

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 3 maggio 1914.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *La trinitrobenzina asimmetrica 1. 2. 4.* Nota del Socio G. KOERNER e del dott. A. CONTARDI.

I tentativi fatti da Paolo Hepp ⁽¹⁾, per preparare la trinitrobenzina 1. 2. 4 non condussero a un prodotto ben definito e puro, ma il lavoro dimostrò fuori di ogni dubbio che nella nitratura della paradinitrobenzina si formava anche questo trinitroderivato.

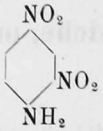
Nel 1890 il Lobry de Bruyn ⁽²⁾ riprese lo studio di questo trinitrobenzolo e modificò il processo di nitratura, sia rispetto ai rapporti tra la binitrobenzina e la miscela nitrante, sia nella composizione della miscela nitrante stessa, sia ancora nella durata della reazione, e mutò infine totalmente il sistema di separazione dei prodotti risultanti dalla reazione. Mentre, infatti, l'Hepp aveva sempre cercato di separare la miscela della trinitrobenzina asimmetrica dalla paradinitrobenzina basandosi sulla diversa solubilità delle due sostanze nei vari solventi, il Lobry de Bruyn impiegò come mezzo di separazione la diversa volatilità delle due sostanze stesse. E così egli separò dalla miscela per sublimazione quasi tutta la paradinitrobenzina inalterata, e purificò il residuo mediante trattamento con acido nitrico e successiva cristallizzazione dall'etere o dall'alcool metilico. Egli descrisse la trinitrobenzina dissimmetrica come una sostanza ben cristallizzata, di color giallo chiaro, fusibile a 57°5. Però nelle determinazioni della solubilità della so-

⁽¹⁾ Ann. d. Chem., 215, pag. 361.

⁽²⁾ Recueil d. Trav., 9, pag. 186.

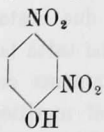
stanza stessa nei vari solventi si accorse che quantunque rispondesse assai bene ai dati analitici, pure essa doveva contenere almeno il quattro per cento di paradinitrobenzina, che non riuscì a separare.

Noi abbiamo ripreso lo studio di questo trinitroderivato cambiando totalmente e il materiale di partenza e il processo di preparazione.

Nella dinitroanilina ordinaria  fondente a 180° abbiamo sostituito

il gruppo amidico con un gruppo nitrico passando attraverso al nitrato del diazocomposto e seguendo il processo da noi già in altra Nota descritto (¹).

Si trattarono gr. 54 di dinitroanilina ordinaria con lo stesso peso di acido nitrico della densità = 1,48; e a 0° la miscela venne fatta attraversare da una corrente di vapori nitrosi fino a completa saturazione, agitando continuamente la massa in modo che il nitrato del diazocomposto, che si andava formando, non dovesse agglomerarsi in un blocco compatto in modo da rendere difficile e pericoloso in seguito il maneggio della sostanza, data la sua grande potenza esplosiva. Scacciati con una corrente d'aria i vapori nitrosi in eccesso, diluito con pochissima acqua a 0° la miscela, raccolto il precipitato su rete di platino e aspirato, il nitrato del diazocomposto venne disciolto in mezzo litro d'acqua fredda, indi a 0° trattato con una soluzione formata da gr. 250 di solfato di rame cristallizzato, gr. 69 di nitrito sodico, disciolti in gr. 1500 di acqua. Lasciato a sè il tutto per qualche ora veniva in seguito riscaldato a b. m. Sul fondo del recipiente si raccoglie un olio bruno che per raffreddamento solidifica. Estratto questo con cloroformio e ripetutamente lavata la soluzione cloroformica con acqua, per evaporazione del solvente si ottennero gr. 45 di un olio bruno che dopo breve riposo si riprendeva in una massa cristallina. La purificazione venne in seguito eseguita riscaldando il prodotto per parecchie ore con acido nitrico della densità 1,4; evaporata la massima parte dell'acido, la sostanza risultante venne ripetutamente trattata a b. m. con acqua per togliere l'acido picrico formatosi per il precedente trattamento. Nella reazione di sostituzione del gruppo amidico con quello nitrico una parte piccola del diazocomposto dà luogo alla forma-

zione del dinitrofenolo  che viene trattenuto facilmente dalla trinitro-

benzina, ed in seguito per trattamento con l'acido nitrico si trasforma in acido picrico. La trinitrobenzina, così purificata, veniva nuovamente cristallizzata dall'acido nitrico diluito, indi lavate ed essiccate le laminette lucenti

(¹) Rendiconti, R. Acc. Lincei. vol. XIII, Serie 5^a, 1° sem., pag. 281.

e incolore ottenute dall'acido nitrico, venivano nuovamente cristallizzate da etere. La parte ancor bruna rimasta indisciolta nell'acido nitrico diluito che non si poteva imbiancare per un nuovo trattamento con acido nitrico $d = 1,4$, venne estratta con cloroformio, filtrata dalla resina rimasta insolubile e decorata con nero animale.

Per lenta evaporazione dell'etere la trinitro-benzina 1, 2, 4 si ottiene cristallizzata in sottili lamine quasi incolore, molto solubili nell'etere, fondenti a 61° (termometro n. 21 474 normale).

La determinazione d'azoto ha dato:

Sostanza impiegata gr. 0,2112.

Azoto cc. 36,2 a $t = 24^\circ$ $H = 758$.

Azoto trovato % 19,69.

Azoto calcolato per $C_6 H_3 (NO_2)_3$ % 19,7.

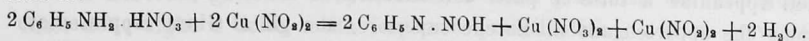
La trinitrobenzina riscaldata in tubo chiuso a 140° con ammoniaca alcoolica si trasforma quantitativamente nella dinitroanilina dalla quale si era partiti.

Sono in corso esperienze per ottenere la trinitrobenzina 1, 2, 3 sinora sconosciuta, e speriamo di poter presto riferire in proposito.

Correzione alla Nota: *Benzine nitro-sostituite ottenute dai corrispondenti amino-derivati.*

(Rendiconti, vol. XXIII, serie 5^a, fasc. 5^o).

La prima equazione a pag. 283, riga 7, è stampata in modo incompleto e va corretta in:



Geologia. — *Su una Nota di Steinmann intorno alle rocce di Prato in Toscana.* Nota del Socio CARLO DE STEFANI.

Lo Steinmann ha recentemente pubblicato una breve Nota sopra i calcari e i Diaspri o Radiolariti concomitanti delle rocce serpentinosi dei dintorni di Prato in Toscana, e precisamente di Figline in Val di Ripa (¹), e dà pure uno spaccato geologico della regione. Egli deduce che i Diaspri, insieme con le Serpentine formanti una zona periferica, esterna, alla collina, appartengono al Malm medio; i calcari ed i galestri più interni e concordanti con le rocce precedenti, appartengono al Titonico, cioè al Giura più alto, ovvero al Neocomiano, fondato sur una foraminifera, la *Calpionella alpina* Lorenz, che egli vi ha ritrovato, la pietra forte al Cenomaniano; il macigno al Turoniano, Senoniano e incertamente al Terziario inferiore.

(¹) G. Steinmann, *Ueber Tiefenabsätze des Oberjura im Apennin.* (Geologische Rundschau, Bd. IV, Heft 7; 13 novembre 1913).