

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

mide. — Scagliette lucenti giallo-paglierine poco solubili nell'alcool, insolubili nell'acqua, fusibili verso i 260° con decomposizione.

Acido α -fenil- β -amino-chinolin- γ -carbonico. — Aghetti e tavolette prismatiche giallo-chiare poco solubili nell'acqua, quasi affatto nell'etere, abbastanza nell'alcool; fusibili a 226° con decomp. Si scioglie a freddo nei carbonati alcalini e ricristallizza per lieve acidificazione. Le soluzioni acide sono fortemente fluorescenti, il composto per decomposizione pirogenica dà la α -fenil- β -amino-chinolina fusibile a 116° (1).

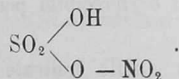
Acetil-derivato dell'acido α -fenil- β -amino-chinolin- γ carbonico. — Scagliette bianche lucenti fusibili a 257°-258°, poco solubili nell'alcool, pochissimo nell'acqua.

Acido α -fenil- β -ossi-chinolin- γ -carbonico. — Polvere microcristallina giallo-citrina fusibile a 206°-207°, discretamente solubile nell'alcool bollente, pochissimo nell'acqua. La sua soluzione alcoolica è fluorescente e si colora in rosso con cloruro ferrico. Il composto si scioglie a freddo nei carbonati alcalini e ne riprecipita per acidificazione. Per decomposizione pirogenica dà la α -fenil- β -ossi-chinolina (2).

Chimica. — *Sulla conducibilità delle miscele solfo-nitriche* (3).
Nota di LUIGI MAZZA e di ELISABETTA PICCINI, presentata dal Socio R. NASINI (4).

La « nitrazione » dei composti organici sia della serie alifatica che della serie aromatica si fa il più spesso per mezzo di una miscela di acido nitrico e solforico. Generalmente si ammette che l'influenza dell'acido solforico concentrato sull'acido nitrico sia soprattutto dovuta all'azione disidratante del primo. Ma alcuni fatti sperimentali fanno pensare ad una azione specifica dell'acido solforico, concomitante con la sua azione disidratante che può essere posta in relazione con la presenza ipotetica di un acido complesso.

Markownikoff (5) ammette nelle miscele solfo-nitriche l'esistenza di un acido nitro-solforico di formula:



(1) Cfr. Gazz. Chim. Ital., 53, 8, (1923).

(2) Gazz. Chim. Ital., 53, 9, (1923).

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica inorganica e Chimica-fisica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

(4) Presentata nella seduta del 4 novembre 1922.

(5) W. Markownikoff, Ber., 1899, 2, 32, 1444.

Però finora non è stato isolato nessun composto tra acido nitrico e solforico.

I soli studi chimico-fisici delle miscele solfo-nitriche sono quelli del Saposchnikoff⁽¹⁾. Questo autore ha studiato la conducibilità elettrica e in particolar modo la tensione di vapore e il peso specifico di queste miscele. Secondo Saposchnikoff le misure di conducibilità sono difficili ad interpretarsi.

Noi ci siamo voluti occupare di questo lato della questione, eseguendo con grande cura le misure di conducibilità elettrica. Gli acidi adoperati erano concentrati e puri. Le esperienze sono state condotte nel modo usuale partendo da 100 parti in volume di acido solforico e 0 di acido nitrico per arrivare gradualmente, a 100 di acido nitrico e 0 di acido solforico. Durante tutto il corso delle misure la cella elettrolitica stava immersa in un termostato ad acqua di grande capacità. La temperatura di esso per ciascuna serie di determinazioni, si è mantenuta costante. Abbiamo adoperato in tutte le misure una cella elettrolitica di forma ad U, munita di tappi di vetro smerigliati che assicuravano una perfetta chiusura; un tubo di vetro saldato sul gomito della cella permetteva l'introduzione e la sostituzione del liquido assicurando così agli elettrodi una posizione invariabile. In tal modo era impedito l'assorbimento di acqua da parte delle miscele solfo-nitriche, ed in pari tempo le dimensioni della cella rimanevano inalterate, e con esse, la costante nota sotto il nome di « capacità di resistenza ». Le dimensioni della cella erano tali che nel nostro caso le misure di resistenza hanno oscillato fra 200 e 1100 ohm. Tutte le misure sono state eseguite col metodo classico del Kohlrausch. In una prima determinazione abbiamo adoperato i seguenti acidi: acido solforico al 94,3 %; acido nitrico al 73,3 %.

