

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica — *Sul calore di formazione di composti organici d'addizione. I. Picrati* ⁽¹⁾. Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Ai cosiddetti composti d'addizione inorganici, la cui formazione ha dato luogo in questi ultimi tempi ad interpretazioni più o meno fortunate ed eleganti (van't Hoff, Roozeboom, Werner, Abegg ed altri), si possono contrapporre i composti di addizione organici, alcuni dei quali sono perfettamente isolati e caratterizzati, mentre di altri si può segnalare l'esistenza solo per via indiretta, in causa della loro poca stabilità. I *picrati* sono tra i meglio conosciuti, e da gran tempo si trae profitto della loro formazione per caratterizzare taluni composti organici e per isolarli e purificarli. L'acido picrico forma composti d'addizione con sostanze organiche di natura assai diversa e, in certo senso, indipendentemente dal suo carattere acido. È noto infatti che l'acido picrico ed alcuni composti analoghi si combinano non solo con le basi organiche, ma anche con idrocarburi della serie aromatica e con fenoli, nei quali prevale, senza dubbio, il carattere acido. In realtà, però, si può intravedere una tipica differenza tra i picrati delle basi e quelli degli altri composti organici, per esempio degli idrocarburi, quando si voglia attenersi al comune concetto di valenza, perchè per i primi si può supporre una combinazione mediante le due valenze disponibili dell'azoto ammoniacale — come avviene per le ammoniache, che si combinano con gli acidi veri e propri — mentre per gli altri bisogna cercare la causa dell'unione nello sciogliersi di doppi legami del nucleo benzinico. Però la poca stabilità di tali composti si manifesta molto facilmente; si può infatti provare che essi, in generale, non sussistono in soluzione, perchè i solventi li dissociano assai profondamente, prima ancora che la diluizione raggiunga un valore molto elevato. Ciò risulta ben chiaramente dalle misure crioscopiche eseguite sui picrati d'addizione isolatamente da singoli autori, ed in particolare da quelle iniziate con sistema da G. Bruni fino al 1898 con alcuni suoi collaboratori ⁽²⁾ e di cui queste ricerche possono, in certo modo, considerarsi come la continuazione. Dal confronto istituito da G. Bruni tra picrati d'addizione e picrati di basi organiche risulta che non esiste, per quanto riguarda il comportamento crioscopico, un distacco netto: infatti, anche i picrati di basi deboli

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Bruni e Carpenè, *Sul comportamento crioscopico dei picrati*. Gazzetta chimica italiana, XXXVIII, II, 71; ved. anche Behrend, *Zeitschr. f. physik. Ch.*, XV, 183.

si comportano come se fossero completamente dissociati in soluzione diluita (es.: picrato di naftilamina); quelli di basi più energiche (chinoline, diidroindoli, alchilindoline) appaiono parzialmente dissociati e tanto meno, quanto più la soluzione è concentrata; e quelli di basi forti (con anelli completamente idrogenati) si mostrano scissi in piccolissima misura. Però il solo carattere di basicità non è sufficiente a spiegare il comportamento dei composti di addizione dell'acido picrico, poichè anche l'esistenza di certi doppi legami (tipo serie grassa) nelle molecole organiche può influire sulla formazione di tali composti. Sia fatta menzione dei composti aventi una catena allilica, o propenilica: mentre questi ultimi danno di solito un picrato facilmente isolabile, cristallizzato, i primi in generale non lo danno, almeno nelle condizioni studiate finora ⁽¹⁾. Da ciò appare che il legame propenilico avrebbe una maggiore facilità a scindersi che non quello allilico, e ciò in accordo con le altre proprietà note di questi due tipi di sostanze (Angeli, Balbiano, ecc.). Così ad es. si trova che non danno picrato separabile il metileugenolo, il safrolo, l'apiolo, l'apiolo d'aneto, mentre lo danno con sicurezza i loro isomeri a catena propenilica.

