

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. — *Nuovi studi sul comportamento del fenol come solvente in crioscopia.* Nota del Socio E. PATERNÒ.

Ho accennato nelle Note precedenti le ragioni per le quali ho creduto utile lo studio del comportamento delle sostanze di diversa funzione chimica nel maggior numero di solventi. Le conoscenze che ora abbiamo intorno all'impiego, come solventi, degl'idrocarburi, e dei loro prodotti di sostituzione alogenati ed anche nitrati, sono sufficienti per formarsi un concetto abbastanza preciso dell'andamento del fenomeno. Ma non è lo stesso per altri solventi ossigenati o azotati (fenoli, acidi, amine, alcoli), per i quali mancano quasi interamente i dati per concentrazioni molto elevate, e si osservano delle notevoli lacune per intere funzioni. Così, ad esempio, nei fenoli non è stato studiato il comportamento di nessun alcool. Ho creduto quindi necessario, allo scopo da me prefissomi, di completare l'esame del comportamento delle sostanze di differente funzione anche in taluni dei solventi già sommariamente studiati da altri, e di estenderlo a solventi della più diversa costituzione chimica.

In questa Nota mi occuperò del fenol. Sul fenol, come solvente, esiste uno studio di Eykmann abbastanza completo per il tempo in cui fu fatto (1). In seguito il fenol è stato adoperato da qualche chimico per la determinazione del peso molecolare di talune sostanze. Così Zecchinine fece uso per tentare di risolvere la quistione del peso molecolare della metaldeide (2), Garelli esaminò il comportamento del pirrolo (3) e Garelli e Montanari (4) studiarono il comportamento nel fenol della pirocatechina, della resorcina e dell'idrochinone, ricercandovi un argomento in conferma della loro regola che *ogni corpo ciclico che differisca dal solvente per un solo ossidrile deve, disciolto in esso, fornire abbassamenti termometrici più piccoli dei teorici.* Però in tutte queste esperienze non si perviene a concentrazioni molto forti; nei 18 corpi presi in esame dall'Eykmann, per 13 la concentrazione è inferiore all'8 %, e solo per 6 supera il 10 %, con una depressione termometrica che solo in sei casi sorpassa i 5°: le determinazioni con la metaldeide ed il pirrolo sono per soluzioni diluitissime, e quelle con le diossibenzine arrivano sino all'8-9 %. Da queste esperienze risulta che in generale tutte le sostanze studiate (acidi, fenoli, ammine) hanno un comportamento normale o prossimo al normale, e che poco muta col variare della concentrazione: è poi notevole il fatto che tutte le sostanze studiate forniscono una depressione molecolare che aumenta col crescere della concentrazione, eccettuati gli acidi (Eykmann) ed i fenoli (Garelli e Montanari).

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, IX, 501, 1889.

(2) Gazz. Chim. XXII, 2°, p. 590.

(3) Id. XXIII, 2°, p. 364.

(4) Id. XXIV, 2°, p. 236.

Ecco ora i risultati delle mie esperienze:

1. *Acqua.*

Punto di congelamento del fenol 40°,18.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare.
1	0,727	2,68	3,68	66,24
2	2,351	8,38	3,56	64,08
3	3,220	10,94	3,39	61,02
4	4,109	13,04	3,17	57,12
5	5,241	16,67	3,18	57,25
6	6,289	19,02	3,02	54,43
7	7,326	21,17	2,89	52,01
8	9,402	25,10	2,67	48,05
9	11,236	27,90	2,48	44,69
10	12,346	29,29	2,37	42,70
11	13,885	30,95	2,30	40,12
12	15,957	32,77	2,05	36,96
13	18,707	34,67	1,85	33,36
14	22,685	36,46	1,61	28,93
15	27,728	37,92	1,37	24,61

2. *Bromoformio.*

Punto di congelamento del fenol 39°,99.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare.
16	0,8208	0,20	0,243	61,48
17	2,5002	0,65	0,259	65,53
18	5,9328	1,57	0,264	66,79
19	11,9154	3,08	0,258	65,27
20	19,7419	5,03	0,254	64,26
21	32,5433	7,90	0,243	61,48

3. *Toluene.*

Punto di congelamento del fenol 39°,92.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare.
22	0,4782	0,36	0,752	69,18
23	1,3645	0,97	0,711	65,41
24	3,8735	2,68	0,691	63,57
25	7,6579	5,09	0,664	61,09
26	11,6716	7,44	0,637	58,60
27	15,8879	9,62	0,605	55,66
28	23,6335	13,32	0,559	52,42

4. *Paraxilene.*

Punto di congelamento del fenol 39°20.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare
29	0,6408	0,45	0,702	76,21
30	2,4435	1,57	0,642	68,05
31	4,6930	2,95	0,628	66,57
32	7,9796	4,76	0,594	62,96
33	11,4650	6,57	0,574	60,84
34	19,8724	10,42	0,524	55,54
35	24,5828	12,57	0,511	54,16

