

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

gr. 0,1542 di sost. diedero gr. 0,4548 di CO₂ e gr. 0,1010 di H₂O

C₁₇H₁₉N².CO.C₆H₅ Calc. C: 80,89; H: 6,74

Trovato " 80,43: " 7,27.

Questo derivato monobenzoilico cristallizza in aghi minutissimi molto solubili in tutti i solventi organici, e fondenti a 226°.

Queste ricerche, in cui per la prima volta fu dimostrata la differente influenza del fenile e del metile sulle proprietà additive del legame etilenico, rispetto all'idrossilamina, verranno continuate ed estese ad altri chetoni dello stesso tipo.

Chimica. — *Sulla esistenza di prodotti d'addizione tra nitroderivati aromatici e sali alogenati del mercurio* (1). Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Qualche tempo addietro (2), occupandomi dei sali doppi che i derivati jodilici formano col cloruro e col bromuro di mercurio, ebbi occasione di manifestare l'idea che, data la somiglianza di struttura tra nitroderivati e jodil-derivati, era da supporre che anche quelli fossero in grado di formare sali doppi dello stesso tipo. Anzi, ricerche sperimentali già fatte fin d'allora in questo senso, avevano assodato che taluni nitroderivati (come nel caso del p-nitrotoluolo) sono capaci di dare col cloruro mercurico sali abbastanza stabili, tanto che si possono isolare ed analizzare. Però il relativo sale col bromuro non potè allora essere preparato.

Il sale avuto col p-nitrotoluolo e sublimato non doveva ritenersi come caso eccezionale dovuto ad una pura casualità, ma bensì doveva considerarsi come indizio, che anche i nitroderivati hanno la proprietà di formare detti sali doppi. Tale proprietà doveva essere molto meno accentuata che non per i derivati jodilici, i sali col bromuro mercurico poi dovevano essere meno stabili dei relativi col cloruro.

Per dimostrare l'esistenza di questi sali occorreva quindi, come già fin d'allora facevo notare, ricorrere ad esperienze di altro genere. Difatti le ricerche sperimentali atte a risolvere la questione potevano essere dirette essenzialmente in due sensi.

In un primo senso potevasi vedere se i due costituenti il sale doppio sciolti in un terzo solvente, opportunamente scelto, vi producessero un abbassamento del punto di congelamento minore della somma degli abbassamenti

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, agosto 1906.

(2) Rend. Acc. Lincei, 24, II, 199 (1905) e Gazz. Ch. It., 36, I (1906).

che il nitroderivato e il sale alogenato del mercurio produrrebbero se venissero sciolti separatamente. Qualora ciò si verificasse, è chiaro che tale fenomeno era dovuto al fatto che parte delle molecole del nitroderivato si univano, anche allo stato sciolto, al sale mercurico. Queste ricerche avevano ancora il vantaggio di dare una misura della relativa stabilità di tali prodotti di addizione.

In un secondo senso poi dovevasi compiere lo studio del diagramma completo della curva di fusione del miscuglio a composizione variabile in modo continuo dei due componenti, giacchè tale metodo è l'unico ed indiscutibile per decidere della esistenza di uno o più composti fra due sostanze.

E l'una e l'altra via fu seguita. La prima non ha permesso di trarre conclusioni di sorta riguardo all'esistenza di prodotti d'addizione, poichè gli abbassamenti ottenuti furono normali (almeno operando in soluzione diluita); ma siccome tali composti poterono essere dimostrati collo studio della curva di saturazione, così le determinazioni crioscopiche servirono a confermare vieppiù quanto risultò poi, cioè che detti composti sono pochissimo stabili, tanto che già in solventi associanti sono completamente scissi nei componenti. Tralascio quindi di riportare le determinazioni fatte riguardo al comportamento crioscopico di questi sali sciolti in uretano etilico; i risultati saranno riportati per esteso in altro luogo. Lo studio della curva di saturazione poi accertò la formazione di sali doppi tra sublimato e quasi tutti i nitroderivati sperimentati, e l'esistenza di sali col bromuro mercurico solo in quei casi in cui il relativo sale col cloruro mostra una certa stabilità.

