

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

cioè la (6). Si ha quindi, in quanto precede, una nuova dimostrazione di questa fondamentale relazione della teoria del calore raggiate in condizione di equilibrio termodinamico.

Torniamo al caso generale e ricordiamo, dal § 1, che è ragionevole ammettere che  $\epsilon, \alpha, K$ , sotto qualunque regime, dipendano soltanto dalla temperatura e seguitino, per conseguenza, a verificare la (6).

La (22) si riduce, così, alla forma definitiva

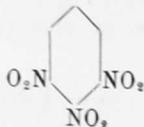
$$(I) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = - \operatorname{div} F,$$

già annunciata nella Nota precedente. Converrà ricercarne ed illustrarne taluna conseguenza suscettibile di controllo sperimentale.

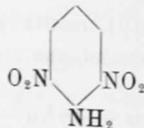
Chimica. — *La trinitrobenzina vicinale 1. 2. 3; un nuovo trinitrotoluene e prodotti dinitroalogeno-sostituiti corrispondenti.*  
Nota del Socio G. KOERNER e del dott. A. CONTARDI.

1. *Trinitrobenzina 1. 2. 3.*

Delle tre trinitrobenzine, previste dalla teoria, due sole sono finora conosciute, e cioè la simmetrica 1. 3. 5 e la asimmetrica 1. 2. 4, da noi per la prima volta allo stato puro descritta. Mancava ancor la vicinale 1. 2. 3



e tutti i tentativi fatti per ottenere tale sostanza, sia per nitratura diretta della meta- o della orto-dinitrobenzina, sia per via indiretta, non condussero alla sostanza cercata. Noi abbiamo invece facilmente raggiunto il desiderato scopo, sostituendo con un gruppo nitrosilico quello amidico della  $\beta$ -dinitroanilina



fusibile a  $137^{\circ}.8$ , già da tempo conosciuta <sup>(1)</sup>.

Si sospesero gr. 18 di questa dinitroanilina, finamente polverizzata, in gr. 45 di acido nitrico della densità 1.38, e si saturò la miscela, raffred-

<sup>(1)</sup> Körner, Gazz. chim. it., vol. IV, pag. 324 (1874).

data a 0° con vapori nitrosi, mantenendo continuamente in agitazione la massa. Mediante una corrente d'aria, si esportarono i vapori nitrosi in eccesso, ottenendo così un precipitato cristallino contenente la maggior parte del nitrato del diazo-composto formatosi. Vi si aggiunse una quantità di ghiaccio finamente polverizzato, uguale al volume dell'acido nitrico impiegato, e si raccolse il precipitato, sopra una rete di platino, e lo si lavò con poca acqua a 0°. Questo nitrato è, come gli altri da noi descritti in altre Note (1), estremamente esplosivo. Si sciolsero a parte 90 gr. di solfato di rame cristallizzato in un litro di acqua; e alla soluzione raffreddata si aggiunsero gr. 30 di nitrito sodico. Il nitrato del diazo-composto, sospeso in un litro di acqua ghiacciata, venne versato sopra cinque chilogr. circa di ghiaccio pestato; indi rapidamente si trattò colla miscela di solfato di rame e nitrito sodico. Si separa così dal liquido una massa cristallina, quasi bianca; e contemporaneamente si svolge azoto. Dopo 12 ore, il prodotto cristallino separatosi venne raccolto e lavato con acqua. La purificazione di questo prodotto si eseguisce meglio sciogliendolo in etere, che lascia una piccola quantità di sostanza catramosa indisciolta, evaporando l'etere, riprendendo il residuo con acido nitrico di 1.38 di densità, e riscaldando questa miscela a bagno maria sino a che cessa completamente la formazione di vapori rutilanti. Dalla soluzione nitrica, ora poco colorata, cristallizza col raffreddamento la nuova trinitrobenzina in sottili lamine bianche dotate di uno splendore di raso. Raccolta, lavata con acqua ed essiccata, la sostanza si ricristallizza da alcool puro bollente, nel quale si scioglie nel rapporto di 1 a 10.

