

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

Da quanto ho osservato risulta nuovamente dimostrata la tendenza che ha l'acetilene di dare prodotti condensati con reagenti vari, tendenza già nota in passato e che riceve conferma anche nel recentissimo lavoro del Band (1), il quale per azione del cloruro di alluminio sull'acetilene, ottenne composti contenenti molti atomi di carbonio.

Mi riservo di pubblicare altrove e per esteso i metodi seguiti nelle mie esperienze.

**Chimica.** — *Sul comportamento dei nitroderivati sciolti in acido formico.* Nota 2<sup>a</sup> di G. BRUNI e P. BERTI (2), presentata dal Socio G. CIAMICIAN

In questa nota riferiamo il seguito delle esperienze da noi eseguite sulla dissociazione dei nitroderivati aromatici sciolti in acido formico.

Nella Nota precedente (3) avevamo indicato come il punto più importante da risolversi per studiare la causa di questa dissociazione fosse il seguente: se la presenza di un atomo di idrogeno mobile nella molecola sia necessaria alla dissociazione del composto.

A tale scopo ci siamo proposti di studiare il comportamento delle soluzioni del trinitromesitilene  $C_6(CH_3)_3(NO_2)_3$ , nel quale non esiste più alcun atomo di idrogeno mobile confrontandolo con quello degli altri nitroderivati e segnatamente di alcuni i quali avessero ancora un atomo di idrogeno. Come corpi che presentassero tali condizioni scegliemmo il dinitromesitilene  $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2$ , ed il trinitro-p-xilolo  $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_3$ .

Il trinitro-p-xilolo si dimostrò infatti assai fortemente dissociato.

Pei composti nitrici del mesitilene non ci fu però possibile risolvere la questione mediante determinazioni crioscopiche, poichè a bassa temperatura essi sono quasi affatto insolubili in acido formico, mentre lo sono discretamente a caldo. Dovemmo quindi ricorrere a determinazioni ebullioscopiche. Qui però ci fu necessario un lavoro preliminare, non essendo nota la costante molecolare d'innalzamento dell'acido formico.

Dovemmo determinare approssimativamente questa grandezza sciogliendo sostanze presumibilmente normali come l'acido benzoico e il  $\beta$ -naftolo, e trovammo il valore  $K = 34$ .

Per quanto la cosa si potesse già *a priori* presumere certa, si volle poi verificare con nitroderivati già studiati per via crioscopica, se essi si

(1) Band. Chemiker Zeitung, pag. 628, maggio 1900.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Bologna.

(3) Rendiconti di questa Accademia, 1900, 1° semestre, pag. 273.

mostrassero dissociati anche all'ebullizione, e si constatò difatti una notevolissima dissociazione nelle soluzioni del trinitrobenzolo e del trinitroanisolo.

L'esame delle soluzioni del dinitro- e del trinitromesitilene ci mostrò quindi che il primo corpo è esso pure fortemente dissociato, e che l'ultimo al contrario dà valori perfettamente normali. Resta perciò assodato questo fatto: perchè un nitroderivato aromatico sia dissociato in acido formico, è necessaria la presenza di un atomo di idrogeno mobile nel suo nucleo benzenico.

Il comportamento del trinitromesitilene diverso da quello di tutti gli altri nitroderivati aromatici, sta in accordo colle altre proprietà fisiche e chimiche di questa sostanza, e già anzitutto col suo colore e col suo aspetto esterno.

Per quanto, come è noto da molto tempo, e come fece rilevare anche recentemente il Marckwald (1), i polinitroderivati e l'acido picrico stesso dai solventi anidri cristallizzano bianchi, pure nessun occhio sperimentato potrebbe confondere tale colore, che è sempre un bianco opaco o latteo, col bianco perfetto e splendente del trinitromesitilene che non differisce in nulla da quello degli idrocarburi come la naftalina.