STUDIO DELL'ANDAMENTO DELLE CURVE DI SATURAZIONE.

Questo metodo, oltre essere quello che infallantemente può decidere della esistenza di composti fra due sostanze, può ancora risolvere la questione riguardante il numero e la composizione eventuale dei composti che si formano. L'esistenza di uno o più composti, come si sa, è dimostrata da uno o più massimi che la curva descrive, e la composizione è data dalla relativa composizione del miscuglio binario che gela (curva di congelamento) alla temperatura corrispondente al massimo della curva.

Lo studio venne fatto nel solito modo, cioè in una provetta Beckmann per crioscopia determinavo il punto di congelamento del solvente puro (nitroderivato), poi aggiungevo quantità sempre crescenti di sale mercurico e determinavo per ogni concentrazione la temperatura di solidificazione mediante termometro Beckmann diviso in centesimi o in decimi di grado secondo l'opportunità. In tutte queste determinazioni si nota che i sali alogenati del mercurio sono poco solubili nei nitroderivati aromatici, e che essi si sciolgono abbastanza facilmente scaldando la miscela oltre al punto di fusione del solvente. A concentrazioni piccole la miscela solidifica subito in massa solida presen-

tando il fenomeno del sopraraffreddamento: questi punti appartengono al ramo di curva su cui si separa come fase solida il nitroderivato. Crescendo nella concentrazione si osserva, durante il raffreddamento lento della massa, la comparsa di cristallini aghiformi leggeri; raramente la separazione di questi cristalli avviene con uno svolgimento di calore sufficiente da far risalire la colonna termometrica o anche solamente da arrestarla. Questi cristalli costituiscono il composto d'addizione, come si vedrà in seguito, e il tratto di curva spettante alla loro separazione come fase solida fu determinato per comparsa dei cristalli medesimi. Continuando ad aumentare la quantità di sale mercurico, si separa nel raffreddamento una polvere cristallina pesante (eccesso di sale mercurico): per ulteriore raffreddamento questa polvere va aumentando mentre la parte sovrastante della miscela si mantiene liquida, finchè si arriva ad una temperatura abbastanza bassa a cui incominciano a comparire anche i cristalli esili del composto d'addizione. Abbassando ancora la temperatura, detti cristalli aumentano in numero, fino a che si giunge ad un punto in cui la massa solidifica completamente ed il termometro segna nettamente questa temperatura, che è quella corrispondente al punto eutetico tra solvente e composto d'addizione.

Tutte le curve ottenute per le sostanze ora studiate appartengono ad un solo tipo, a quello di due corpi capaci di dare un prodotto d'addizione instabile.

1. *Nitrobenzolo e cloruro mercurico.* — Il nitrobenzolo proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum (¹), venne distillato ripetutamente fino che si ottenne un prodotto bollente esattamente a 208°,5. Solidificava a + 5,67°. Il sublimato venne cristallizzato parecchie volte dall'acqua.

Come si vede dalla tavola I, in cui sono raggruppati i dati relativi a questo sistema, è possibile determinare alcuni punti spettanti al ramo di curva su cui è fase solida il nitrobenzolo (concentraz. 1-2). Alle concentrazioni 3-4-5 si separano cristallini esili del composto di addizione: oltre la concentrazione 5 si separa il cloruro mercurico. I fenomeni di equilibrio che avvengono in questo sistema risultano evidenti confrontando la fig. I costruita sui dati della tavola I (²).

2. *p-Nitrotoluolo e cloruro mercurico.* — Il p-nitrotoluolo purificato dall'alcool acquoso solidificava a 51-54°. La tavola II si riferisce a questo sistema; in essa sono riportate solo le concentrazioni principali. Su questi dati è costruito il diagramma della fig. II. Da questo si vede che i due com-

(¹) Tutti i prodotti adoperati provenivano da questa fabbrica e vennero convenientemente purificati.