Per lento raffreddamento si ottengono grandi lamine bianche, assai caratteristiche, costituite dall'unione di tanti aghi e prismi piatti. Per lenta evaporazione della soluzione alcoolica si può avere la trinitrobenzina nuova in grossi prismi leggerissimamente verdognoli, dei quali è in corso lo studio cristallografico. La sostanza fonde a 127°, 5 (termom. normale).

Sottoposti alla determinazione dell'azoto gr. 0.257 di sostanza, si ebbe:

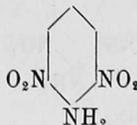
Azoto cc. 44 a  $t = 15^\circ$  e sotto  $H = 750^{\text{mm}}$ ;

per cui

Azoto trovato in % = 19.4

Azoto richiesto da  $C_6H_3(NO_2)_3 = 19.7$

L'ammoniaca alcoolica reagisce già a freddo sopra la trinitrobenzina vicinale con la stessa, se non con maggiore facilità con la quale reagisce anche a temperatura ordinaria sopra la trinitrobenzina asimmetrica, e dà luogo senz'altro alla formazione della binitroanilina

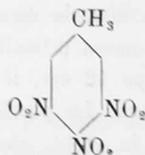


(1) Rendic. Acc. Lincei, vol. XXIII, serie V, 1° sem., pag. 231 e pag. 633.

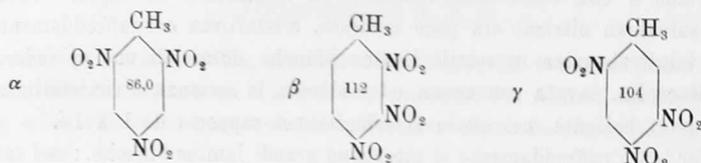
dalla quale si era partiti. La soda e la potassa generano i corrispondenti ortodinitrofenati.

La trinitrobenzina descritta si può ottenere in un modo ancor più semplice, versando il nitrato del diazocomposto, ottenuto nel modo sopra descritto, senza separarlo dall'eccesso dell'acido nitrico, sopra una soluzione acquosa gr. 120 di nitrito sodico, aggiunta a 5 chilogr. di ghiaccio pestato. Il prodotto greggio risultante è meno bianco di quello che si separa dalla miscela ramico-sodica. La resa in prodotto puro, tuttavia, è uguale in ambo i casi e consiste in gr. 16 per ogni 18 di anilina impiegata.

2. *Trinitrotoluene.*

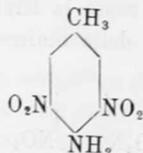


I trinitrotolueni fino ad ora conosciuti sono tre dei sei isomeri che la teoria prevede, e corrispondono alle formule seguenti:



come è stato dimostrato con ogni sicurezza in un recente accuratissimo lavoro di W. Will (<sup>1</sup>). Altri trinitrotoluoli, oltre questi, non hanno potuto essere trovati, non ostante le più minuziose indagini nei prodotti accessori della fabbricazione industriale del trinitrotoluene, nè è stato possibile, in estesissime serie di esperienze dirette, eseguite nelle più svariate condizioni di temperatura, di concentrazione e composizione delle miscele nitranti, nè col l'intervento di catalizzatori come jodio, platino, cloruro di vanadio, rutenio, ecc., di prepararne uno diverso da quelli sopra esposti (<sup>2</sup>).

Noi abbiamo ora preparato un quarto trinitrotoluene, servendoci dello stesso metodo che ci condusse alla terza trinitrobenzina, sostituendo cioè nella, dinitrotoluidina, fusibile a 168°



con un nitrosile il gruppo amidico.

(<sup>1</sup>) Will, *Berichte deutsch. chem. Ges.* 47, pag. 704 (1914).

(<sup>2</sup>) Will, *loc. cit.*, pag. 707.

