiche fatte in questo campo. Di fatto nello studio del congelamento di tali caratteristiche soluzioni anormali ben di rado ho notato quella costanza nell'anomalia che la teoria di van't Hoff farebbe prevedere, e che si constata per es. nella soluzione benzolica di tiofene, ed in poche altre. Assai spesso invece io ho notato, che aumentando la concentrazione diminuisce il peso molecolare, talchè questo va avvicinandosi a quello normale, fino ad un certo grado della concentrazione⁽¹⁾. Questo comportamento è spiccatissimo e ben manifesto per le soluzioni di *indolo*, di *scatolo*, di *indene*, di *α -naftolo*, del *cumarone* in naftalina, del *tetraidrodifenile* nel difenile e per altre ancora.

Tale fatto con la teoria di van't Hoff non si può spiegare se non ammettendo che dalle soluzioni più concentrate si separi col solvente minor quantità di sostanza sciolta. Come ciò potesse avvenire non si comprendeva facil-

(1) Pel fenolo sciolto in benzolo tale fatto non si può verificare in modo evidente, perchè a determinarne il comportamento crioscopico anormale influisce anche la funzione chimica di esso, che tende ad accrescerne per altra ragione il peso molecolare. Tuttavia, secondo accurate determinazioni di Auwers, parrebbe che anche pel fenolo, almeno a concentrazione molto bassa, si abbia l'accento ad un analogo comportamento. Questo autore di fatto ha trovato (*Zeitschrift* XII, 696) pel fenolo in benzolo alla concentrazione del 0,30 % il peso molecolare 145, mentre a 0,51 %, trovò 143.

mente; ed il comportamento delle summentovate soluzioni anomale costituiva una difficoltà che la sola teoria di van't Hoff a prima vista non riusciva a sormontare: e ciò feci rilevare già altra volta ⁽¹⁾. Laddove se la mia supposizione può venire confermata, tale difficoltà scompare, ed il comportamento crioscopico speciale delle citate soluzioni riceve una spiegazione piana e soddisfacente.

Mineralogia. — *Metodo per determinare l'indice di rifrazione della luce di un minerale nelle lamine sottili.* Nota di C. VIOLA, presentata dal Socio STRÜVER.

Il metodo che qui presento al giudizio del lettore, si basa sulla maniera di illuminazione proposta ed impiegata da Fr. Becke per distinguere un minerale più rifrangente da un minerale meno rifrangente, a contatto fra loro e trovantesi in una lamina sottile ⁽²⁾.

Avendo a disposizione un diaframma-iride centrale situato sotto o sopra il Nicol polarizzatore di un microscopio, per mezzo del quale è possibile di regolare a piacere l'entrata della luce, che deve attraversare la lamina sottile, si osserva una striscia chiara dalla parte del minerale più rifrangente, alzando di poco l'obbiettivo, ed una striscia scura dalla parte del minerale meno rifrangente. A causa di ciò quello apparisce in rilievo sopra questo. Il fenomeno è più distinto se in luogo del diaframma centrale, si impiega illuminazione laterale od obliqua, come Becke stesso consigliò.

Ma è da notarsi che il rilievo non apparisce, o non apparisce distinto, se il campo è troppo illuminato; anzi ognuno avrà osservato che il detto rilievo, o la striscia chiara sarà discernibile tanto più facilmente per una data illuminazione, quanto più è grande la differenza degli indici di rifrazione dei due minerali contigui. Se ad esempio, per una data illuminazione, si vede distinta la striscia chiara al contatto dell'anortite colla leucite, non la si vede al contatto della leucite coll'ortoclasia. Io mi servo del grado di illuminazione, che è appena necessario a discernere la striscia chiara al contatto di due minerali, e che chiamo *limite di illuminazione*, per determinare la differenza degli indici di rifrazione di quelli.

⁽¹⁾ Gazzetta chimica, 1894, II, 273.

⁽²⁾ Fr. Becke, *Ueber die Bestimmbarkeit der Gesteinsgemengtheile auf Grund ihres Lichtbrechungsvermögens.* Abh. d. k. k. Akad. der Wiss. Wien 1893.

A. Michel-Lévy, *Étude sur la détermination des feldspaths.* Paris 1894, pag. 58 e seg.

C. Viola, *Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens der Minerale in den Dünnschliffen.* Tschermak's Miner. Mitth. etc. 1895, p. 554.