

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

Chimica. — *Sul comportamento crioscopico dell'ortonitrofenol.*
Nota di G. AMPOLA e C. RIMATORI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Allo scopo di estendere le nostre cognizioni sul comportamento crioscopico di que' gruppi di sostanze per le quali il materiale sperimentale era notevolmente ristretto, abbiamo voluto portare le nostre indagini anche sull'ortonitrofenol, nel quale abbiamo sperimentate sostanze di funzione chimica diversa, onde avere un concetto possibilmente completo sull'andamento generale del fenomeno. Di modo che oltre che del fenol studiato da Eykmann (Zeits. f. phys. Ch. IV, 497) e recentemente da Paternò (R. Acc. Lincei, 1896) e del timol studiato pure da Paternò e di altre sostanze, ora conosciamo anche l'andamento crioscopico dell'ortonitrofenol e di conseguenza si può omai avere un'idea abbastanza chiara sui solventi di natura fenolica.

La sostanza da noi adoperata proveniente da Kahbaum mantenne il punto di fusione a 44°-30, presentava una notevole surfusione, però ripetendo le esperienze procurando di diminuire il grado di surfusione non si avevano differenze sensibili.

I. Sostanze varie.

Bromofornio C⁶CHBr³. PM. = 253

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| 1 | 0.3102 | 0.11 | 0.354 | 89.562 | 210.0 |
| 2 | 0.8760 | 0.30 | 0.342 | 86.526 | |
| 3 | 2.2384 | 0.73 | 0.335 | 84.755 | |
| 4 | 3.7798 | 1.19 | 0.314 | 78.442 | |
| 5 | 6.4142 | 1.87 | 0.291 | 73.623 | 255.5 |
| 6 | 10.4525 | 2.92 | 0.279 | 70.587 | |
| 7 | 14.3319 | 3.86 | 0.269 | 68.057 | |
| 8 | 19.7623 | 5.08 | 0.257 | 64.121 | 289.4 |

Veratrol C⁶H⁴(OCH₃)². PM. = 138

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| 9 | 0.3239 | 0.18 | 0.555 | 76.590 | 134.0 |
| 10 | 0.9574 | 0.55 | 0.574 | 79.212 | |
| 11 | 1.4436 | 0.80 | 0.554 | 76.452 | |
| 12 | 2.2564 | 1.25 | 0.553 | 76.314 | |
| 13 | 3.9156 | 2.04 | 0.529 | 73.002 | |
| 14 | 6.3588 | 3.24 | 0.509 | 70.242 | |
| 15 | 9.8347 | 4.83 | 0.491 | 67.758 | 151.4 |

Paraxilene C⁶H⁴(CH₃)². PM. = 106

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| 16 | 0.2194 | 0.16 | 0.729 | 77.274 | 102.0 |
| 17 | 0.5623 | 0.42 | 0.746 | 79.076 | |
| 18 | 1.1116 | 0.81 | 0.728 | 77.168 | |
| 19 | 2.0984 | 1.45 | 0.691 | 73.246 | |
| 20 | 3.5523 | 2.48 | 0.698 | 73.988 | |
| 21 | 5.3491 | 3.35 | 0.626 | 66.356 | |
| 22 | 7.5871 | 4.64 | 0.611 | 64.766 | |
| 23 | 11.0340 | 6.26 | 0.567 | 60.102 | 131.1 |

Toluene C⁷H⁸. PM. = 92

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| 24 | 0.2431 | 0.20 | 0.822 | 75.624 | 90.4 |
| 25 | 0.5381 | 0.45 | 0.834 | 76.728 | |
| 26 | 0.9140 | 0.72 | 0.798 | 73.416 | |
| 27 | 1.6649 | 1.27 | 0.762 | 70.104 | |
| 28 | 2.8225 | 2.06 | 0.729 | 67.068 | |
| 29 | 4.2130 | 3.04 | 0.721 | 66.332 | |
| 30 | 6.5791 | 4.36 | 0.662 | 60.904 | 112.3 |

II. Alcaloidi.

Piridina C⁵H⁵N. PM. = 79

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| 31 | 0.3020 | 0.28 | 0.927 | 73.233 | 80.2 |
| 32 | 0.7681 | 0.75 | 0.976 | 77.104 | |
| 33 | 1.5248 | 1.46 | 0.957 | 75.603 | |
| 34 | 2.4500 | 2.18 | 0.889 | 70.231 | |
| 35 | 3.5514 | 3.04 | 0.856 | 67.624 | |
| 36 | 5.6974 | 4.78 | 0.838 | 66.202 | |
| 37 | 8.0678 | 6.46 | 0.807 | 63.753 | 92.1 |