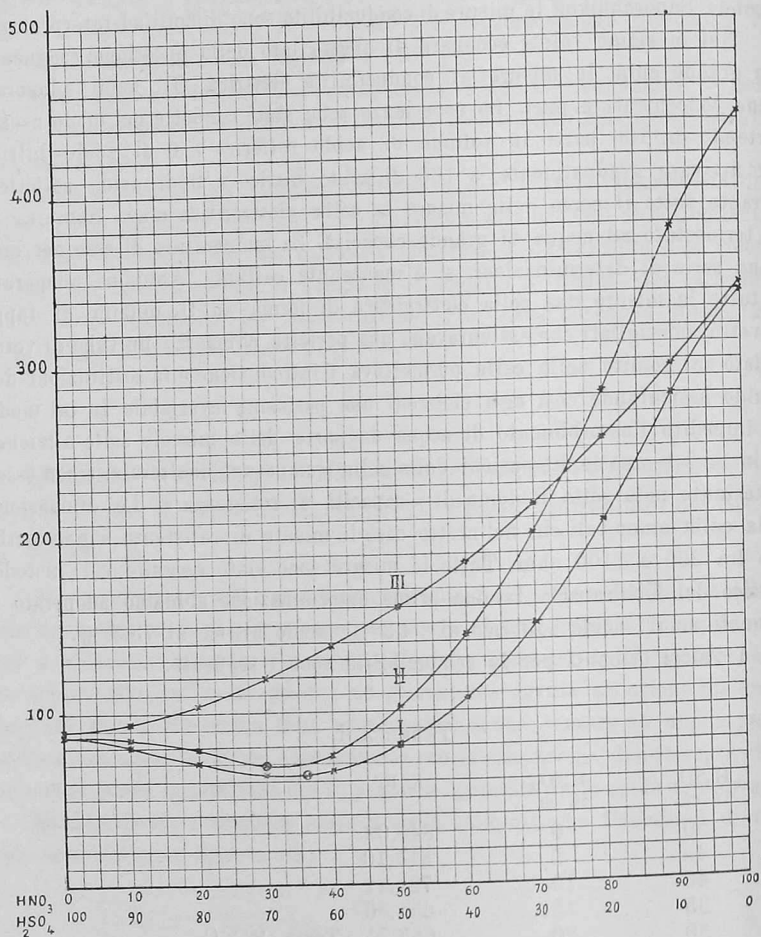
I valori ottenuti per la conducibilità sono i seguenti:

TABELLA I.

H ₂ SO ₄ in cc.	HNO ₃ in cc.	K 10 ⁴	
50	0	848,09	
45	5	811,10	
40	10	725,12	
35	15	651,50	
30	20	667,70	Temp. 9° 5 C.
25	25	807,48	H ₂ SO ₄ ; d=1,8424; 94,3 %
20	30	1069,5	HNO ₃ ; d=1,439; 73,3 %
15	35	1501,3	
10	40	2111,0	
5	45	2860,4	
0	50	3423,6	

(1) A. Saposchnikoff, Chem. Zentr., 1904, 1, 75, 1322; 1904, 2, 75, 396; 1904, 2, 75, 685; Z. physikal. Chem., 1904, XLIX, 697; 1905, LI, 609.

Abbiamo costruito una curva con tali valori, ponendo sull'asse delle ascisse le concentrazioni dei componenti delle diverse miscele, e sull'asse delle ordinate le conducibilità corrispondenti v. fig. (curva 1^a). Esaminando tale curva si vede che essa, in principio, a partire dall'acido solforico, va discen-



dendo per aggiunta di quantità crescenti di acido nitrico fino a raggiungere un minimo, dopo il quale la curva sale gradatamente. La posizione del minimo si trova in corrispondenza del 36 % in volume di acido nitrico, come abbiamo potuto esattamente constatare facendo una serie di misure molto vicine l'una all'altra, nel tratto compreso fra il 30 % e il 40 % di acido nitrico. Eseguendo il calcolo si trova che la posizione del minimo corrisponde a 0,35 mol. di HNO₃ e 0,65 mol. di H₂SO₄. L'interpretazione di tale curva si presentava in principio assai difficile, data la conducibilità

complessa delle soluzioni acquose di acido solforico e le piccole quantità di biossido di azoto che l'acido nitrico contiene sempre disciolte. Queste prime misure potrebbero far sorgere l'ipotesi della formazione di un acido complesso.

Inoltre la complessità della curva di conducibilità delle miscele solfonitriche deve essere messa in relazione con quella del sistema $H_2SO_4-H_2O$ che, come è noto, presenta tre massimi.