5. *Nitrobenzina.*

Punto di congelamento del fenol 40°00.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare.
36	0,9364	0,55	0,587	72,20
37	2,2357	1,26	0,534	65,68
38	4,7856	2,62	0,547	67,28
39	8,9027	4,84	0,543	66,79
40	14,3148	7,58	0,529	65,07
41	18,6162	9,79	0,526	64,70
42	31,1052	15,65	0,503	61,87

6. *Bromotoluene.*

Punto di congelamento del fenol 40°06.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare.
43	1,999	0,72	0,360	61,56
44	6,164	2,38	0,386	68,01
45	9,767	3,70	0,378	64,64
46	17,262	6,00	0,347	59,34
47	24,476	7,58	0,309	52,84
48	27,679	9,18	0,331	56,60
49	38,852	11,29	0,290	49,59
50	53,605	12,62	0,235	40,18

7. *Veratrol.*

Punto di congelamento del fenol 39°66.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare.
51	1,886	0,62	0,447	61,68
52	6,439	3,39	0,526	72,59
53	10,371	5,66	0,546	75,35
54	14,189	8,12	0,572	78,94
55	17,112	9,92	0,580	80,04
56	22,637	13,63	0,602	83,08
57	27,827	17,29	0,621	85,70
58	33,109	22,99	0,694	95,77
59	37,571	25,49	0,678	93,56
60	42,981	28,89	0,672	92,74

8. *Ossalato di etile.*

Punto di congelamento del fenol 40°,31.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare.
61	0,4942	0,24	0,485	70,81
62	1,3493	0,67	0,496	72,41
63	2,9097	1,51	0,518	75,60
64	4,9103	2,56	0,523	76,36
65	6,9939	3,74	0,534	77,96
66	10,1129	5,65	0,558	81,47
67	13,3609	7,94	0,594	86,72
68	17,4097	10,64	0,611	89,21

9. *Alcool.*

Punto di congelamento del fenol 39°,74.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare.
69	0,346	0,52	1,502	69,09
70	0,943	1,44	1,527	74,24
71	2,076	3,26	1,570	72,22
72	2,881	4,54	1,575	72,45
73	4,191	6,86	1,636	75,26
74	10,496	17,50	1,572	72,31
75	7,750	12,11	0,561	71,80
76	9,207	14,43	1,567	72,08
77	12,554	20,25	1,613	74,19
78	17,046	27,05	1,587	73,00

10. *Alcool benzoico.*

Punto di congelamento del fenol 40°,29.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare.
79	0,9098	0,59	0,648	69,98
80	2,3851	1,52	0,637	68,79
81	4,0868	2,61	0,638	68,92
82	6,5152	4,22	0,647	69,87
83	10,4520	6,77	0,647	69,87
84	20,1853	13,28	0,657	70,95

11. *Etere bietilico della glicerina.*

Punto di congelamento del fenol 39°,72.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare.
85	0,218	0,16	0,734	108,63
86	0,612	0,39	0,637	94,28
87	1,225	0,73	0,595	88,06
88	1,938	1,14	0,588	87,02
89	2,958	1,77	0,598	88,50
90	4,324	2,63	0,608	89,98
91	5,448	3,34	0,613	90,72
92	7,314	4,82	0,659	97,53
93	11,175	8,12	0,726	107,45
94	12,440	8,92	0,709	104,93
95	16,654	12,39	0,741	109,67

12. *Timol.*

Punto di congelamento del fenol 39°,53.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare.
96	0,801	0,46	0,574	86,10
97	1,447	0,76	0,525	78,75
98	2,320	1,23	0,530	79,50
99	3,408	1,75	0,513	76,95
100	4,951	2,41	0,486	72,90
101	7,173	3,33	0,464	69,60
102	9,662	4,46	0,462	69,30
103	12,372	5,67	0,458	68,70
104	15,060	6,71	0,446	66,91
105	18,313	7,95	0,434	65,10
106	21,666	9,29	0,428	62,20
107	26,135	10,74	0,419	62,99
108	28,748	11,83	0,415	62,25
109	32,836	13,58	0,413	62,10

13. *Salicilato metilico.*

Punto di congelamento del fenol 40°,11.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare.
110	0,5265	0,26	0,493	74,94
111	3,4394	1,54	0,447	67,94
112	5,7162	2,51	0,439	66,73
113	8,8784	3,92	0,441	67,03
114	12,4964	5,50	0,440	66,88
115	17,8793	7,72	0,432	65,66
116	23,2442	9,84	0,423	64,30
117	30,1990	12,54	0,413	63,08