Si sospesero gr. 20 di dinitrotoluidina, finamente polverizzata, in gr. 50 di acido nitrico della densità 1.38; indi si operò, per la diazotazione, nello stesso modo e con le stesse cure descritte per la preparazione della trinitrobenzina.

Il trinitrotoluene greggio separatosi venne estratto con l'etere; e in seguito l'estratto eterico, tirato a secco, venne trattato a bagno maria con sei volte il suo peso di acido nitrico della densità 1.38, finchè cessa lo svolgimento di vapori rutilanti. Per raffreddamento della soluzione nitrica, si separa il trinitrotoluene in cristalli laminari incolori.

Raccolto il prodotto, lavato con acqua, venne ricristallizzato da alcool nel quale si scioglie all'ebollizione nelle proporzioni di 1 a 10. Per raffreddamento della soluzione alcoolica, si separano cristalli prismatici, piatti, opachi, costituiti dall'unione di grossi aghi. Per lenta evaporazione della soluzione satura, si può ottenere anche in prismi o tavole trasparenti giallo-verdognoli; l'alcool di 95 % scioglie a 15° 1 parte per 100. Il trinitrotoluene puro fonde a 137°.5. La resa è di circa il 60 % del calcolato teorico. Sottoposto alla determinazione di azoto si ebbe, da gr. 0.2497 di sostanza:

Azoto cc. 40.2;  $t = 15^\circ$ ; H 746<sup>mm</sup>.

Azoto trovato: % 18.4.

Azoto calcolato per  $C_7H_5(NO_2)_3$ : % 18.50.

La sostituzione del gruppo nitrosilico all'aminogruppo nella dinitrotoluidina si può raggiungere ancor più facilmente versando la sospensione nitrica del nitrato del diazocomposto, dopo scacciati i vapori nitrosi, sopra una soluzione di nitrato sodico aggiunta di molto ghiaccio pesto. Anche in questo caso la resa in prodotto puro è del 60 %.

Il trinitrotoluene reagisce immediatamente con gli alcali. Con ammoniaca alcoolica a freddo elimina un gruppo nitrosilico che si sostituisce con quello aminico, rigenerandosi immediatamente la dinitrotoluidina dalla quale si era partiti. I tentativi fatti per ossidare il trinitrotoluene con bicromato di potassio e acido solforico diluito non condussero allo scopo desiderato.

Si raggiunse invece facilmente l'ossidazione seguendo il metodo usato, in caso analogo, anche dal dott. Giua, trattando cioè il trinitrotoluene, sospeso nell'acido solforico concentrato, con acido cromico.

Si aggiunsero a gr. 550 di acido solforico, della densità 1.8 scaldato alla temperatura di 60°, gr. 10 di trinitrotoluene; indi, mantenendo costante il riscaldamento, a poco a poco furono introdotti gr. 14 di acido cromico; agitando di tanto in tanto e mantenendo il tutto a 60° per sedici ore. Si versò la soluzione solforica sopra poco ghiaccio pestato in modo che la temperatura non si elevasse al di sopra dei 10°. Si raccolse il precipitato cristallino formatosi (da 10 gr. si ebbero gr. 9 di prodotto); lavato con poca acqua ed essiccato, venne disciolto in etere anidro bollente. Dalla soluzione eterica

si separano aghi bianchi opachi, fusibili a 168° con scomposizione. Per lenta evaporazione, dallo stesso solvente si ottengono grossi prismi a base di rombi, giallo-verdastri, trasparenti, che all'aria perdono l'etere di cristallizzazione. Sottoposto all'analisi di azoto, il prodotto essiccato a 100° diede:

Sostanza gr. 0,156:

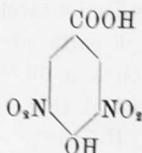
Azoto cc. 8,4 a  $t = 12^\circ$ ;  $H = 748^{\text{mm}}$ ;

Azoto trovato: % 16,2;

Azoto calcolato per  $C_7 H_5 (NO_2)_3 O_2$ ; % 16,3.