Inoltre le soluzioni formiche incolori del trinitromesitilene non si colorano affatto in giallo per aggiunta d'acqua, come fanno quelle di tutti gli altri polinitroderivati.

Infine le soluzioni alcooliche o metiliche non danno alcuna colorazione colla potassa o coll'ammoniaca alcoolica.

Tutti questi fatti parlano contro all'ipotesi esposta nell'ultima Nota, che la dissociazione sia dovuta alla formazione di composti di addizione. Si potrebbe supporre bensì che i gruppi nitrici del trinitromesitilene non potessero formare composti di addizione per impedimenti sterici come quelli osservati da V. Meyer nell'eterificazione degli acidi carbossilici aromatici, essendo cioè ciascuno di tali gruppi nitrici compreso fra due gruppi metilici; tale supposizione è però dimostrata infondata dal fatto che il dinitromesitilene i cui due gruppi nitrici si trovano nelle stesse condizioni è invece fortemente dissociato.

Noi abbiamo però voluto constatare direttamente la esistenza o meno di composti di addizione, studiando l'andamento completo della curva di congelamento delle miscele di acido formico e di un nitroderivato che in soluzione si dissocia.

Come tale venne scelto l'*o*-nitroclorobenzolo che, come diremo più avanti, è fortemente dissociato.

L'andamento di tale curva, i cui dettagli sperimentali daremo più avanti, è indicato esattamente dalla fig. 2<sup>a</sup>, e schematicamente dall'annessa fig. 1<sup>a</sup> (I), dalla quale si vede come essa escluda l'esistenza di un composto di addizione.

(1) Berichte, XXXIII, 1128.

Infatti essa è composta di due soli rami incrociantisi in un unico punto criodratrico, l'andamento normale cioè per le miscele di due corpi che non si combinano fra loro.

Il ramo più lungo di tale curva (quello che parte dal punto di congelamento del cloronitrobenzolo) è, quale venne constatato in miscele di altre

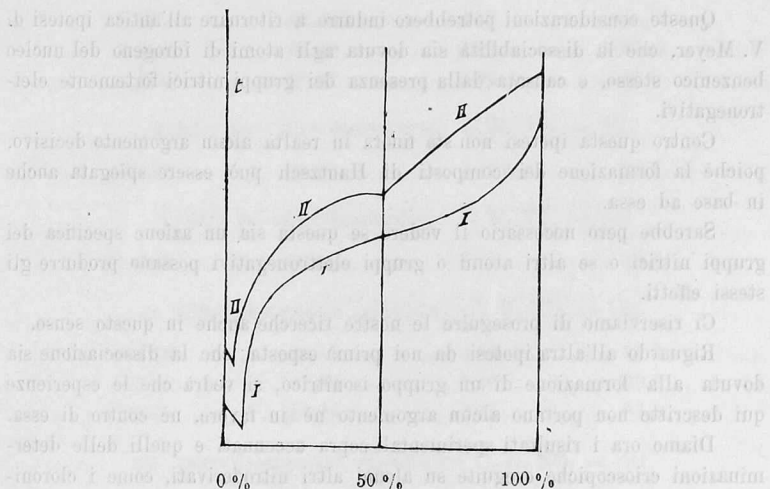


Fig. 1.

sostanze non combinantisi fra loro, una curva a doppia curvatura ma non presenta alcun punto di massimo, nè alcuna discontinuità nell'andamento che accenni all'esistenza di un composto di addizione per quanto instabile.

Ciò riuscirà più evidente ove si confronti la nostra curva con quella determinata da Kuriloff<sup>(1)</sup> per le miscele di benzolo ed acido picrico (che come è noto danno un composto instabile) che è riportata schematicamente nella fig. 1<sup>a</sup> (II).

Possiamo quindi concludere che l'ipotesi dell'esser dovuta la dissociazione dei nitroderivati aromatici alla formazione di composti di addizione, appare da escludersi.

