

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

per la molecola di tre atomi, poco probabile, ora, come nella nota precedente, mi conducono a concludere che le molecole dell'iodio nelle soluzioni bollenti in cloroformio e più ancora in tetraclorometano risultano d'un miscuglio di  $I_2$  e  $I_4$ ; e questo stato di polimerizzazione parziale pare non abbia alcuna influenza sul colorito della soluzione, difatti sono violette sia le soluzioni in questi due ultimi solventi, che quelle in solfuro di carbonio, la quale contiene esclusivamente molecole  $I_2$ .

Chimica. — *Sulla formula del Triazolo*. Nota II <sup>(1)</sup> di GUIDO PELLIZZARI <sup>(2)</sup>, presentata dal Socio PATERNÒ.

PARTE SPERIMENTALE.

Ad una parte di feniltriazolo simmetrico sciolto in un miscuglio di 11 p. di acido solforico e 50 p. d'acqua, si aggiunsero poco per volta 11 p. di permanganato potassico sciolto in 175 p. d'acqua. La reazione fu eseguita con 40 gr. di prodotto preso in porzioni di 5 gr. e in bottiglie di circa 3 litri. La temperatura dell'ambiente era di 22-24° e la decolorazione del liquido avvenne in circa sette giorni. Si filtrò per separare gli ossidi di manganese, quindi si saturò il liquido con carbonato sodico fino a reazione alcalina, poi si rese leggermente acido con acido acetico e infine con acetato di rame e si precipitò il composto ramico triazolico in fiocchi azzurri, che furono raccolti, ben lavati e in sospensione nell'acqua, decomposti con idrogeno solforato. Separato il solfuro di rame, il liquido fu fatto bollire fino a scomparsa dell'idrogeno solforato e quindi fu trattato con barite in eccesso per togliere l'acido solforico eppoi con anidride carbonica. La soluzione limpida filtrata fu evaporata a leggero calore a b. m. e si ebbe infine il triazolo sublimato nei suoi caratteristici aghi sottili, bianchi fusibili a 120°.

Gr. 0,1086 di sostanza dettero 55 cc. d'azoto a 12°,2 e 764 mm.

trovato per %	calcolato per $C_3N_2H_3$
N 60,80	60,87

È da notarsi che tanto l'Andreocci che io siamo arrivati alla stessa sostanza con reazioni fatte a temperatura ordinaria ed evaporando poi la soluzione a 60-70° circa. La identificazione del prodotto fu fatta anche coi seguenti sali:

<sup>(1)</sup> Vedi questi Rendiconti, 1° sem. 1901, pag. 297.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Genova.

*Triazolo dal Feniltriazolo  
asimmetrico:*

Aghi bianchi fusibili a 120-121°  
 Sublima sotto 100°  
 Nitrato fonde a 138°  
 Ossalato fonde 241°  
 Cloroplatinato cristallizzato fonde  
 a 73-75°  
 Cloroplatinato anidro si decompone  
 a 167-170° — Bollito con acqua  
 dà il composto Anderson.

*Triazolo dal Feniltriazolo  
simmetrico:*

Aghi bianchi fusibili a 120-121°  
 Sublima sotto 100°  
 Nitrato fonde a 139°  
 Ossalato fonde a 241-242°  
 Cloroplatinato cristallizzato fonde  
 a 73-75°  
 Cloroplatinato anidro si decompone  
 a 167-170° — Bollito con acqua  
 dà il composto Anderson.

Nessuna differenza si notò nelle solubilità coi diversi solventi: identici appaiono anche al microscopio i composti ottenuti col nitrato d'argento, cloruro mercurico, solfato ramico, cloruro ramico in presenza di acido cloridrico.

Ecco la descrizione di questi sali che mi servirono alla identificazione:  
*Cloroplatinato di triazolo* ( $C_2N_3H_3 \cdot HCl$ )<sub>2</sub> PtCl<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O. Si forma sciogliendo il triazolo in quanto basta di acido cloridrico concentrato, quindi si aggiunge cloruro platinico molto concentrato. Talvolta si separa subito il prodotto, spesso invece rimane in soluzione soprassatura ed allora si bagna col liquido la punta di una bacchetta, si evapora a leggero calore finchè si veda un po' di sostanza solida e con questa si eccita la cristallizzazione e si ottengono aghi sottilissimi, lunghi, splendenti giallo-aranciati. Furono raccolti e lavati con acido cloridrico di media concentrazione

- gr. 0,3282 di sostanza seccata all'aria persero alla stufa, prima a 60-70°,  
 eppoi a 100° fino a peso costante gr. 0,0538 di acqua;
- gr. 0,9519 di sostanza cristallizzata dall'acido cloridrico persero alla stufa  
 gr. 0,158 di acqua;
- gr. 0,413 di sostanza cristallizzata dall'acido cloridrico persero alla stufa  
 gr. 0,0693 di acqua e per calcinazione lasciarono gr. 0,123 di platino.

	trovato per %	calcolato
H <sup>o</sup> O	16,36 — 16,59 — 16,77	16,46
Pt	29,78	29,72

Il cloroplatinato idrato fonde a 73-75° o per meglio dire si scioglie nella sua acqua di cristallizzazione. Quando è anidro comincia a rammollirsi a 167° e si decompone a 170°. All'aria riprende l'acqua di cristallizzazione lentamente: in una prova fatta dopo tre ore era aumentato del 4 % in peso; dopo una notte di 13,26 % e dopo 24 ore aveva ripreso quasi totalmente le molecole d'acqua. È assai solubile anche a freddo nell'acido cloridrico, nell'acqua e un po' meno nell'alcool.