È evidente che se nel nostro caso il flesso della curva di conducibilità fosse stato veramente da attribuirsi alla formazione di un composto, variando la concentrazione dei due acidi, la curva avrebbe dovuto mostrare sempre un punto singolare in corrispondenza di 0,65 mol. di H_2SO_4 . È quello di cui abbiamo voluto accertarci con un'altra serie di misure, nelle quali abbiamo adoperato acido solforico della stessa concentrazione, e acido nitrico di una concentrazione minore di quella precedente.

I valori ottenuti sono i seguenti:

TABELLA II.

H_2SO_4 in cc.	HNO_3 in cc.	K 10^4	
50	0	847,04	
45	5	840,28	
40	10	797,54	
35	15	682,00	
30	20	730,00	Temp. 10° C.
25	25	1032,1	H_2SO_4 ; $d=1,8425$; 94,4 %
20	30	1462,1	HNO_3 ; $d=1,385$; 62,3 %
15	35	2052,7	
10	40	2822,9	
5	45	3779,1	
0	50	4439,1	

Riportando i valori della conducibilità su un sistema di assi coordinati (curva II), si vede che la curva che si ottiene presenta anche in questo caso un minimo, però la sua posizione si è spostata avvicinandosi all'asse delle ordinate, contrariamente a quello che avremmo dovuto attenderci nell'ipotesi della formazione di un acido complesso. Si trova infatti che il minimo in questo caso corrisponde al 30 % in volume di acido nitrico, ossia a 0,75 mol. di H_2SO_4 .

È opportuno esaminare la conducibilità dell'acido solforico acquoso. Se ci riferiamo alla curva ottenuta coi valori del Kohlrausch⁽¹⁾ compresi tra 50 % e 94 % si trova che l'andamento di tale curva è assai simile a quello delle altre due di cui abbiamo sopra riferito. È discendente nel primo tratto fino a raggiungere un valore minimo, dopo il quale ricomincia a salire

(1) Kohlrausch, *Leitvermög. d. Elektrol.*, Leipzig.

regolarmente. Ciò fa pensare che il flesso da noi trovato sia il medesimo che esiste già nella conducibilità dell'acido solforico acquoso, in modo che quando si aggiunge acido nitrico in quantità crescenti, ciò che agisce determinando l'andamento della curva sia l'acqua contenuta nell'acido nitrico. A conferma di questa ipotesi abbiamo fatto un'altra serie di determinazioni, partendo da un acido solforico di concentrazione inferiore a quella a cui ha luogo il flesso.

I valori sono i seguenti:

TABELLA III.

H ₂ SO ₄ in cc.	HNO ₃ in cc.	K 10 ⁴	
50	0	880,24	
45	5	942,76	
40	10	1046,1	
35	15	1187,2	
30	20	1363,9	Temp. 10° C.
25	25	1595,6	H ₂ SO ₄ ; d=1,752; 81,5 %
20	30	1866,1	HNO ₃ ; d=1,439; 73,3 %
15	35	2197,4	
10	40	2588,6	
5	45	2956,4	
0	50	3437,8	

E riportando tali valori su un diagramma (curva III) si vede che il flesso è realmente scomparso: la curva è molto regolare e rapidamente ascendente, e ciò è giustificato perchè l'acido nitrico è maggiormente dissociato dell'acido solforico, e la curva della conducibilità dal valore, che appartiene all'acido solforico puro, sale gradatamente a quello dell'acido nitrico.

Infine a conferma delle precedenti esperienze è utile determinare quale debba essere la posizione del minimo nelle prime due serie di misure (V. tab. I, II), quando si ammetta che tale posizione dipenda unicamente dal contenuto in acqua e in acido solforico delle miscele. Se si eseguisce il calcolo coi dati numerici (peso spec., conc. degli acidi) della tabella I si trova che il minimo corrisponde a 84,4 % di acido solforico ossia 15,6 % di acqua. Analogamente coi dati della tabella II si ha 84,2 %, di acido solforico. Nelle soluzioni acquose di acido solforico il minimo a cui ci riferiamo si ha per un contenuto di H₂SO₄ di 84,0 % ⁽¹⁾. Dunque le nostre misure di conducibilità non svelano nelle miscele solfo-nitriche la formazione di un composto, almeno che non sia tanto dissociato da non alterare i valori delle conducibilità delle miscele stesse.

⁽¹⁾ Kohlrausch, loc. cit.