Anilina C⁶H⁵NH². PM. = 93

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| 38 | 0.4108 | 0.36 | 0.876 | 81.468 | 84.8 |
| 39 | 1.0216 | 0.87 | 0.851 | 79.143 | |
| 40 | 1.8797 | 1.48 | 0.787 | 73.191 | |
| 41 | 3.6435 | 2.76 | 0.757 | 70.401 | |
| 42 | 5.7049 | 4.06 | 0.711 | 66.123 | 104.5 |

III. Fenoli.

Fenol C⁶H⁵OH. PM. = 94

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|------------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------|
| | | 0 | | | |
| 43 | 0.3301 | 0.28 | 0.848 | 79.712 | 87.7 |
| 44 | 0.9785 | 0.78 | 0.797 | 74.918 | |
| 45 | 1.6595 | 1.26 | 0.759 | 71.346 | |
| 46 | 2.5315 | 1.85 | 0.730 | 68.620 | |
| 47 | 3.3909 | 2.48 | 0.731 | 69.714 | |
| 48 | 4.6338 | 3.30 | 0.712 | 66.928 | |
| 49 | 6.9085 | 4.56 | 0.660 | 62.040 | 112.6 |

Timol C¹⁰H¹⁴O. PM. = 150

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|------------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------|
| | | 0 | | | |
| 50 | 0.2517 | 0.13 | 0.516 | 77.400 | |
| 51 | 0.5136 | 0.26 | 0.506 | 75.900 | 144.1 |
| 52 | 1.1627 | 0.59 | 0.507 | 76.050 | |
| 53 | 1.9332 | 0.96 | 0.496 | 74.400 | |
| 54 | 3.2320 | 1.58 | 0.488 | 73.200 | |
| 55 | 5.1617 | 2.38 | 0.461 | 69.150 | |
| 56 | 7.9951 | 3.60 | 0.450 | 67.500 | |
| 57 | 12.2869 | 5.18 | 0.421 | 63.150 | 176.6 |

IV. Alcooli.

Alcool isobutilico C⁴H¹⁰O. PM. = 74

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|------------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------|
| | | 0 | | | |
| 58 | 0.1894 | 0.18 | 0.950 | 70.300 | 78.2 |
| 59 | 0.5372 | 0.52 | 0.967 | 71.558 | |
| 60 | 1.1013 | 1.03 | 0.935 | 69.190 | |
| 61 | 1.6272 | 1.43 | 0.878 | 64.972 | |
| 62 | 2.5208 | 2.10 | 0.833 | 61.642 | |
| 63 | 3.9501 | 3.08 | 0.779 | 57.646 | |
| 64 | 6.6703 | 4.30 | 0.644 | 47.656 | 115.1 |

Acido acetico C²H⁴O². PM. = 60

| | | | | | |
|----|---------|------|-------|--------|-------|
| 88 | 0.2391 | 0.20 | 0.836 | 50.160 | 88.9 |
| 89 | 0.6663 | 0.52 | 0.780 | 46.800 | |
| 90 | 1.1862 | 0.89 | 0.750 | 45.000 | |
| 91 | 1.8780 | 1.36 | 0.724 | 43.440 | |
| 92 | 2.9876 | 2.08 | 0.696 | 41.760 | |
| 93 | 4.4701 | 2.92 | 0.653 | 39.180 | |
| 94 | 8.0146 | 4.72 | 0.588 | 35.280 | |
| 95 | 16.0171 | 7.24 | 0.452 | 27.120 | 164.5 |

Trimetilcarbinol C⁴H¹⁰O. PM. = 74

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|------------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------|
| | | 0 | | | |
| 65 | 0.2366 | 0.24 | 1.014 | 75.036 | 73.3 |
| 66 | 0.5841 | 0.60 | 1.027 | 75.998 | |
| 67 | 1.3471 | 1.22 | 0.905 | 66.970 | |
| 68 | 2.5819 | 2.14 | 0.828 | 61.272 | |
| 69 | 4.0052 | 3.08 | 0.769 | 56.906 | |
| 70 | 5.6393 | 3.96 | 0.702 | 51.948 | |
| 71 | 13.5271 | 6.60 | 0.487 | 36.038 | 152.7 |

Alcool benzilico C⁷H⁸O. PM. = 108

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|------------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------|
| | | 0 | | | |
| 72 | 0.3283 | 0.20 | 0.609 | 65.772 | 122.1 |
| 73 | 0.9914 | 0.61 | 0.615 | 66.420 | |
| 74 | 1.6613 | 1.02 | 0.613 | 66.204 | |
| 75 | 2.6811 | 1.60 | 0.596 | 64.368 | |
| 76 | 4.0352 | 2.33 | 0.577 | 62.316 | |
| 77 | 5.7208 | 3.16 | 0.552 | 59.616 | |
| 78 | 9.5442 | 4.68 | 0.498 | 53.784 | 149.3 |

