

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

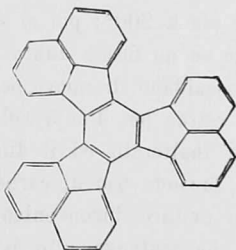
1911

Chimica. — *Sul decaciclene e sulla sua pretesa proprietà di sciogliere la grafite.* Nota di M. PADOA ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel 1907 comparve nel Journal für praktische Chemie una Nota di Ivan Ostromysslensky ⁽²⁾ in cui da alcune esperienze si deduceva come probabile il potere solvente della grafite per parte di un idrocarburo polinucleare, il *decaciclene*.

L'autore citato aveva provato a sciogliere la grafite in vari idrocarburi complessi a catene chiuse, basando il suo ragionamento sul fatto che si sciolgono scambievolmente a preferenza quei corpi che hanno costituzione chimica analoga.

Ora, ammettendo pel carbonio una struttura policiclica, come si ammette considerando che per ossidazione con permanganato la grafite dà acido mellitico, riusciva assai accetta l'idea che un solvente pel carbonio potesse essere un idrocarburo come il decaciclene, che è il meno ricco d'idrogeno (ne contiene il 4 %, cioè meno dell'antracite) ed ha la struttura seguente



come si sa dal fatto che si ottiene ossidando con zolfo l'acenaftene e che dà acido mellitico se viene ossidato con acido nitrico in presenza di sali di mercurio.

Ciò che impedì ad Ostromysslensky di fare osservazioni più precise, fu la mancanza di un buon metodo per preparare il decaciclene. Convinto della importanza che avrebbe avuto il potere assodare l'esistenza di tali rapporti di solubilità, che forse avrebbero resa possibile la determinazione del peso molecolare del carbonio, cercai dapprima un metodo più conveniente di quelli noti per la preparazione del decaciclene, poi tentai di sciogliervi varie

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

⁽²⁾ Journal für praktische Chemie (2) 76, 268-273.

qualità di grafite; purtroppo, come dirò meglio in seguito, questa seconda parte ebbe esito negativo. Tuttavia rendo note queste esperienze perchè con esse si dà un metodo buono di preparazione del decaciclene (che è pur sempre un idrocarburo assai interessante) e di cui forse l'Ostromysslensky potrà profittare per tentar di sciogliere qualche qualità di grafite russa che non è alla nostra portata.

1. La preparazione del decaciclene, come è descritta da Dziewonski ⁽¹⁾ [analogamente opera anche Rehländer ⁽²⁾] consiste nel far reagire in un pallone gr. 23 di zolfo e gr. 100 di acenaftene, riscaldando fino a 290° circa. Il prodotto, che contiene anche grande quantità di dinaftiltiofene, viene estratto più volte con alcool e benzolo e cristallizzato dal nitrobenzolo o dall'anilina.

Operando così non siamo mai riusciti ad avere più di 2 grammi di decaciclene puro per ogni 100 grammi di acenaftene impiegato, senza contare le lunghissime operazioni di estrazione. Risultati un po' migliori, ma non uniformi, si ottennero adoperando soltanto 25 grammi di acenaftene per volta, e zolfo in proporzione.

Per fortuna una semplicissima modificazione ci condusse a buoni risultati; basta operare in tubi chiusi. Dopo alcuni tentativi si vide che il miglior procedimento consiste nel riscaldare gr. 4 di zolfo e gr. 17 di acenaftene in tubo chiuso per due ore a 200°; poi si sfatano i tubi dall'idrogeno solforato (cautamente, perchè se ne forma tanto che lo si vede liquefatto nell'interno del tubo) e si riscaldano di nuovo per circa un'ora a 250°. Dopo ciò il contenuto dei tubi si estrae per 4 o 5 volte con toluolo bollente per eliminare il poco acenaftene inalterato ed il dinaftiltiofene; finalmente si cristallizza dal nitrobenzolo, facendo uso di carbone animale; le filtrazioni vengono fatte a caldo, e per evitare inconvenienti è necessario far uso di un imbuto a doppia parete che contenga olio bollente. Con tale procedimento si ottengono circa 12 grammi di decaciclene purissimo per ogni 100 grammi di acenaftene.

In queste preparazioni fui coadiuvato dal laureando sig. Vito Foligno.

2. Preparammo così circa 50 grammi di decaciclene purissimo; si trattava ora di determinare con precisione il punto di fusione, che dagli altri autori si sapeva giacere verso i 400°; poi di fare, se la buona sorte lo permetteva, delle esperienze crioscopiche, impiegando il carbone come corpo sciolto. Anzitutto, per ottenere una temperatura così elevata e costante, costruiamo una piccola stufa elettrica costituita da un tubo di porcellana chiuso inferiormente, circondato dagli avvolgimenti metallici e da parecchi rivestimenti in amianto; con tale dispositivo si poteva salire fino a 600° facendo uso della corrente alternata stradale a 110 volts. Ci servimmo di

(1) Berichte 36, 962.

(2) Ibid., 1583.

un termometro in vetro di Boemia delle Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, che può andare fino a 575° , e dotato delle debite correzioni.

Il decaciclene veniva posto in una provetta di vetro infusibile; il bulbo del termometro non veniva immerso direttamente (per evitare rotture al congelamento della massa), ma col tramite di una guaina, che serviva anche a condurre nella provetta una corrente di anidride carbonica; fra il bulbo e la guaina si poneva una polvere metallica molto conduttrice. Si faceva fondere il decaciclene portando la temperatura a 425° circa, poi si faceva raffreddare lentamente seguendo l'andamento del termometro col tempo. Delle curve di raffreddamento ottenute, parecchie denotavano un sopraraffreddamento di circa mezzo grado e indicavano chiaramente il punto di fusione, che si può ritenere assai vicino a $389^{\circ} 5$. Per tentare la soluzione della grafite, ce ne provvedemmo di varie qualità: bavarese, in blocchi neri opachi e friabili; di Ceylan, in lamelle lucenti e untuosa al tatto; siberiana, dura e opaca; questi campioni ci furono mandati dalla casa C. A. F. Kahlbaum.

In una prima esperienza si impiegarono gr. 0,364 di grafite siberiana e 6 gr. di decaciclene, riscaldando per un'ora circa a 500° (analogamente a quanto fece Ostromysslensky). Facendo raffreddare, non si poté osservare la solita deviazione della curva indicante il punto di congelamento. Evidentemente il decaciclene si era scomposto, come potemmo accertare dopo, estraendo la massa con vari solventi; potemmo ancora recuperare la grafite intatta: il suo peso era cresciuto di gr. 0,017.

Pensammo di ripetere la fusione mantenendo più bassa la temperatura, per evitare alterazioni; riscaldammo per un'ora a 430° . In queste condizioni, con tutte e tre le qualità di grafite, ottenemmo delle curve indicanti il punto di congelamento del decaciclene puro; inoltre la grafite rimaneva completamente inalterata. D'altra parte qualsiasi corrosione si sarebbe resa manifesta specialmente con quella di Ceylan, ma non si poté mai osservare.

Abbiamo tentato poi di determinare la costante crioscopica del decaciclene, che poteva essere interessante per altre esperienze, ma non potemmo trovare sostanze adatte da sciogliervi.

In queste esperienze ebbi il valido aiuto del laureando sig. Umberto Dotta.

Chimica. — *Analisi termica delle miscele di cloruro rameoso con cloruri di elementi monovalenti.* Nota di C. SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.