

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVII.

1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 22 aprile 1900.

Presidenza del Socio anziano F. SCHUPFER.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Come l'aria icata perde la sua proprietà scari-
catrice e come svolge cariche di elevati potenziali.* Nota del Socio
EMILIO VILLARI.

Matematica. — *Integrazione della doppia equazione di La-
place.* Nota del dott. E. ALMANZI, presentata dal Socio VOLTERRA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul comportamento crioscopico dei nitroderivati
sciolti in acido formico.* Nota di G. BRUNI e P. BERTI, presentata
a nome del Socio G. CIAMICIAN.

L'interesse che hanno assunto in questi ultimi tempi gli studi sulla dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall'acqua da un lato, e dall'altro quelli intorno alla costituzione ed alle proprietà dei nitroderivati, ci hanno determinati ad intraprendere una serie di ricerche intorno a questo doppio ordine di fatti.

Abbiamo perciò preso ad esaminare il comportamento crioscopico delle soluzioni dei nitroderivati grassi ed aromatici in acido formico. Abbiamo scelto questo solvente perchè esso è fra i solventi organici quello dotato di maggior potere dissociante, come risulta dallo studio eseguito da H. Zannowich-Tessarini⁽¹⁾ nel laboratorio del prof. Nasini. Di questa ricerca espo-

⁽¹⁾ Gazz. chim. ital., 1896, I, 311.

niamo in questa Nota preliminare i primi risultati, riservandoci naturalmente di completarli in modo esauriente, e di riferirne fra breve estesamente e compiutamente.

I risultati fin qui ottenuti colle nostre esperienze si possono così riassumere:

I nitroderivati aromatici sono tutti più o meno fortemente dissociati in soluzione d'acido formico.

I nitroderivati della serie grassa, al contrario, hanno comportamento crioscopico affatto normale e non dimostrano alcun indizio di dissociazione.

Ciò è dimostrato dai seguenti dati sperimentali. L'acido formico impiegato proveniva dalla ditta C. A. F. Kahlbaum. Era perfettamente anidro e congelava a $+7^{\circ}$,1. Veniva conservato in boccia chiusa alla lampada. Le determinazioni vennero eseguite coll'apparecchio Beckmann in corrente d'aria secca. Le sostanze liquide vennero sempre introdotte mediante palline tarate. Nel calcolo dei pesi molecolari adottammo la costante $K = 27,7$, adottata da Zanninowich-Tessarini, che poco differisce da quella trovata da Raoult e da quella che si calcola colla formola di van 't Hoff.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Peso molecolare	Depressione molecolare
Nitrobenzolo $C_6H_5O_2N = 123$			
0,829	0°,23	99,8	34,2
1,886	0°,47	111	30,7
4,095	0°,92	123	27,7
1.3. Dinitrobenzolo $C_6H_4O_4N_2 = 168$			
0,289	0°,09	88,8	52,3
0,999	0°,26	106	44,7
2,52	0°,55	127	36,6
1.3.5. Trinitrobenzolo $C_6H_3O_6N_3 = 213$			
0,62	0°,10	173	34,1
2,11	0°,31	188	31,2
3,60	0°,56	181	32,5
2.4.6. Trinitrotoluolo $C_7H_5O_6N_3 = 227$			
0,75	0°,11	188	33,3
1,88	0°,25	208	29,5
3,01	0°,41	203	30,9

1.3.5. Trinitro- 2. clorobenzolo (cloruro di picrile)



0,85	0°,12	192,9	34,6
2,04	0°,26	217	30,6
3,12	0°,39	221	30,1

2.4.6. Trinitrofenolo (acido picrico) $C_6 H_3 O_7 N_3 = 229$

0,56	0°,08	193,9	32,7
1,80	0°,24	207	30,8
2,89	0°,40	200	31,7

2.4.6. Trinitroanisolo (picrato di metile) $C_7 H_5 O_7 N_3 = 243$

0,267	0°,05	148	45,5
0,62	0°,09	190	35,2
2,01	0°,26	214	31,4
3,44	0°,46	207	32,4

Cloruro di p-nitrobenzoile $C_7 H_4 O_3 N Cl = 185,5$

0,43	0°,08	148,9	34,5
1,06	0°,20	146,8	35,0
2,35	0°,41	159,7	32,3

Nitrometano $CH_3 O_2 N = 61$

0,79	0°,35	62,5	27
1,65	0°,74	61,7	27,3
3,16	1°,33	65,8	25,6

Nitroetano $C_2 H_5 O_2 N = 75$

1,01	0°,365	76,6	27,1
2,23	0°,77	80,2	25,8
3,64	1°,23	81,9	25,3

Tricloronitrometano (Cloropicrina) $CO_2 NCl_3 = 164,5$

0,60	0°,10	166,2	27,4
2,12	0°,34	172,6	26,3
4,29	0°,67	177,3	25,7

Come si vede, la dissociazione è sempre abbastanza notevole; essa è per taluni corpi assai spinta, soprattutto, come è naturale, a concentrazioni assai piccole. È assai notevole il fatto che l'acido picrico non è per nulla