Sulla vera causa della dissociazione non ci si può ancora pronunciare con certezza; si può però affermare che, perchè essa avvenga, è necessaria la presenza di un atomo di idrogeno nel nucleo benzenico. Faremo quindi rilevare un fatto notevole, ed è che il numero dei gruppi nitrici esistenti nella mo-

(<sup>1</sup>) Zeitschr. f. phys. Ch., XXIII, pag. 672.



lecola non sembra esercitare un'influenza decisiva sul grado della dissociazione, come si rileva dalle tabelle date nella nota precedente ed in questa.

È ben vero che il dinitrobenzolo ed il trinitrobenzolo sono più dissociati del mononitrobenzolo; ma anche l'introduzione di altri gruppi negativi nella molecola produce l'aumento del grado di dissociazione; infatti non vi ha differenza notevole sotto questo aspetto, ad esempio fra i polinitrobenzoli ed i cloronitrobenzoli.

Queste considerazioni potrebbero indurre a ritornare all'antica ipotesi di V. Meyer, che la dissociabilità sia dovuta agli atomi di idrogeno del nucleo benzenico stesso, e causata dalla presenza dei gruppi nitrici fortemente elettronegativi.

Contro questa ipotesi non sta finora in realtà alcun argomento decisivo, poichè la formazione dei composti di Hantzsch può essere spiegata anche in base ad essa.

Sarebbe però necessario il vedere se questa sia un'azione specifica dei gruppi nitrici o se altri atomi o gruppi elettronegativi possano produrre gli stessi effetti.

Ci riserviamo di proseguire le nostre ricerche anche in questo senso.

Riguardo all'altra ipotesi da noi prima esposta, che la dissociazione sia dovuta alla formazione di un gruppo isonitrico, si vedrà che le esperienze qui descritte non portano alcun argomento nè in favore, nè contro di essa.

Diamo ora i risultati sperimentali sopra accennati e quelli delle determinazioni crioscopiche eseguite su alcuni altri nitroderivati, come i cloronitroderivati isomeri, gli acidi nitrobenzoici ed i loro eteri metilici.

*Determinazioni crioscopiche.*

Concentrazioni	Abbass. term.	Peso mol. (K = 27,7)	Depress. mol.
Trinitro- p- xilolo: $C_6H_3N_3O_6 = 241$			
0,513	0°,10	142	47,0
o- cloronitrobenzolo: $C_6H_4ClNO_2 = 157,5$			
0,781	0°,17	127	34,2
1,501	0°,325	128	34,0
2,740	0°,53	143	30,4
m- cloronitrobenzolo: $C_6H_4ClNO_2 = 157,5$			
0,651	0°,155	116	37,5
1,441	0°,345	115	37,7
2,645	0°,545	134	32,4

Concentrazioni      Abbass. term.      Peso mol. (K = 27,7)      Depress. mol.

