

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Come sotto vedremo, i sali da noi analizzati appartengono tutti al tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}''$, confermando appieno che la costituzione che compete a tali stannati è veramente quella rappresentata dalla formula ossidrilata.

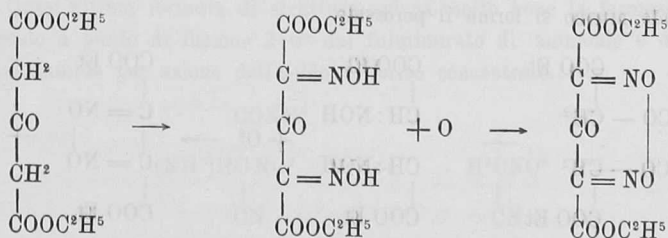
Al contrario degli stannati di sodio e di potassio, dei quali, come abbiamo visto, si sono occupati parecchi chimici, può ben dirsi che l'unico che si sia occupato di altri stannati metallici (sempre del tipo α) è Ditte (1), de' cui lavori terremo conto al momento opportuno.

Abbiamo tentato anzitutto di preparare lo stannato di argento, precipitando con soluzione di nitrato di argento una soluzione di stannato di potassio, purissimo. Si forma in tal caso un precipitato amorfo, fioccoso, di colorito dapprima giallognolo, che poi imbrunisce rapidamente ed allo stato di secchezza assume un colorito marrone-scuro. Le numerose analisi eseguite su questo sale, seccato su acido solforico fino a costanza di peso, sebbene si avvicinino moltissimo ai valori che si calcolano per la formula $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{Ag}^2$, non offrono le coincidenze desiderabili, in seguito ad alterazioni cui va forse soggetto il sale.

Una notevole stabilità è assunta al contrario dal sale di piombo.

Chimica. — *Azione dell'acido nitrico sull'etere acetone-di-carbonico.* Nota di C. ULPANI e L. BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Henry e Peckmann (2) per azione dell'acido nitrico fumante carico di vapori nitrosi sopra l'etere acetone-di-carbonico ottennero un prodotto giallo, cristallino, che fondeva a 116° e che dimostrarono essere il perossido dell'etere di-nitroso-acetondicarbonico: secondo essi si formerebbe dapprima l'etere di-nitroso che non fu potuto isolare e che per azione ulteriore dell'acido nitrico darebbe acqua e il perossido



Ripetendo questa preparazione, noi abbiamo potuto constatare che insieme a tale perossido si forma un olio azotato, anzi modificando le condizioni, in

(1) Comptes-Rend. 96, 701 (1883).

(2) Ber. 26, 1001.

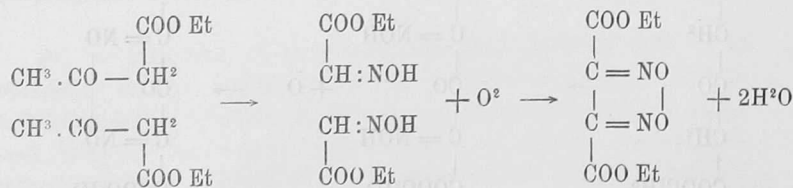
cui lavoravano Henry e Peckmann, ossia impiegando acido nitrico fumante non saturo di vapori nitrosi ed operando alla temperatura ordinaria, abbiamo potuto ottenere, quale prodotto dell'azione dell'acido nitrico sull'etere acetondicarbonico, soltanto questo olio azotato, che si poteva purificare dalle tracce del perossido che lo accompagnavano distillando in corrente di vapore.

Quest'olio azotato trattato con ammoniaca concentrata, si trasforma quasi quantitativamente in un prodotto cristallino, che può essere ottenuto purissimo con una sola cristallizzazione dall'acqua, in cui è quasi insolubile a freddo e abbastanza solubile alla temperatura di ebollizione.

Questo composto fonde a 216°; ha per formola bruta $(\text{CHNO})^n$ ed è del tutto identico al prodotto fondente a 216° che Steiner (1) ottenne per azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio, e che uno di noi (2) insieme a Ferretti ottenne per azione pure dell'acido solforico concentrato sulla nitro-malon-amide.

L'olio azotato invece è stato riconosciuto identico al perossido dell'etere ossimido acetico, preparato prima da Propper e poi da Cramer per azione dell'acido nitrico fumante sull'etere aceto-acetico; i due composti non solo presentano una medesima composizione e le medesime proprietà, ma si comportano ugualmente di fronte all'ammoniaca concentrata. Infatti noi abbiamo trattato il composto di Propper con ammoniaca concentrata: esso si comporta in modo affatto uguale al prodotto ottenuto dall'etere acetoni-carbonico trasformandosi dopo pochi minuti con forte sviluppo di calore nel prodotto $(\text{CHNO})^n$ fondente a 216°; anzi partendo dall'etere aceto-acetico, si ha un metodo molto comodo per la preparazione di questo prodotto; facendo agire l'acido nitrico fumante sull'etere aceto-acetico si ha un rendimento in perossido di circa il 70 %, e trattando questo con ammoniaca concentrata si ha un rendimento quasi quantitativo del composto fondente a 216°.