più dissociato del suo etere metilico, ed in genere degli altri polinitroderivati. La presenza dell'ossidrile non ha quindi alcuna influenza sulla dissociazione. Inoltre il grado della dissociazione tende a crescere coll'accumularsi dei gruppi elettronegativi nella molecola.

Per eliminare il dubbio che la dissociazione del cloruro di p-nitrobenzoile, e del trinitroclorobenzolo (cloruro di picrile) potesse dipendere dalla loro natura di cloruri acidi, abbiamo esaminato anche il comportamento delle soluzioni formiche di cloruro di benzoile. Esso è difatti completamente normale:

Cloruro di benzoile $C_7H_5OCl = 140,5$

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Peso molecolare	Depressione molecolare
1,43	0°,28	141	27,5
2,99	0°,59	140,5	27,7

Abbiamo anche voluto indagare se la presenza di piccole quantità di acqua potessero influire sul potere dissociante dell'acido formico. La seguente serie di misure venne eseguita col trinitroclorobenzolo sciolto in acido formico a cui era stata aggiunta una quantità d'acqua sufficiente per abbassarne il punto di congelamento di 0°,70:

Trinitroclorobenzolo $C_6H_2O_6N_3Cl = 247,5$

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Peso molecolare	Depressione molecolare
0,91	0°,13	193,9	34,4
2,10	0°,27	215	31,8
4,36	0°,56	215	31,7

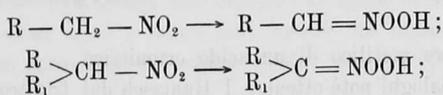
La presenza di piccole quantità d'acqua non ha quindi alcuna influenza sul potere dissociante del solvente.

Il determinare la causa a cui sia dovuto il dissociarsi dei nitroderivati aromatici nelle loro soluzioni formiche, ed il diverso comportamento dei nitroderivati grassi, sarà possibile solo quando con più estese ricerche il problema sia stato considerato sotto tutti i lati. Noi vogliamo però fin d'ora, per quanto con tutta riserva, esporre quali siano le ipotesi più verosimili che si possono formulare per spiegare i fenomeni da noi osservati.

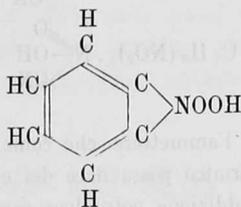
Esse sono essenzialmente due:

La prima consisterebbe nell'ammettere che nelle soluzioni formiche dei nitroderivati, il gruppo nitrico si trasformi in gruppo isonitrico il quale sarebbe evidentemente suscettibile di subire una ionizzazione. Che in certi nitroderivati il gruppo nitrico possa, per spostamento di un atomo di idrogeno della molecola, trasformarsi in gruppo isonitrico $>NOOH$ venne per primo

ammesso da Angeli (1) e confermato poi con numerosi lavori soprattutto da Hantzsch (2) il quale riuscì anzi in taluni casi ad ottenere ambedue gli isomeri. La trasformazione in gruppo isonitrico venne però finora constatata od ammessa solo pei gruppi nitrici legati a catene aperte in cui esista un atomo di carbonio secondario o terziario

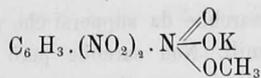


non mai per quelli uniti direttamente a nuclei aromatici. Per questi ultimi l'ammettere una tale trasformazione riesce infatti alquanto difficile; poichè formole come p. es. la seguente:



non appaiono troppo verosimili. Questa prima ipotesi è poi resa poco verosimile altresì dal fatto che i nitroderivati della serie grassa, in cui la formazione del gruppo isonitrico è più facile, non sono affatto dissociati. Essa non può però essere finora del tutto esclusa pel fatto che i gruppi negativi, quali gli aromatici, potrebbero impartire ad un gruppo isonitrico ad essi legato un grado di acidità, e quindi una dissociabilità assai maggiore che non i gruppi metilico ed etilico.