Analogamente all'acido picrico, altri derivati aromatici di carattere simile, come il trinitrobenzolo, il trinitrotoluene simmetrici, formano composti, oltre che con le amine aromatiche [Hepp, Nölting e Sommerhoff ⁽²⁾, Kremann ⁽³⁾ ed altri], anche con sostanze indifferenti, come per es. i composti a catena propenilica, sopra ricordati ⁽⁴⁾.

Ma la possibilità della formazione di composti di addizione tra queste sostanze non è solo accertata dal fatto che il prodotto di combinazione si possa isolare — ciò che dipende da condizioni speciali di concentrazione, di temperatura, ecc. —, cosicchè il mancato isolamento non è criterio sufficiente a stabilire che in determinate condizioni il composto non sia capace di esistenza. Si è potuto infatti stabilire che il fenomeno della formazione di tali composti è molto più generale di quanto si fosse sospettato, ed a questa constatazione si pervenne mediante l'applicazione dell'analisi termica, determinando cioè gli equilibri in miscele binarie, con lo studio delle curve di solubilità. Ciò permette di riconoscere l'esistenza di tali composti, anche nel caso in cui essi non si possano praticamente isolare; ed è così che si è potuto stabilire la possibilità di combinazioni tra sostanze le più diverse, ad es. tra fenoli ed amine aromatiche, tra naftalina e dinitrobenzoli, o dinitrotolueni, tra biossibenzine ed aniline, ecc. ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ G. Bruni e E. Tornani, *Gazz. chim. ital.*, XXXIV, II, 474 (1904).

⁽²⁾ *Ber. d. d. ch. Ges.*, 39, 1906.

⁽³⁾ *Ber. d. d. ch. Ges.*, 39, 1022.

⁽⁴⁾ Bruni e Tornani, *Gazz. chim. ital.*, XXXV, II, 304 (1905).

⁽⁵⁾ Vedi le estese Memorie di Kremann e collaboratori, sull'argomento: *Sitzungsber. der Wiener Akademie (Mathem. naturwiss. Kl.* CXIII, II; CXIV, II; CXVI, II; CXVII, II.

Ciò che ancora non si è incominciato su larga scala per questo tipo di combinazioni è lo studio della *tonalità termica* della reazione che conduce alla formazione del composto. Lo studio accurato di questo soggetto presenta alcune difficoltà per gli errori inerenti ai metodi che sono a nostra disposizione, e per il fatto che non si può sempre disporre di quantità sufficienti di materiale, che permettano di limitare alcuni di questi errori. Un tale studio, diremo quantitativo, di queste combinazioni, si presenta interessante sotto molti aspetti, specialmente quando sia condotto con sistema ed i suoi risultati vengano messi in rapporto con quelli ottenuti finora per altre vie. È molto probabile che dal confronto degli effetti termici, che accompagnano queste reazioni, scaturisca qualche nuova relazione costitutiva, che rechi un po' di luce sulla loro natura.

Del lavoro ch'io ho eseguito in questo campo fino ad oggi, mi limito a riportare qui alcuni dati di esperienze, che si riferiscono alla reazione dell'acido picrico con la *naftalina*, con l'*isosafrolo*, l'*isoeugenolo* e l'*α-metil-indolo*, per dare un'idea dell'*ordine di grandezza* al quale corrispondono le tonalità termiche di queste combinazioni. Nella parte sperimentale è avuto a collaboratore il laureando in chimica sig. V. Gazzabin, il quale dedicò ogni sua cura alla purificazione delle sostanze ed alle determinazioni calorimetriche.

Parte sperimentale.