p- cloronitrobenzolo:  $C_6H_4ClNO_2 = 157,5$

0,571	0°,135	117	37,2
1,496	0°,345	120	36,3

Acido o- nitrobenzoico:  $C_7H_5NO_4 = 167$

1,053	0°,245	119	38,8
1,744	0°,39	123	37,3
2,854	0°,61	129	36,5

Acido m- nitrobenzoico:  $C_7H_5NO_4 = 167$

1,314	0°,25	145,5	31,7
-------	-------	-------	------

Acido p- nitrobenzoico:  $C_7H_5NO_4 = 167$

0,300	0°,08	103	44,5
-------	-------	-----	------

o- nitrobenzoato metilico:  $C_8H_7NO_4 = 181$

0,712	0°,17	116	43,2
1,508	0°,33	126	39,6
2,570	0°,49	145	34,5

m- nitrobenzoato metilico:  $C_8H_7NO_4 = 181$

0,803	0°,19	117	42,8
1,723	0°,40	119	42,0
2,569	0°,58	122	40,8

p- nitrobenzoato metilico:  $C_8H_7NO_4 = 181$

0,751	0°,15	138	36,1
1,426	0°,28	141	35,5

*Determinazioni ebullioscopiche.*

Come dicemmo, la costante ebullioscopica dell'acido formico non era nota. Noi eseguiamo quindi alcune determinazioni con due sostanze presumibilmente normali,  $\beta$ - naftolo ed acido benzoico, ed avemmo per valore medio  $K = 34$ . Questo valore non sta molto in accordo con quello che si dedurrebbe dal calore latente di vaporizzazione, come risulterebbe da antiche misure di Favre e Silbermann <sup>(1)</sup> e di Berthelot e Ogier <sup>(2)</sup>. Faremo però notare che i numeri di tali autori sono anche affatto sconcertanti fra loro e non si ha inoltre alcun dato intorno alla purezza delle sostanze da loro

<sup>(1)</sup> Ann. ch. phys. [3], XXXVII, 461 (1853).

<sup>(2)</sup> Ann. ch. phys. [5], XXIII, 201 (1881).

impiegate, ciò che ha una grande importanza trattandosi di un corpo che così difficilmente si può avere anidro, come l'acido formico. Sarebbe quindi assai utile una nuova determinazione del calore latente di vaporizzazione.

Favre e Silbermann danno il valore:  $w = 120,72$ .

Berthelot e Ogier:  $w = 103,7$ .

Dalle nostre determinazioni esso risulterebbe secondo la formola di van 't Hoff:

$$w = 0,02 \frac{T^2}{K} = 0,02 \frac{(273 + 101)^2}{34} = 82,28.$$

Nelle determinazioni fu impiegato l'apparecchio di Beckmann nuovo modello

Concentrazioni	Innalz. term.	Peso mol. (K=34)	Innalz. mol.
<b><math>\beta</math>- naftolo: <math>C_{10}H_8O = 144</math></b>			
0,647	0°,15	146,6	33,4
1,601	0°,375	145,1	33,7
2,436	0°,535	154,8	31,6
<b>Acido benzoico: <math>C_7H_6O_2 = 122</math></b>			
1,915	0°,54	120,6	34,4
3,031	0°,84	125,5	33,8
<b>1.3.5 Trinitrobenzolo: <math>C_6H_3N_3O_6 = 213</math></b>			
0,846	0°,165	174,3	41,5
1,690	0°,305	188,4	38,4
2,457	0°,435	192	37,7
<b>2.4.6 Trinitroanisolo: <math>C_7H_5N_3O_7 = 243</math></b>			
0,484	0°,10	164,6	50,0
0,980	0°,19	175,3	47,0
1,690	0°,29	198,1	41,7
<b>Dinitromesilene: <math>C_9H_7N_2O_4 = 210</math></b>			
0,425	0°,10	144,5	49,4
0,827	0°,19	148	48,3
1,295	0°,27	163	43,7
<b>Trinitromesilene: <math>C_9H_5N_3O_6 = 255</math></b>			
0,434	0°,06	246	35,2
0,874	0°,12	247,6	35,0
1,348	0°,19	241,2	35,9

*Determinazione della curva di congelamento delle miscele  
di o- cloronitrobenzolo e acido formico.*

Per la determinazione della curva di congelamento adoperammo il solito apparecchio di Beckmann, servendoci di un termometro diviso in decimi di grado.