La seconda ipotesi che si può formulare consiste nell'ammettere che si formino dei prodotti di addizione dell'acido formico al gruppo nitrico i quali possano poi dissociarsi. La capacità dei nitrogruppi aromatici di dare prodotti di addizione con diversi composti è ormai infatti ben dimostrata. Così Lobry de Bruyn (3) ottenne addizionando al trinitrobenzolo metilato potassico, un composto a cui venne attribuita pel primo da Angeli (4) la costituzione:



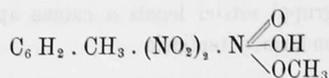
(1) Gazz. chim. ital., 1894, II, 63 e segg.

(2) Hantzsch u. Schultze, Berichte, XXIX, 699, 2251; Hantzsch u. Veit, ibid., XXXII, 607, etc.

(3) Recueil trav. chim. Pays Bas, XIV, 89; cfr. V. Meyer, Berichte, XXIX, 848.

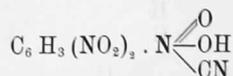
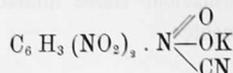
(4) Gazz. chim. ital. 1897, II, 366; cfr. Atti di questa Accademia, 1900, 1° sem., 46.

Recentemente Hantzsch (1) potè ottenere allo stato libero o constatare in soluzione molti derivati analoghi, e da quello ottenuto dal trinitrotoluolo potè anche isolare il composto:



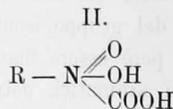
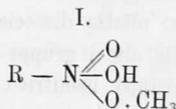
che sarebbe l'etere metilico di un acido ortonitrico.

Composti analoghi potè ottenere l'Hantzsch dal trinitrobenzolo per addizione dei cianuri alcalini e successiva acidificazione:

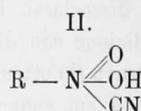
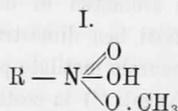


Non è quindi difficile l'ammettere che come l'alcool metilico e l'acido cianidrico, anche l'acido formico possa dare dei composti di addizione.

Per tali prodotti di addizione potrebbero essere prese in considerazione le due formole seguenti:



le quali corrisponderebbero rispettivamente a quelle date per composti di addizione coll'alcool metilico e coll'acido cianidrico:



Ammettendo la formula I sarebbe da supporre che altri acidi come l'acetico potessero dare prodotti simili. Non sarebbe però possibile constatarne la presenza col metodo crioscopico, causa il nessun potere dissociante dell'acido acetico.

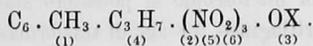
A questo proposito noi vogliamo riferire qui il seguente fatto non privo d'interesse, e che non ci consta sia stato prima d'ora osservato e reso noto.

(1) Hantzsch u. Kissel, Berichte, XXXII, 3137.

Le soluzioni formiche anidre dei polinitroderivati aromatici (acido picrico, picrato di metile, cloruro di picrile, trinitrobenzolo) sono al contrario delle soluzioni negli altri solventi dissocianti o no (acqua, alcoli, benzolo ecc.) perfettamente incolore anche a concentrazioni abbastanza elevate. Coll'aggiunta di acqua esse si colorano invece intensamente in giallo. L'istesso fenomeno avviene colle soluzioni di questi nitroderivati in acido acetico anidro. Ciò si può interpretare assai bene a favore dell'ipotesi ora enunciata.

La questione però non può essere decisa per ora senza nuove esperienze.

Il punto che ci sembra più importante e che ci proponiamo quindi di elucidare è il seguente: se la presenza di un atomo di idrogeno mobile nella molecola sia necessaria alla dissociabilità del composto. Il comportamento della cloropicrina in cui non v' hanno atomi di idrogeno non è decisivo poiché anche gli altri nitroderivati della serie grassa non sono dissociati. Noi ci proponiamo quindi di decidere tale questione esaminando il comportamento di nitroderivati aromatici completamente sostituiti, come ad esempio gli eteri del trinitrotimolo:



Esamineremo quindi completamente l'andamento della curva di congelamento della miscela di acido formico con diversi nitroderivati per vedere se, come fu mostrato da H. W. Bakkuis-Roozeboom (1) e da uno di noi (2), è possibile in base ad esso il concludere sull'esistenza o meno di composti di addizione.

È nostra intenzione di studiare anche il comportamento delle soluzioni del maggior numero di nitroderivati possibili, e segnatamente degli interessanti accennati composti ottenuti da Hantzsch.

Intendiamo poi di esaminare il comportamento ebulloscopico e la conducibilità elettrica di queste soluzioni, come pure il comportamento dei nitroderivati in altri solventi organici dotati di potere dissociante.

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, X, 477; XV, 147, 588.

(2) Gazz. chim. ital., 1898, V, 516.