*Tetracloroplatotriazolo*  $(C_2N_3H_3)_2PtCl_4$ . Il cloroplatinato normale scaldato a  $170^\circ$  per varie ore perde due molecole di acido cloridrico. La determinazione fu fatta partendo dal sale idrato gr. 0,3282 di sostanza persero a  $100^\circ$  gr. 0,0538 di acqua, e a  $170^\circ$  fra acqua e acido cloridrico il peso diminuì di gr. 0,0932.

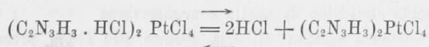
	trovato per %	calcolato
$2HCl + 6H^2O$	28,10	27,59

Scaldato a temperatura superiore perde ancora acido cloridrico. Si può ottenere anche facendo bollire per un paio d'ore la soluzione acquosa e diluita del cloroplatinato normale. Il liquido diventa opalescente e quindi si depone una polvere tenuissima come il magistero di solfo. Questo precipitato di un colore giallo chiaro anche al microscopio non mostra nessuna apparenza cristallina. È pochissimo solubile nell'acqua bollente e insolubile a freddo. Scaldato fino a  $270^\circ$  non fonde.

Gr. 0,3248 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,1323 di platino.

	trovato per %	calcolato
Pt	40,76	41,05

La sostanza, che ha tutte le caratteristiche dei composti Anderson, mostra però un comportamento nuovo coll'acido cloridrico bollente: riprende cioè le due molecole di acido cloridrico riformando il cloroplatinato normale. La reazione è dunque reversibile



Werner ha potuto, è vero, riottenere il cloroplatinato normale di piridina dal composto Anderson (1), ma scaldando in tubo chiuso a  $180^\circ$  per varie ore. Nel nostro caso basta far bollire la sostanza nell'acido cloridrico concentrato per pochi minuti perchè si sciogla, e per concentrazione si ottiene il cloroplatinato normale nei soliti aghi fusibili a  $70-75^\circ$  e decomponibili a  $167-170^\circ$ , se sono anidri.

*Nitrato di triazolo*  $C_2N_3H_3, NO_3H$ . Si forma sciogliendo nell'acido diluito il triazolo e si ottengono dei cristallini bianchi, duri, prismatici assai solubili nell'acqua anche a freddo e discretamente nell'alcool. Fonde a  $138^\circ$  in un liquido incolore da cui si separano delle bollicine. Questo sale è stato ottenuto anche da Hantzsch e Silberrad dalla tetrazolina coll'acido nitroso (1).

gr. 0,154 di sostanza dettero 55,2 cc. d'azoto a  $18^\circ$  e 765 mm.

	trovato per %	calcolato
N	42,45	42,42

(1) Zeits. anorg. Ch. XV, 123.

*Ossalato di triazolo*  $C_2N_3H_3 \cdot C_2O_4H_2$ . Si ottiene aggiungendo del triazolo ad una soluzione satura di acido ossalico. Cristallizzato dall'acqua si ottiene in piccolissimi cristalli bianchi lucenti che si decompongono a  $241^\circ$ . E poco solubile nell'acqua fredda e discretamente a caldo.

Gr. 0,1802 di sostanza dettero 39 cc. d'azoto a  $9^\circ$  e 762 mm.

	trovato per %	calcolato
N	26,44	26,41

*Triazolo ramico*  $(C_2N_3H_2)_2Cu$ . Fu preparato aggiungendo solfato ramico alla soluzione di triazolo. Precipita come polvere azzurra indistintamente cristallina, insolubile nell'acqua e solubile negli acidi.

gr. 0,6965 di sostanza dettero gr. 0,279 di ossido di rame.

	trovato per %	calcolato
Cu	31,77	31,87

Questo triazolo ramico trattato con acido cloridrico piuttosto concentrato si converte in una polvere verde cristallina caratteristica poco solubile. Lo stesso prodotto si produce con una soluzione cloridrica di triazolo e cloruro ramico. Raccolto e lavato con acido cloridrico si mantiene inalterato, mentre lavato con acqua pura si dissocia e si riforma il triazolo ramico.

Nel terminare questa Nota annuncio che facendo agire l'ioduro di metile sul composto sodico del triazolo, ho ottenuto un *n*-metiltriazolo fusibile a  $20^\circ$  e bollente a  $183^\circ$ . Siccome è differente da quello simmetrico di Freund sembra che la sostituzione sia avvenuta in posizione asimmetrica. Questo fatto però nulla toglie alle considerazioni di tautomeria riguardanti la formula del triazolo.

**Geologia.** — *Rocce trachitiche del cratere di Fondo Riccio nei Campi Flegrei. I. Salotrachite nera ad augite ed egrina.*  
Nota di E. MANASSE, presentata dal Corrispondente DE STEFANI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Berichte, 1900, pag. 85.