(²) Tutte le figure qui riportate sono costruite in modo che sulle ordinate furono riportate le temperature, sulle ascisse le concentrazioni in grammi di sale mercurico per 100 gr. di nitroderivato. La curva poi è limitata al tratto che interessa il composto da studiarci.

ponenti formano bensì un composto, ma che però tale composto non può essere scaldato fino al suo vero punto di fusione, poichè già a temperatura bassa esso si scompone. Il punto eutettico fra solvente e sale doppio è tra

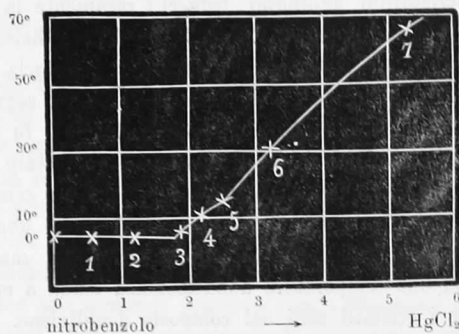


FIG. 1.

le concentrazioni 1-2, quello di scomposizione del composto, è prossimo alla concentrazione 5 ed alla temperatura di 108°. Il composto, si presenta in begli

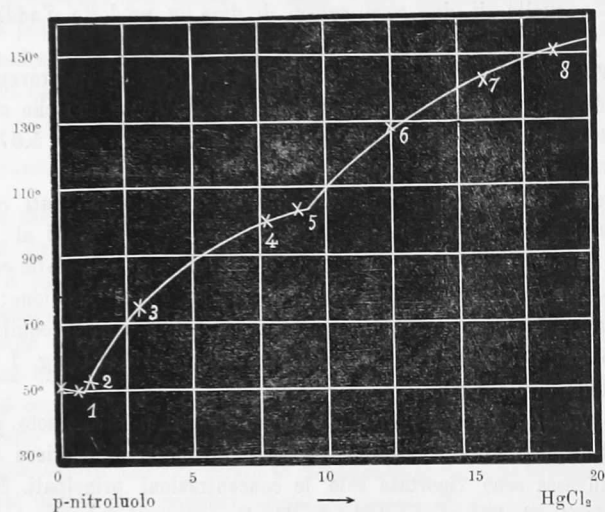


FIG. 2.

aggetti sottili, leggermente gialli. Oltre la temperatura di 108° si separa una polvere bianca cristallina: che essa sia cloruro mercurico venne stabilito asportando convenientemente questi cristalli dal rimanente liquido e dosando il mercurio allo stato di solfuro (% HgCl₂ trovato = 98,72. La differenza

da 100 è dovuta oltre che agli errori d'analisi ad acqua madre rimasta aderente ai cristalli).

L'esame della curva che esprime l'equilibrio fisico in questo sistema binario non permette di stabilire la composizione del sale doppio, che si forma in queste condizioni d'esperienza. Il metodo di van Bijlert per analizzare le fasi solide che si separano, non potè seguirsi causa la difficoltà di trovare una terza sostanza atta a far da indice per l'acqua madre. La prova fatta con fenolo dimostrò che la presenza di cloruro mercurico nella miscela disturbava la titolazione del fenolo togliendo ogni garanzia alla determinazione.

La composizione quantitativa di questi prodotti di addizione risulterà poi da ulteriori esperienze su miscele ternarie, che pubblicherò più avanti.

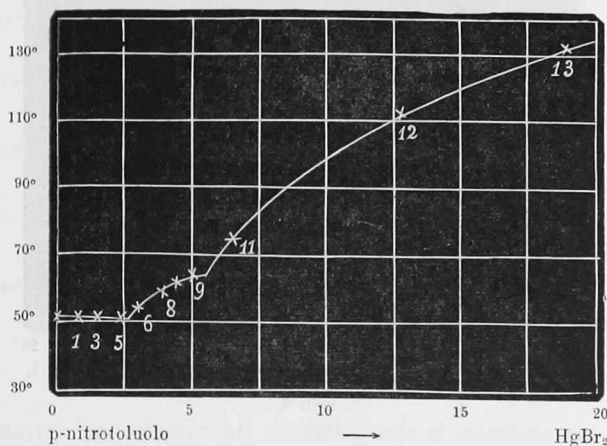


FIG. 3.