14. *Acido formico.*

Punto di congelamento del fenol 40°,21.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare
118	0,5036	0,73	1,449	66,65
119	1,1728	1,66	1,415	65,09
120	2,0820	2,91	1,393	64,08
121	6,5575	8,32	1,238	56,95
122	8,8549	10,61	1,198	55,11
123	12,2465	13,80	1,126	51,79
124	16,1847	17,31	1,069	49,17

15. *Acido acetico.*

Punto di congelamento del timol 39°,73.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare
125	0,874	0,89	1,018	61,08
126	2,005	2,07	1,032	61,92
127	3,227	3,39	1,050	63,00
128	4,433	4,51	1,017	61,02
129	5,826	5,61	0,963	57,78
130	8,202	7,57	0,923	55,38
131	10,907	10,49	0,961	57,66
132	13,090	12,08	0,922	55,32
133	16,491	15,02	0,911	54,66
134	22,297	19,22	0,862	51,72
135	33,363	27,92	0,836	50,16
136	35,480	29,18	0,822	49,32
137	43,538	33,93	0,779	46,74
138	51,771	38,92	0,753	45,10

16. *Acido valerianico.*

Punto di congelamento del fenol 40°,09.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeffic. abbassam.	abbassam. molecolare
139	0,4129	0,30	0,726	74,05
140	0,9397	0,67	0,712	72,62
141	2,3732	1,59	0,669	68,24
142	4,0251	2,62	0,651	66,40
143	6,3505	3,98	0,625	63,75
144	8,9841	5,44	0,605	61,71
145	12,7908	7,43	0,579	59,06
146	16,0963	9,12	0,567	57,83
147	18,0864	10,41	0,575	58,65

17. *Piridina.*

Punto di congelamento del fenol 40°,35.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare
148	0,6791	0,60	0,883	69,66
149	1,6390	1,43	0,872	68,89
150	2,8450	2,60	0,913	72,13
151	4,5587	4,36	0,956	75,52
152	6,9073	7,12	1,031	81,45
153	8,6394	9,68	1,120	88,48
154	10,6959	11,94	1,116	88,16

18. *Anilina.*

Punto di congelamento del fenol 40°,39.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare
155	0,5211	0,39	0,748	69,56
156	1,7871	1,35	0,757	70,40
157	4,6336	3,57	0,770	71,61
158	7,1845	5,60	0,779	72,45
159	10,0385	8,20	0,816	75,89
160	12,1587	9,96	0,819	76,17
161	17,0943	14,22	0,831	77,29

19. *Dimetilanilina.*

Punto di congelamento del fenol 40°,21.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare
162	0,5965	0,34	0,569	68,85
163	1,3188	0,87	0,659	79,74
164	2,3693	1,46	0,616	74,34
165	4,3174	2,60	0,602	73,84
166	7,6365	4,63	0,619	74,90
167	10,4270	6,36	0,609	73,69
168	15,4828	9,89	0,632	76,47

20. *Etilsuccinimide.*

Punto di congelamento del fenol 39°,70.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare
169	1,313	0,74	0,563	71,50
170	4,512	2,72	0,602	76,45
171	9,619	6,82	0,709	90,04
172	12,755	10,26	0,804	102,11
173	18,262	15,32	0,842	106,93
174	21,065	18,92	0,898	114,05
175	28,060	27,95	0,996	126,49
176	32,764	35,41	1,080	137,16

Riservandomi a discutere in altra occasione e comparativamente ad altri solventi i risultati ottenuti, sembrami che per ora possa dedursi:

1°. Per quanto riguarda gli idrocarburi ed i loro derivati alogenici e nitrogenati, mentre che dalle esperienze di Eykmann col tetracloruro di carbonio, il difenilmetano e la naftalina, sembrava che la depressione molecolare tendesse a crescere con la concentrazione, le mie esperienze col bromoformio, la nitrobenzina, il toluene, il parabromotoluene e il paraxilene mostrano nettamente ch'essa invece diminuisce col crescere della concentrazione.

2°. Gli alcoli nel fenol hanno un comportamento assai regolare, e la depressione molecolare presenta una costanza rimarchevolissima col variare della concentrazione. Per l'alcool etilico l'abbassamento molecolare che è 74,24 per una concentrazione di meno che l'1%, è di 73 per una concentrazione superiore al 17%; per l'alcool benzoico è 69,98 per la concentrazione dell'1% (0,9098) e 70,95 per una concentrazione di più del 20%; nè per lo stesso etere bietilico della glicerina, che è un alcool secondario, la variazione è molto notevole.

3°. Per i fenoli, le esperienze di Eykmann (timol, p. cresol, α naftol, bromofenol) si deduce una rimarchevole costanza, con tendenza ad aumentare con la concentrazione. Le esperienze mie sul timol e sul salicilato metilico mostrano invece che l'abbassamento molecolare va gradatamente decrescendo con l'aumentare della concentrazione. La stessa cosa avviene, secondo le esperienze di Garelli e Montanari, con le biossibenzine.

