

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



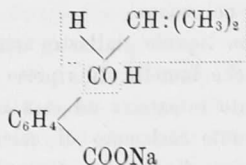
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Dunque il prodotto in parola è veramente l'isopropilftalide corrispondente alla formula soprascritta e quindi l'ortoossibutilbenzoato formatosi per azione dell'alcali sull'isopropilftalide, per es. quello sodico, si scinde in benzoato di sodio e aldeide isobutirrica secondo lo schema:



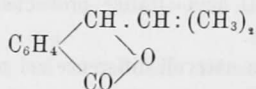
ossidandosi poi l'aldeide ad acido isobutirrico coll'eccesso dell'alcali secondo l'equazione seguente:



Ho sottoposto ad eguali trattamenti l'isopropilftalide di Roser, che ho preparato appositamente secondo le sue indicazioni<sup>(1)</sup>, riducendo cioè coll'amalgama di sodio l'acido isobutirrilbenzoico in soluzione alcalina ecc.; e tutto è proceduto come colla ftalide più pura ottenuta da me, a partire dallo svolgimento dell'idrogeno, nel riscaldamento colla soda, che cominciò sui 240° (*t* del bagno) e sui 260° era cessato; ed il residuo della sublimazione dell'acido benzoico, come l'altro, non arrivava a due centigrammi e non conteneva, si può dire, materia organica.

L'acido benzoico raccolto, per un grammo di ftalide risultò, non senza sorpresa, gr. 0,64 come l'altro, ed egualmente depurato, si fondeva a 120-121°.

Mi sembra che non possa cader dubbio sull'identità dei due prodotti e che quindi anche a quello di Roser spetti la formula:



già da lui assegnatagli.

**Chimica.** — *Sulla preparazione dei fulminati* (2). Nota del dott. FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Socio PATERNÒ.

Il fulminato di mercurio, come è noto, viene impiegato sopra larga scala come detonatore quando si adoperano come esplosivi le dinamiti, gelatine esplosive, fulmicotone, acido picrico ecc., e viene preparato sempre secondo l'antico metodo per azione cioè dell'alcool sopra una soluzione di mercurio in eccesso di acido nitrico. La reazione procede oltremodo tumultuosa, e buona

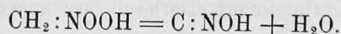
(1) Ber. 17, 2777.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

parte dell'alcool e dell'acido nitrico vanno perduti principalmente sotto forma di etere nitrico e nitroso, che si svolgono e che si lasciano disperdere all'aria. Tale miscuglio gassoso è esplosivo ed anche velenoso; infatti due anni or sono in una fabbrica tedesca di fulminati ha causato la morte di un operaio.

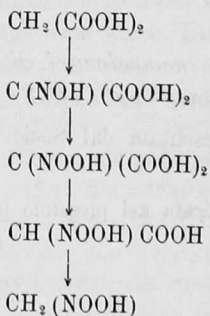
Nel corso di alcune ricerche sopra taluni composti azotati, io ho avuto recentemente occasione di trovare un modo di formazione del fulminato di mercurio che può interessare anche dal lato pratico e che perciò credo opportuno di comunicare brevemente. Ad una soluzione di mercurio in eccesso di acido nitrico diluito si aggiunge una soluzione acquosa e concentrata di acido malonico. Per lo più la reazione incomincia spontaneamente, massime quando il liquido è ancora caldo; se questo non fosse il caso, si aggiunge qualche goccia di nitrito sodico. Lo sviluppo di anidride carbonica che in principio è appena apprezzabile, dopo breve tempo diventa tumultuoso; la temperatura del liquido aumenta in modo notevole e verso la fine si separa una polvere bianca, cristallina, costituita da fulminato di mercurio, che si può purificare ricristallizzandolo dall'acqua bollente.

Quando si impiega l'alcool la reazione è molto complicata; nella reazione da me osservata invece la formazione del fulminato, dall'acido malonico, si spiega facilmente tenendo conto delle interessanti esperienze di I. U. Nef. Come tutti sanno questo chimico ha trovato che il fulminato si può preparare dal sale mercurico dell'isonitrometano, e che perciò l'acido fulminico è da considerarsi come l'ossima dell'ossido di carbonio:



Quando s'impiega l'acido malonico si può ammettere che in una prima fase si formi acido isonitrosomalonico e successivamente acido isonitromalonico; questo, perdendo anidride carbonica, dà origine ad acido isonitroacetico e finalmente ad isonitrometano.

Il seguente schema chiarisce l'andamento della reazione:



Era prevedibile, fino ad un certo punto, che il fulminato si dovesse formare anche dall'acido cianacetico, che serve a preparare l'acido malonico. Operando però a parità di condizioni, in questo caso si ottiene un sale insolubile nell'acqua e nell'acido nitrico e che ha proprietà del tutto diverse.

All'analisi si ebbero i seguenti numeri:

- I. gr. 0,2910 di sostanza diedero gr. 0,0464 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0174 di  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. gr. 0,1744 di sostanza diedero c.c. 9,4 di azoto alla temperatura di  $20^\circ$  ed alla pressione di 760 mm.  
 III. gr. 0,2826 di sostanza diedero c.c. 15,2 di azoto alla temperatura di  $22^\circ$  ed alla pressione di 760 mm.  
 IV. gr. 0,4688 di sostanza diedero gr. 0,4008 di solfuro di mercurio.  
 In 100 parti:

	Trovato			
	I.	II.	III.	IV.
C	4,35	—	—	—
H	0,66	—	—	—
N	—	6,20	6,12	—
Hg	—	—	—	73,70

Da questi dati si possono dedurre più di una formola e la struttura rimane indeterminata fino a che non se ne studino le trasformazioni che il composto può subire, il che io mi riservo di fare appena potrò disporre del tempo necessario.

Senza dubbio però si tratta di un sale doppio di mercurio, costituito dal nitrato e da un acido organico, probabilmente l'isonitrosocianacetico. Trattato con idrogeno solforato ed evaporando il liquido limpido da cui si è separato il solfuro di mercurio, rimane un residuo bianco, cristallino che fonde non nettamente verso  $95^\circ$  ma in quantità così piccola che non mi fu possibile studiarlo.

**Chimica.** — *Sui due monochloruri di iodio e un metodo per determinare se le sostanze nel solidificare si polimerizzano.*  
 Nota VI di G. ODDO, presentata dal Socio PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.