3. *p-Nitrotoluolo e bromuro mercurico.* Lo studio di questo sistema binario ha dimostrato che il p-nitrotoluolo è l'unico tra i nitroderivati esaminati che sia capace di dare un prodotto d'addizione col bromuro. Questo si comprende quando si pensi che il relativo sale col sublimato mostra fra tutti questi composti d'addizione la maggiore stabilità.

La tavola III raccoglie i dati di questo sistema e la fig. III ne dà il relativo diagramma. Anche il composto si presenta in aghetti sottili, leggermente gialli. Oltre la concentrazione 9 il bromuro si separa sotto forma di polvere cristallina⁽¹⁾.

4. *m-Nitrotoluolo e cloruro mercurico.* — Il m-nitrotoluolo sta fra i nitroderivati che non danno sale doppio col sublimato, o per lo meno tale

(¹) D'ora in avanti per brevità mi limito a riportare i diagrammi di quei soli sistemi in cui si forma composto. Le tavole coi relativi risultati sperimentali verranno pubblicate per esteso nella Gazzetta Chimica.

composto non si potè mettere in evidenza con sicurezza. Lo studio della curva non si fa bene, perchè nel tratto che potrebbe corrispondere al composto il liquido intorbida prima di gelare e non si possono fare letture attendibili.

5. *o*-Nitrotoluolo e cloruro mercurico. — L'*o*-nitrotoluolo purificato per distillazione bolliva a 218°, solidificava a $-4,1^{\circ}$ (i trattati indicano come p. f. $-10,5^{\circ}$). Questo solvente prima di gelare presenta il fenomeno di sopraraffreddamento notevole.

Fra le due sostanze si forma un composto d'addizione che ha un campo d'esistenza minimo, tanto che poterono farsi due sole concentrazioni corrispondenti al ramo di curva su cui è fase solida il composto.

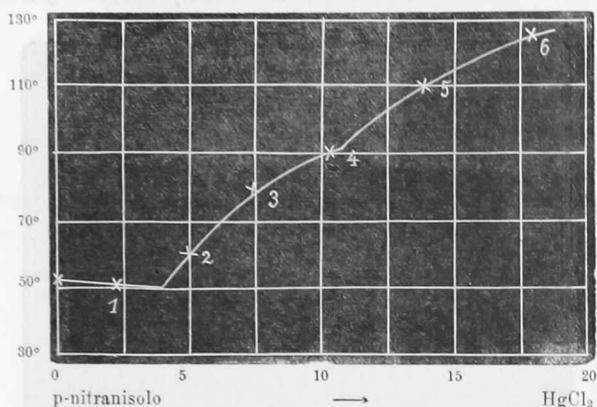


FIG. 4.

6. *p*-Nitranisolo e cloruro mercurico. — Il *p*-nitranisolo solidificava dopo purificazione dall'alcool a 51, 81°. In esso il sublimato è abbastanza solubile (circa 4 %). Il sale doppio (fig. IV) non è più stabile a circa 90° in presenza di un eccesso di sublimato; alla temperatura di 51° e alla concentrazione 4,1 %, come si ricava per interpolazione grafica, esiste il punto eutettico tra nitranisolo e composto.

7. α -Nitronaftalina e cloruro mercurico. — L' α -nitronaftalina solidificava a 58°. Fra le due sostanze si forma composto d'addizione, il punto eutettico tra nitroderivato e sale doppio esiste alla concentrazione di circa 2,1 % e alla temperatura di 57,3°. Il sale doppio si presenta sotto forma di sottilissimi fili quasi bianchi che invadendo il liquido comunicano alla massa l'aspetto di bambagia. Si scompongono a 82,4° circa. Essi costituiscono la fase solida nel tratto di curva compreso tra le concentrazioni 2-7 (fig. V).