Abbiamo anzitutto eseguito alcune prove unendo nel calorimetro direttamente le due sostanze disciolte a parte nello stesso solvente. Per calorimetro ci servì un recipiente cilindrico di 500 cc. in ottone, che abbiamo platinato internamente e munito di un agitatore messo in azione da un motorino capace di impartirgli una velocità regolare e sufficiente a produrre una buona agitazione. Abbiamo preferito, in questa serie di esperienze, disciogliere uno dei due corpi (l'acido picrico) in una parte del solvente, nel calorimetro, e porre la soluzione dell'altro in una bolla di vetro soffiato sottilissima, immersa nella stessa soluzione picrica, lasciando riposare il tutto fino a temperatura pressochè costante. Si eseguisce poi la determinazione rompendo la bolla: la mescolanza dei due liquidi, sotto l'agitazione, è immediata. Come solventi abbiamo adoperato *alcool assoluto*, *benzolo*, *acetato etilico* ed *acetone* ed abbiamo constatato la quasi completa assenza di effetto termico. Questo era prevedibile, ammesso che i composti, che dovrebbero trarre origine, si trovano pressochè completamente dissociati in soluzione, come risulta dalle determinazioni crioscopiche.

Abbiamo poi determinato il calore di combinazione dei due componenti, facendoli arrivare *contemporaneamente allo stato puro*, e in quantità equimolecolari, in contatto col solvente e determinandone il calore di soluzione; poi veniva determinato il calore di soluzione di una corrispondente quantità

del composto già preparato a parte ed ottenuto, per quanto era possibile, allo stato puro e cristallizzato. Dalla differenza dei due calori di soluzione risulta il calore di combinazione *U del composto solido cristallino*, indipendentemente dal grado di dissociazione che il composto stesso può subire nel solvente, perchè nei due casi, essendo eguale la quantità di quest'ultimo, è eguale il grado di dissociazione raggiunto:

Acido picrico e naftalina.

- a) Ac. pier. gr. 5,9, Naft. gr. 3,3, corrisp. a 0,026 gr.-mol. circa, in 380 gr. di alcool assoluto. Equiv. del sistema = 250 circa.
Abbassamento trovato dopo la soluzione = 0°,666.
Calore di soluzione molec. = — 6484 cal.
- b) Picrato di naft. gr. 9,2, id. id.
Abbass. trov. = 0°,815.
Calore di soluzione molec. = — 7993 cal.

Calore di formazione del picrato di naftalina = 1450 cal.

- a) Ac. pier. gr. 5,9, Naft. gr. 3,3, corrisp. a 0,026 gr.-mol. circa, in 250 alcool assol. e 95 benzolo. Equiv. sist. = 233 circa.
Abbass. trov. = 0°,604.
Calore di soluzione molec. = — 5547 cal.
- b) Picrato di naft. gr. 9,2, id. id.
Abbass. trov. = 0°,717.
Calore di soluz. molec. = — 6401 cal.

Calore di formazione del picrato di naftalina = 954 cal. (1).

Acido picrico ed isosafrolo (2).

- a) Ac. pier. gr. 4,32, Isosafro. gr. 3,06, corrisp. a 0,019 gr.-mol. circa, in 380 gr. di alcool assol. Equival. del sistema = 250 circa.
Abbassam. trovato dopo la soluzione = 0°,202.
Calore di soluzione mol. = — 2658 cal.

(1) Recentissimamente J. N. Brønsted nei suoi studi sull'affinità chimica ha applicato il metodo calorimetrico al picrato di naftalina. Dopo aver tentato l'applicazione del calcolo termodinamico allo studio dell'affinità nel processo: acido picrico crist. + naftalina crist. \rightarrow picrato crist., ricorrendo al principio dell'addizionabilità delle f. e. m. ed ai dati di solubilità, determinò direttamente la tonalità termica della reazione in due modi: 1) con la misura del calore di soluzione del composto e della miscela dei componenti, in alcool addizionato di benzolo; 2) con la misura del calore svoltosi aggiungendo ad una soluzione satura alcoolica del picrato una certa quantità di miscela dei componenti. Calcolò quindi come calore mol. di formazione, un valore medio di 880 calorie. [Zeitsch. f. physik. Chem. 78, p. 284, (1912)].

(2) L'isosafrolo adoperato, proveniente dalla ditta Schimmel di Miltitz, fu rettificato

- b) Picrato di isosafr. gr. 7,37, id. id.
Abbass. trov. = 0°,585.
Calore di soluzione mol. = - 7649 cal.

Calore di formazione del picrato di isosafrolo = 4990 cal. (a 18°).