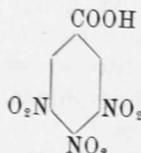
I cristalli avuti dall'etere contenevano una molecola di etere di cristallizzazione.

Bollito l'acido con acqua, immediatamente si scompone svolgendo acido nitroso e trasformandosi nell'acido dinitroparaossibenzoico, già noto e fondente a 236°, al quale spetta la formula



L'ammoniaca in eccesso trasforma l'acido nel sale ammonico dell'acido crisanisico. L'alcool metilico assoluto a 110° scompone questo nuovo acido dando acido dinitroanisico. La facilità con la quale il nitrogruppo in posizione para- rispetto al carbossile può reagire con l'acqua, dà la ragione per cui non si poteva raggiungere l'ossidazione del trinitrotoluene in soluzione solforica diluita.

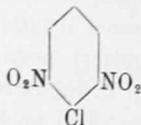
Stiamo tentando di ottenere i sali e gli eteri di questo nuovo acido trinitrobenzoico



e di trovare possibilmente le condizioni per eliminare dal medesimo il gruppo  $CO_2$  per ottenere anche, così, la trinitrobenzina 1. 2. 3.

### 3. Benzina e tolueni dinitroalogenosostituiti.

#### Clorodinitrobenzolo 1. 2. 6



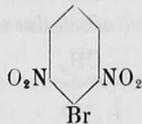
Il nitrato del diazocomposto ottenuto nel modo sopra descritto dalla ortodinitroanilina, sospeso nell'acqua e versato sopra cloruro rameoso, ag-

giunto di grande quantità di ghiaccio pestato, dà, dopo svolgimento di azoto, la diinitroclorobenzina corrispondente. Il cloruro rameoso venne preparato trattando a caldo sino a decolorazione, gr. 25 di acqua con gr. 12 di cloruro di sodio, gr. 100 di acido cloridrico concentrato e tornitura di rame in eccesso (gr. 20). Raccolto il precipitato su filtro, lavato, si distillò in corrente di vapor acqueo. Cristallizzata la sostanza dall'alcool, si ottennero aghi o prismi giallo-chiari che fondono, anche dopo ripetute cristallizzazioni, costantemente a 88°. La sostanza ottenuta è, nelle proprietà fisiche e chimiche, uguale a quella descritta da Borsche e Rantscheff (1).

È da notarsi il fatto che allo stesso prodotto si arriva anche, e con miglior rendimento, se si opera come precedentemente abbiamo descritto, ma si sostituisce al cloruro rameoso il *cloruro ramico*.

In tal caso si può aggiungere direttamente il prodotto della diazotazione senza separarlo dall'eccesso di acido nitrico, purchè si impieghi una quantità di cloruro ramico calcolata in eccesso.

*Bromodinitrobenzolo 1. 2. 3*



Si ottenne analogamente al precedente, sostituendo il bromuro rameoso al cloruro. Il prodotto risultante dalla reazione, distillato col vapore acqueo e cristallizzato dall'alcool, si presenta in grossi prismi lunghi, splendenti, gialli, solubili in questo solvente nelle proporzioni di 1 a 5 a caldo. Fonde a 107°. La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,1002:

Azoto cc. 9,8 a  $t = 10$ ;  $H = 750^{mm}$ ;

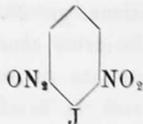
Azoto trovato % = 11,4;

Azoto calcolato per  $C_6 H_3 Br (NO_2)_2 = 11,33$ .

Scaldato con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso a 150°, dà luogo alla formazione della dinitroanilina dalla quale si era partiti. Anche questa sostanza, come la precedente, è dotata di un potere estremamente irritante sopra la pelle. Se si scompone il nitrato del diazocomposto sopra *bromuro ramico*, si ottiene la stessa sostanza, con rendimento *assai migliore*. Col primo sistema, da gr. 18 di dinitroanilina si ottennero gr. 9 di dinitrobromobenzina; col secondo metodo, da gr. 18 se ne ebbero gr. 22.