4°. In quanto agli acidi dalle esperienze di Eykmann (acido benzoico, cinnamico, fenilpropionico) si deduce un andamento costante, tranne che per l'acido benzoico, pel quale oltre ad aversi un abbassamento molecolare minore in valore assoluto della maggior parte delle altre sostanze, si nota una notevole decrescenza coll'aumentare della concentrazione. Cogli acidi formico, acetico e valerianico da me esaminati si ha lo stesso andamento; e da questo punto di vista può dirsi che nel fenol come solvente, quelli che danno il comportamento più lontano dal normale sono propriamente gli acidi.

5°. Gli alcaloidi (metilanilina, naftilammina, p. toluina) diedero ad Eykmann per la depressione molecolare valori che aumentano notevolmente con la concentrazione. Le esperienze da me fatte con la piridina, la anilina, la dimetilanilina, quantunque io mi sia spinto a concentrazioni più forti di quelle dell'Eykmann, non mostrano questo comportamento così spiccato. È degno di nota il fatto che per l'acetanilide (per analoghe variazioni di concentrazione) la depressione molecolare è maggiore di alcune unità che non sia per la metilanilina, la toluidina, la naftilammina. Un fatto analogo si osserva con l'etilsuccinimide per la quale l'aumento è rilevantissimo.

6°. Dalle esperienze di Eykmann risulta che talune sostanze che non rientrano nelle funzioni chimiche sopraenumerate, quali la canfora, il benzofenone, danno una depressione molto più elevata della media e che cresce

notevolmente con la concentrazione. Lo stesso ho osservato col veratrol e con l'ossalato di etile.

7°. Finalmente è degno di nota il comportamento dell'acqua, la quale dà una depressione molecolare senza dubbio inferiore alla normale e che rapidamente decresce con l'aumentare della concentrazione. Il comportamento dell'acqua è perfettamente analogo a quello degli acidi.

Merita poi tutta l'attenzione il fatto dell'aumento della depressione molecolare, col crescere della concentrazione. Comunemente cogli altri solventi si ha un comportamento inverso, che si spiega nel maggior numero dei casi ammettendo che in molte sostanze le molecole siano riunite in complessi, che si disgregano in soluzioni diluite, mentre in soluzioni concentrate rimangono in tutto o in parte polimerizzate. Ammettere che vi siano dei casi, in cui avvenga il contrario, è tutt'altro che razionale. Si può spiegare il fatto supponendo che si formino dei complessi molecolari tra il fenol e la sostanza disciolta, i quali funzionando come una sola molecola, avrebbero il solo effetto di diminuire la quantità del solvente, ed in proporzione tanto maggiore quanto più si aggiunge di sostanza. Oppure si può in generale supporre che vi siano sostanze che mischiate influiscano l'una sull'altra, facendo mutare il rapporto relativo della complessità delle loro molecole.

Paleontologia. — *Di una caverna ossifera presso Pegazzano nei dintorni di Spezia.* Nota del Socio G. CAPELLINI.

Dopo le mie prime fortunate ricerche nella Caverna ossifera di Cassana nel 1858 ⁽¹⁾, persuaso che scoperte importanti restavano ancora da farsi nelle numerose caverne dei dintorni del Golfo di Spezia, visitai ripetutamente quelle della Palmaria, di Coregna, di Fabbiano, del Vallone di Biassa, di Monte Parodi nel lato occidentale, e mi interessai anche di altre da antica data segnalate nel lato orientale.

Nella descrizione geologica dei dintorni del Golfo di Spezia nel 1864 ⁽²⁾ resi conto di quelle mie esplorazioni sotterranee, e nel 1869 annunziai che la Grotta dei Colombi nell'Isola Palmaria era stata abitata dall'uomo preistorico nell'epoca Maddaleniana ⁽³⁾. Da allora in poi, mi adoperai di interessare quanti

⁽¹⁾ Capellini G., *Nuove ricerche paleontologiche nella Caverna ossifera di Cassana. Lettera al prof. M. Lessona.* Genova 1859, V. Liguria medica, n. 5 e 6.

⁽²⁾ Capellini G., *Descrizione geologica dei dintorni del Golfo della Spezia e Val di Magra inferiore.* Bologna 1864.

⁽³⁾ Capellini G., *L'Antropofagismo in Italia all'epoca della pietra. Lettera sulle scoperte peleoetnologiche fatta nell'isola Palmaria.* Bologna 1869. Capellini, *Grotta dei Colombi à l'île Palmaria, Golfe de la Spezia; Station de Cannibales à l'époque de la Madeleine.* Comptes Rendu du V^e Congrès int. d'Anthrop. préhist. en 1871. Bologna 1873.