- a) Ac. picr. gr. 6,50, Isosafr. gr. 4,58, corrisp. a 0,0284 gr.-mol. circa, in 380 gr. di alcool ass. Equiv. del sistema = 251 circa.
Abbass. trov. = 0°,371.
Calore di soluz. mol. = - 3305 cal.

- b) Picrato di isosafr. gr. 11,08, id. id.
Abbass. trov. = 0°,914.
Calore di soluz. mol. = - 8078 cal.

Calore di formazione del picrato di isosafrolo = 4773 cal. (a 18°).

- a) Ac. picr. gr. 8,69, Isosafr. gr. 6,11, corrisp. a 0,038 gr.-mol. circa, in 380 di alcool assoluto. Equival. del sistema = 254 circa.
Abbass. trov. = 0°,48.
Calore di soluzione molec. = - 3222 cal.

- b) Picrato di isosafr. gr. 14,80, id. id.
Abbass. trov. = 1°,088.
Calore di soluz. mol. = - 7267 cal.

Calore di formazione del picrato di isosafrolo = 4045 cal. (a 20°).

- a) Come il preced. in alcool di 95 %:
Abbass. trov. = 0°,527.
Calore di soluzione mol. = - 3474 cal.

- b) Id. id.
Abbass. trov. = 1°,221.
Calore di soluz. mol. = - 8044 cal.

Calore di formazione del picrato di isosafrolo = 4566 cal. (a 20°).

- a) Ac. picr. gr. 4,32, Isosafr. gr. 3,06, corrisp. a 0,019 gr.-mol. circa, in 434 gr. di benzolo. Equivalente del sistema = 196 circa.

e venne raccolta la porzione che passa presso 253°, nei limiti di 1°. Questo prodotto però contiene, come fu dimostrato recentemente da Höring e Baum (Ber. 42, 3076, an. 1909) i due isomeri di tipo *cis* e *trans*, in relazione al doppio legame etilenico esistente nella molecola. I due Autori trovarono infatti nell'isosafrolo ordinario una piccola quantità di un isomero (α) che bolle un po' più basso ed è minore densità. Per la separazione di questi due isomeri, la cui esistenza fu già preveduta da Eykmann nel 1889 (Ber. 22, 2746), serve la distillazione frazionata seguita dalla preparazione dei picrati, secondo Bruni e Tornani, essendo meno stabile il picrato del composto α .

Abbass. trov. = 0°,378.

Calore di soluz. mol. = — 3903 cal.

b) Picrato di isosafrol. gr. 7,38, id. id.

Abbass. trov. = 0°,744.

Calore di soluzione mol. = — 7675 cal.

Calore di formazione del picrato di isosafrolo = 3773 cal. (a 16°).

E se vogliamo fare una media, si trova per il calore di formazione del picrato di isosafrolo il valore, piuttosto rilevante, di 4430 cal. circa.

Acido picrico ed Eugenolo.

Sia dall'eugenolo grezzo (Merk. Kahlbaum), sia da quello rettificato nei limiti di 1°, siamo riusciti a preparare il picrato, non ostante che il composto appartenga alla serie allilica. Ottenemmo un picrato sufficientemente puro sia cristallizzandolo da soluzione alcolica, sia fondendo l'acido picrico nell'eugenolo. Esso fondeva a 64° ca. Dopo averlo sottoposto a forte compressione tra carta bibula, fu fatta anche una determinazione di azoto: gr. 0,500 di sostanza diedero cc. 50,3 di azoto a 23°,5, corrispondenti a 11,145 % (teorico 10,69). Ed ora ecco il risultato delle determinazioni calorimetriche:

a) Ac. picr. gr. 8,6, Eugenolo gr. 6,2, corrisp. a 0,038 gr.-mol. circa, in 380 gr. di alcool di 95 %. Equiv. del sistema = 250 circa.

Abbass. trovato = 0°,164.

Calore di soluzione mol. = — 1082 cal.

b) Picrato di Eugenolo gr. 14,8 id. id.

Abbass. trov. = 1°,100.