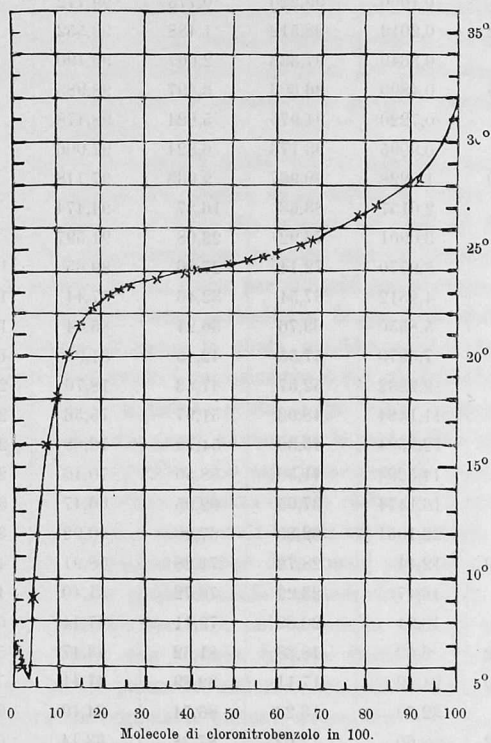


FIG. 2.

Nella tabella seguente diamo i risultati delle nostre esperienze indicando nella 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> colonna le quantità in grammi di acido formico e di cloronitrobenzolo; nella 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> colonna le stesse quantità riferite a 100 grammi di soluzione; nella 6<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> le quantità di molecole riferite a 100 molecole di miscela; nell'ultima infine diamo le temperature di congelamento.

Nella curva qui sopra tracciata indichiamo sull'asse delle ascisse le quantità di molecole di cloronitrobenzolo per 100 di miscela, e su quello delle ordinate le temperature di congelamento.



Esperienza	Grammi		Concentrazione in grammi		Concentrazione in molecole		Temperatura di congelamento
	Acido formico	Cloro-nitrobenzolo	Acido formico	Cloro-nitrobenzolo	Acido formico	Cloro-nitrobenzolo	
I	13,65	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	+ 7°,1
II	"	0,1066	99,225	0,775	99,772	0,228	6 93
III	13,32	0,2012	98,512	1,488	99,552	0,448	6 775
IV	"	0,3649	97,333	2,667	99,190	0,810	6 57
V	13,65	0,4800	96,603	3,397	98,983	1,017	6 45
VI	"	0,7220	94,976	5,024	98,478	1,522	6 17
VII	"	0,9995	93,176	6,824	97,006	2,094	5 97
VIII	10,30	1,0228	90,967	9,033	97,118	2,882	5 70
IX	"	2,0157	83,63	16,37	94,474	5,526	8 95
X	"	3,0901	76,92	23,08	91,597	8,403	15 90
XI	"	3,9770	72,14	27,86	89,65	10,35	18 2
XII	"	4,9512	67,54	32,46	87,44	12,56	20 1
XIII	"	5,8550	63,76	36,24	85,44	14,56	21 3
XIV	"	7,5973	57,55	42,45	81,93	18,07	22 2
XV	"	9,2932	52,57	47,43	78,76	21,24	22 8
XVI	"	11,1484	48,03	51,97	75,56	24,44	23 1
XVII	a	12,9594	45,30	54,70	72,68	27,32	23 35
XVIII	"	14,5294	41,50	58,50	70,46	29,64	23 50
XIX	"	16,1474	37,05	62,95	66,47	33,53	23 75
XX	"	22,1051	32,80	67,20	60,92	39,08	24 05
XXI	5,00	12,41	28,72	71,28	58,91	41,09	24 10
XXII	"	16,47	23,29	76,72	51,40	48,60	24 30
XXIII	"	18,94	20,89	79,11	47,44	52,56	24 55
XXIV	1,49	6,62	18,38	81,62	43,47	56,53	24 7
XXV	5,00	24,22	17,11	82,89	41,41	58,59	24 8
XXVI	"	32,70	13,26	86,74	34,19	65,81	25 3
XXVII	0,52	3,60	12,62	87,38	33,14	66,86	25 4
XXVIII	0,29	"	7,46	92,54	21,65	78,35	26 7
XXIX	0,21	"	5,51	94,49	16,48	83,52	27 35
XXX	0,11	"	2,74	97,26	9,23	90,77	29 35
XXXI	0,00	"	0,00	100,00	0,00	100,00	32 1