Nota ancora come alcune prove fatte con *p*-nitrofenetolo e con *m*-dinitrobenzolo hanno dati risultati negativi. Le ricerche eseguite con quasi tutti i nitroderivati di cui sopra e joduro mercurico, dimostrarono che nessuno forma

prodotto d'addizione col joduro. I dati relativi a queste esperienze furono già pubblicati (1).

Da quanto precede si può concludere:

1) che è proprietà quasi generale dei nitroderivati aromatici il formare sali doppi col cloruro mercurico, e per questo si comportano in modo analogo ai jodilderivati coi quali hanno somiglianza di struttura;

2) che a differenza dei sali coi derivati jodilici essi sono assai poco stabili, tanto che nessuno ha un punto di fusione proprio;

3) che la proprietà di dare sali doppi col bromuro mercurico non è

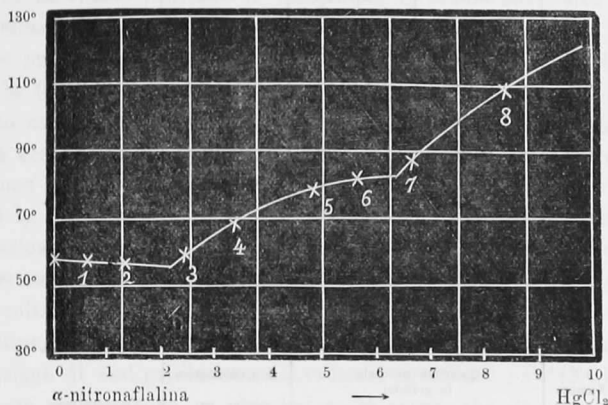


FIG. 5.

affatto generale per i nitroderivati aromatici, solo si manifesta con quei corpi che danno col sublimato un sale doppio relativamente stabile;

4) che i nitro- come i jodilderivati non formano sali col joduro mercurico.

Per ultimo ringrazio pubblicamente il laureando in chimica sig. Ugo Ascoli, per il valido e continuo contributo da lui portatomi nel presente lavoro.

TAVOLA I

Numero d'ordine	Quantità assolute in grammi		Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Temperatura
	nitrobenzolo	Hg Cl ₂		
1	5.0	—	—	5.67
2	—	0.0826	0.550	5.50
3	—	0.1832	1.221	5.33
4	—	0.2865	1.910	6.08
5	—	0.3284	2.190	11.5
6	—	0.3752	2.501	14.4
7	—	0.4809	3.206	31.2
8	—	0.7917	5.298	66.2

(1) Rend. Acc. Lincei, 15, II, 192 (1906).

TAVOLA II

Numero d'ordine	Quantità assolute in grammi		Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Temperatura
	p-nitrotoluolo	Hg Cl ₂		
	24.63	—	—	51.34 ^o
1	—	0.1378	0.56	51.19
2	—	0.2782	1.13	52.9
3	7.21	0.2152	2.98	74.3
4	21.63	1.9140	7.77	101.3
5	—	2.2014	8.95	104.1
6	7.13	0.9008	12.64	128.4
7	12.64	2.0196	15.98	141.1
8	7.13	1.3314	18.67	152.4

TAVOLA III

Numero d'ordine	Quantità assolute in grammi		Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Temperatura
	p-nitrotoluolo	Hg Br ₂		
	15.90	—	—	51.54 ^o
1	—	0.1253	0.79	51.36
3	—	0.2317	1.46	51.24
5	—	0.4028	2.53	51.05
6	—	0.4631	2.91	52.42
8	—	0.6181	3.89	58.47
9	—	0.7253	4.56	61.77
11	—	1.0476	6.58	74.77
12	—	2.0373	12.81	112.2
13	—	3.0260	19.03	133.0
14	—	5.4995	34.59	158.5