V. Acidi.

Acido isobutirrico C⁴H⁸O². PM. = 88

| N. d'ord. | Concen- trazione | Abbass. termom. | Coeffic. d'abbass. | Abbass. molecolare | Peso molecol. |
|-----------|------------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------|
| | | 0 | | | |
| 79 | 0.2586 | 0.16 | 0.618 | 54.384 | 120.3 |
| 80 | 0.5074 | 0.33 | 0.650 | 57.200 | |
| 81 | 0.9298 | 0.60 | 0.645 | 56.760 | |
| 82 | 1.5111 | 0.84 | 0.555 | 48.840 | |
| 83 | 2.2352 | 1.22 | 0.545 | 47.960 | |
| 84 | 3.2045 | 1.56 | 0.486 | 42.768 | |
| 85 | 4.6602 | 2.16 | 0.463 | 40.744 | |
| 86 | 7.3117 | 3.12 | 0.426 | 37.488 | |
| 87 | 21.5584 | 6.74 | 0.312 | 27.456 | 238.3 |

Da' risultati ottenuti si scorge che non esiste differenza fra il modo di comportarsi del fenol e quello dell'ortonitrofenol.

Ed inverso come nel fenol, così anche nel solvente considerato danno valori regolari le sostanze neutre, le sostanze basiche, i fenoli e gli alcooli, mentre gli acidi si discostano dal valore normale.

Dobbiamo notare che l'abbassamento molecolare in nessun caso va aumentando con la concentrazione come avviene per il veratrol ossalato d'etile in fenol, ma va sempre decrescendo con una rapidità maggiore di quella che Paternò ha riscontrato per le soluzioni fenoliche; tale fatto però si verifica tanto per le sostanze neutre e basiche, come per quelle contenenti ossidrile.

Per il calcolo della depressione molecolare normale non essendo conosciuto il calore latente di fusione dell'ortonitrofenol, abbiamo fatto la media dei valori presentati dalle sostanze comprese nello specchio seguente:

Depressione molecolare media.

| | | | | | | | |
|-------------|----|----|----|----|-----------|----------------------------|-------|
| Toluene | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | | 72.58 |
| Paraxilene | | 2. | 3. | 4. | 5. | | 75.86 |
| Veratrol | | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 75.04 |
| Bromoformio | 1. | | 3. | 4. | 5. | | 76.25 |
| Timol | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 74.35 |
| Fenol | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | | 72.66 |
| Anilina | | 2. | 3. | 4. | | | 74.24 |
| Piridina | 1. | 2. | 3. | 4. | | | 74.04 |
| | | | | | | Di cui la media generale è | 74.37 |

cifra che proponiamo adottare come costante dell'abbassamento molecolare dell'O : N : fenol.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati del guaiacol.* Nota di STEFANO DI BOSCOGRANDE, presentata dal Socio PATERNÒ (1).

Se si aggiunge del bromuro di etilene al guaiacol sciolto in quantità equivalente di potassa alcoolica la soluzione si colora in rosso, e per leggiero riscaldamento si separa del bromuro di potassio; adoperando un grande eccesso di bromuro di etilene (circa 5 mol. per 1 mol. di guaiacol) e distillando il prodotto della reazione con vapor d'acqua, passa prima l'eccesso del bromuro di etilene e poscia un olio pesante che dopo poco tempo si raprende in lunghi aghi incolori. Questo prodotto si purifica facilmente cristallizzandolo un paio di volte dall'alcool non troppo concentrato; è solubile nei comuni solventi organici, e si fonde a 49°. Contiene del bromo, ed all'analisi ha fornito i seguenti risultati:

I. gr. 0,3336 di sostanza fornirono gr. 0,2678 di bromuro di argento;

II. gr. 0,2234 di sostanza fornirono gr. 0,1819 di bromuro di argento.

Cioè per 100 :

| | | |
|-------|-------|-------|
| | I | II |
| Bromo | 34,44 | 34,62 |

Questi risultati non lasciano dubbio che si tratti dell'etere bromoetil-guaiacologico $C_6H_4(OCH_3)OC_2H_4Br$ per il quale si calcola:

Bromo % 34,40.

Se in questa reazione non si adopera un eccesso di bromuro di etilene, allora si forma l'etere etilenguaiacologico che descriverò in seguito.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.