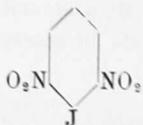
(1) Liebigs Annalen d. Chemie, vol. 379, pag. 152.

*Iododinitrobenzolo 1. 2. 6*

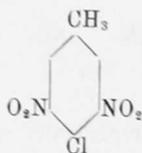


Scomponendo il nitrato del diazocomposto, ottenuto secondo le precedenti prescrizioni, sopra ioduro di potassio, si arriva alla dinitroiodobenzina.

Il prodotto gregio, distillato in corrente di vapor acqueo e cristallizzato dall'alcool, è identico alla sostanza <sup>(1)</sup> risultante nella quantità di 6 % nella nitratura della ortoiodonitrobenzina e riconosciuta, per la sua trasformabilità in  $\beta$ -dinitroanilina, come costituita secondo la formula



*Clorodinitrotoluene*



Questa sostanza venne preparata versando il nitrato del diazodinitrotoluene, preparato come quello descritto precedentemente, separato dall'eccesso di acido nitrico e sospeso in acqua sopra il cloruro rameoso aggiunto di molto ghiaccio.

Il precipitato raccolto, lavato, venne distillato in corrente di vapore. Ripetutamente cristallizzato dall'alcool, si presenta in aghi giallo-chiari fusibili a 114°.5. Per lenta evaporazione si ha in prismi rombici tozzi, gialli. La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,2007

Azoto cc. 22 a  $t = 12^\circ$ ,  $H = 756^{\text{mm}}$ ;

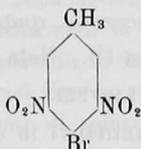
Azoto trovato % 13,0;

Azoto calcolato per  $C_7 H_5 (NO_2)_2 Cl$ , % 12,93.

Riscaldato con ammoniaca alcoolica, rigenera la dinitrotoluidina dalla quale si era partiti. Più facilmente e con miglior resa però si arriva allo stesso prodotto se al cloruro rameoso si sostituisce il *cloruro ramico*.

<sup>(1)</sup> Körner, l. c.

*Bromodinitrotoluene*



Si ottiene in modo analogo al precedente, sostituendo il bromuro rameoso al cloruro. Distillato il prodotto della reazione in corrente di vapor acqueo e cristallizzato ripetutamente dall'alcool, si ottiene in prismi gialli, fusibili a 118.4. La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,2152:

Azoto cc. 19,8 a  $t = 11^\circ$ ;  $H = 752^{\text{mm}}$ ;

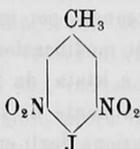
Azoto trovato % 10,72;

Azoto calcolato per  $C_7 H_5 (NO_2)_2 Br$ , % 10,8.

L'ammoniaca alcoolica a  $130^\circ$  reagisce sopra il prodotto, rigenerando la dinitrotoluidina.

Anche in questo caso, se si sostituisce il bromuro *ramico* a quello rameoso, si ottiene un rendimento migliore.

*Iododinitrotoluene*



Si prepara facendo reagire il nitrato del diazocomposto, ottenuto come nei casi precedenti, sopra lo ioduro di potassio. Distillato il prodotto con vapor d'acqua e cristallizzato dall'alcool, si ottiene in aghi giallo-limone, fusibili a  $158^\circ$ . La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,258;

Azoto cc. 17 a  $t = 10^\circ$ ;  $H = 754^{\text{mm}}$ ;

Azoto trovato % = 7,9;

Azoto calcolato per  $C_7 H_5 (NO_2)_2 I$ ; % = 7,8.

L'ammoniaca alcoolica agisce a  $130^\circ$  sul prodotto, rigenerando la dinitrotoluidina.

**Matematica.** — *Potenze, logaritmi e funzioni di composizione.*

Memoria del Socio V. VOLTERRA.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.