Calore di soluz. mol. = — 7223 cal.

Calore di formazione del picrato di eugenolo = 5940 cal. (a 23°).

Acido picrico ed Isoeugenolo.

Non abbiamo ancora ottenuto un picrato di isoeugenolo sufficientemente individualizzato, nè dall'isoeugenolo preparato da noi dall'eugenolo, nè da quello commerciale (Kahlbaum) rettificato. Ciò può dipendere dalla presenza in essi di prodotti di condensazione (polimerizzazione). Il prodotto ottenuto per fusione di acido picrico in isoeugenolo, si rapprende in una massa cristallina bruna, in piccola parte pastosa. Eseguite le determinazioni come per i precedenti, si sarebbe avuto un calore di formazione di sole 1600 cal. (a 23°).

Acido picrico ed α -metilindolo (1).

Il picrato fu preparato da soluzione alcolica e per fusione; l' α -metilindolo proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum.

(1) Bruni e Carpenè, loc. cit.

- a) Ac. picr. gr. 8,69, α -metilindolo gr. 4,97, corrisp. a 0,038 gr.-mol. circa, in 380 gr. di alcool di 95 %. Equival. del sistema = 252 circa.
Abbass. trovato = 0°,665.
Calore di soluz. mol. = — 4410.
- b) Picrato di α -metilindolo gr. 13,66, id. id.
Abbass. trovato = 0°,979.
Calore di soluzione mol. = — 6492.
Calore di formazione del picrato α -metilindolo = 2082 cal. (a 25°,3).

Geologia. — *Il Gothlandiano in Sardegna.* Nota dell'ingegnere MICHELE TARICCO, presentata dal Socio C. F. PARONA.

Il Gothlandiano in Sardegna fu trovato dal Lamarmora con certezza in due punti lontani tra loro, e cioè a Goni, dove esso è rappresentato da scisti neri ardesiaci a *Monograptus*, e a Xea ⁽¹⁾ Sant'Antonio presso Fluminimaggiore, rappresentato da calcari ad *Orthoceras*, a *Monograptus* ed a *Cardiola interrupta* Sow., fauna questa che, illustrata dapprima dal Meneghini, è stata ripresa in istudio dal prof. Canavari, che con magica arte è riuscito ad isolare un materiale paleontologico della più alta importanza.

Lo scrivente ha già dimostrato ⁽²⁾ l'esistenza del Gothlandiano in parecchi altri punti della Sardegna centrale (Gadoni in due punti, Ballao in due punti, Armungia in un punto) ove esso è rappresentato da scisti neri ardesiaci a *Monograptus* e da calcari scistosi con *Orthoceras* e crinoidi mal conservati; i calcari sono intercalati agli scisti neri o sovrapposti ad essi; per i calcari sovrapposti è opportuno di lasciare una riserva sul riferimento cronologico, consigliata dal fatto che una parte di essi nel Gerrei contiene una fauna a *Clymeniae* e *Gonialites* scoperta dal prof. Lovisato ⁽³⁾, la quale fa ritenere tali calcari del Devonico.

Uno dei fossili meno obliterati che raccolti nella località più importante (Corona Mizziu, 514 m., poco ad est delle case della Miniera Su Suergiu) è parso al prof. Parona, con grande probabilità, una *Clymenia undulata* Mstr., ciò che avvalora il riferimento al Devonico.

Scopo della presente è di rendere nota l'esistenza, in quattro nuove località dell'Iglesiente-Arborese, di tracce sicure di gothlandiano e, in una località fossilifera della Sardegna orientale media, di probabile gothlandiano.

⁽¹⁾ Xea (pronunciare Jéa, j francese) è nome comune che significa località pianeggiante o a leggero declivio ai piedi di rilievi montuosi a pendio più ripido.

⁽²⁾ Osservazioni geologico-minerarie sui dintorni di Gadoni e sul Gerrei. Boll. Soc. Geol., 1911.

⁽³⁾ Sul devoniano nel Gerrei. Rend. Accad. Lincei, vol. III, 1894, pag. 132.