

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Chimica. — *Sull' azione dell' acido nitrico sull' acetilene*. Nota di G. TESTONI e di L. MASCARELLI ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Memorie che il sig. Julius Schmidt ⁽²⁾ ha pubblicate poco tempo fa nei *Berichte* *Sopra i due stereoisomeri difenildinitroetileni* e *Sopra l' azione dell' acido nitroso sullo stilbene e sul difenildinitroetano simmetrico*, ci costringono a render noti subito alcuni nuovi risultati da noi ottenuti sperimentando l' azione dell' acido nitrico sull' acetilene.

Già fino dallo scorso anno A. Baschieri ⁽³⁾, in questo laboratorio, aveva trovato che facendo passare per lungo tempo l' acetilene a traverso l' acido nitrico di densità 1,52 si formavano diverse sostanze interessanti che dovevano essere considerate come prodotti di ossidazione, di nitrizzazione ed anche di condensazione dell' acetilene stesso. Egli ottenne infatti, accanto a grandi quantità di anidride carbonica e di trinitrometano, anche una sostanza di carattere neutro della composizione centesimale corrispondente alla formula $C_6H_4N_4O_3$.

Noi, volendo estendere queste ricerche anche ad altri composti contenenti il triplo legame, ci siamo proposti anzitutto di studiare più profondamente il comportamento dell' acetilene in questa reazione di carattere fondamentale.

Abbiamo infatti ottenuto, variando leggermente le condizioni di esperienza, due nuove sostanze, una di carattere neutro e l' altra di carattere spiccatamente acido, le quali devono senza dubbio considerarsi come prodotti simultanei di condensazione e di nitrizzazione.

Operiamo nel modo seguente.

Facciamo passare lentamente l' acetilene puro e secco a traverso acido nitrico di densità 1,52 contenuto in apparecchi a bolle che teniamo immersi nell' acqua. Quando l' acido ha assunto un color verde scuro (dopo 24 ore circa) lo versiamo a poco a poco in molta acqua fresca, con che si ottiene un abbondante sviluppo di vaporini troci e di acido carbonico e la separazione di un precipitato di color giallo-paglia costituito da piccolissime squamette sericee caratteristiche.

Questa nuova sostanza raccolta su filtro, lavata e seccata nel vuoto, esplose violentemente per brusco riscaldamento in tubetto o per percussione

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) *Berichte* XXXIV, pag. 619, 623.

(3) *Questi Rendiconti*, vol. IX, 1. sem., serie 5^a, fasc. 12.

e fonde a 78° circa decomponendosi. Quando si tenta di purificarla cristallizzandola, per esempio, dal benzolo o dall'etere di petrolio, si scompone, anche per azione di un moderato calore, svolgendo abbondanti quantità di vapori nitrosi, mentre si vanno contemporaneamente separando in seno al liquido dei cristalli incolori trasparenti che, allo stato puro, fondono costantemente a 108°.

Li abbiamo analizzati e ci hanno fornito i numeri corrispondenti alla formula



Infatti:

gr. 0,2103 di sostanza dettero gr. 0,2408 CO₂ e 0,0302 H₂O
 gr. 0,2112 " " gr. 0,2416 CO₂ e 0,0312 H₂O
 gr. 0,1641 " " 52,6 c. c. di azoto a 24° e 762^{mm}.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per C ₄ H ₂ N ₄ O ₃
C	31,23	31,20	31,16
H	1,60	1,65	1,29
N	—	35,95	36,36

La determinazione di peso molecolare:

gr. 0,0558, gr. 0,1089 in 17,530 gr. di acido acetico dettero rispettivamente $\lambda = 0,09$ e $\lambda = 0,185$.

Trovato	Calcolato per C ₄ H ₂ N ₄ O ₃
138	154
131	

Adoperando come solvente il benzolo, ottenemmo i seguenti dati:

gr. 0,0526 di sostanza in gr. 15,44 di benzolo dettero $\lambda = 0,115$

Trovato	Calcolato
145	154

La sostanza in parola è neutra e non si scioglie a freddo negli alcali e negli acidi. Cristallizza inalterata anche dall'acqua bollente e si scioglie con facilità in quasi tutti i solventi organici.

Il liquido filtrato contiene ancora il nitroformio, il corpo neutro C₆H₄N₄O₃ di Baschieri ed un nuovo acido, solido. Il corpo neutro C₆H₄N₄O₃ si ottiene in assai piccola quantità estraendo con etere il liquido reso alcalino: da questo, per successiva acidificazione, si ottiene poi assieme al nitroformio il nostro acido solido che, separato opportunamente, si presenta in bei cristalli grossi di color bianco tendente appena al giallo, fondenti dopo varie cristallizzazioni dal toluolo a 149°.

L'analisi e la determinazione di peso molecolare dimostrano che gli spetta la formula empirica



Infatti:

gr. 0,2076 di sostanza diedero gr. 0,3228 CO_2 e gr. 0,0538 H_2O
 gr. 0,1148 " " " 13,2 cc. di azoto a 24° e 756^{mm} .

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_3NO_3$
C	42,41	42,47
H	2,90	2,65
N	12,78	12,40

Determinazione di peso molecolare.

gr. 0,0493, gr. 0,0982 di sostanza in gr. 15,958 di acido acetico dettero rispettivamente $A = 0,12$ e $A = 0,225$.

Trovato	Calcolato per $C_4H_3NO_3$
100	
109	113

Si scioglie facilmente negli alcali e in quasi tutti gli ordinari solventi. E monobasico. La sua soluzione acquosa reagisce fortemente acida e può venir titolata con potassa impiegando qualsivoglia indicatore.

Dà un sale argentico stabile, che si ottiene sotto forma di precipitato caseoso giallastro quando si tratta la soluzione del suo sale ammonico con nitrato d'argento, e che fonde decomponendosi con leggiera esplosione a 165° circa.

Il rendimento di queste sostanze è, purtroppo, scarsissimo tanto che per metterne assieme una quantità sufficiente per alcune ricerche, occorre il lavoro assiduo di un paio di mesi: noi non possiamo quindi, per ora, dir nulla di sicuro riguardo alla loro costituzione.

Nutriamo fiducia che la presente Nota ci permetta di proseguire indisturbati le nostre ricerche.

Chimica. — *Derivati trisostituiti del Triazolo 1. 3. 4* ⁽¹⁾.
 Nota di GUIDO PELLIZZARI e ANTONIO ALCIATORE, presentata dal Socio PATERNÒ.

Del triazolo 1. 3. 4 o simmetrico, non si conoscevano fino ad ora che alcuni derivati monosostituiti in posizione 1, due con radicale grasso, ottenuti da M. Freund ⁽²⁾ e cinque con radicale aromatico preparati in questo labo-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Genova.

⁽²⁾ Berichte, vol. XXIX, pag. 2483-2486.