Il meccanismo dell'azione dell'acido nitrico fumante saturo di vapori nitrosi sull'etere aceto-acetico è stato illustrato da Cramer: in un primo tempo si forma acido ossimido acetico, in un secondo tempo per l'azione ossidante dell'acido nitrico si forma il perossido

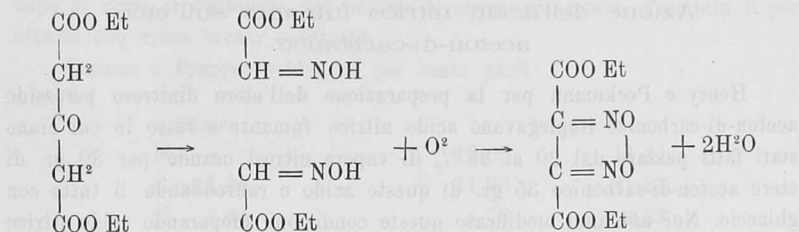


Affatto analogamente noi crediamo che si comporti l'etere acetoni-carbonico; in un primo tempo si ha contemporaneamente alla fuoriuscita

(1) Ber. 9, 781.

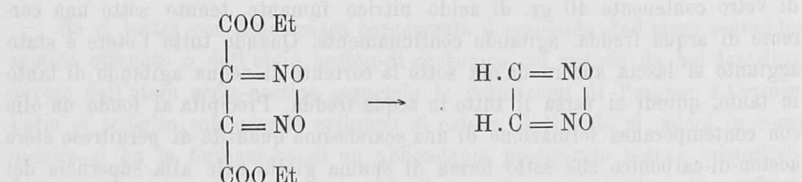
(2) Gazz. Chim. 22. 1902.

del Co (Co-abspaltung) la formazione dell'etere ossimido acetico che poi per ossidazione dà luogo al perossido di Cramer.

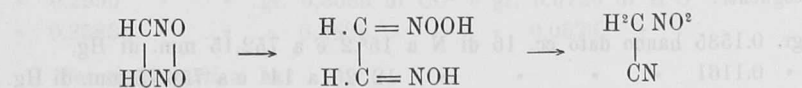


Più difficile è spiegare la formazione del composto fondente a 216°.

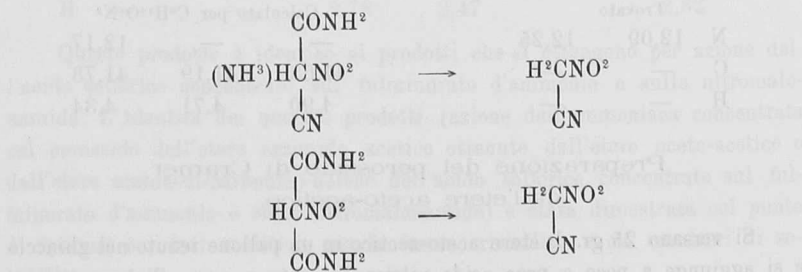
Si può immaginare che l'ammoniaca concentrata si limiti a decarbossilare il dinitroso-perossido.



ma allora il composto fondente a 216°, sostanza stabilissima, avrebbe la medesima formula di struttura che Hollemann assegna all'acido fulminico e costituirebbe il primo termine della serie dei perossidi, primo termine ancora sconosciuto, ma che secondo Angeli dovrebbe essere instabilissimo, oppure si può ammettere che tale perossido si formi e che appena formato subisca quello speciale processo d'idratazione e disidratazione che Angeli ha invocato per la formazione del nitroacetoneitrile



Quest'ultima formula di struttura spiega molto bene la formazione del composto a punto di fusione 216° dal fulminurato di ammonio e dalla nitromalonamide per azione dell'acido solforico concentrato.



tuttavia non spiega la sua stabilità di fronte all'ammoniaca.

Gli studi sulla costituzione di questo composto fondente a 216° saranno proseguiti.

Azione dell'acido nitrico fumante sull'etere
acetone-di-carbonico.

Henry e Peckmann per la preparazione dell'etere dinitroso perossido acetone-di-carbonico impiegavano acido nitrico fumante e rosso in cui erano stati fatti passare dal 20 al 25 % di vapore nitroso usando per 30 gr. di etere acetone-di-carbonico 35 gr. di questo acido e raffreddando il tutto con ghiaccio. Noi abbiamo modificato queste condizioni adoperando acido nitrico fumante leggermente colorato e per una parte di etere acetone-di-carbonico 4 parti di acido, raffreddando con acqua. Si pongono 10 gr. di questo etere acetone-di-carbonico in una buretta e si lasciano gocciolare in un palloncino di vetro contenente 40 gr. di acido nitrico fumante, tenuto sotto una corrente di acqua fredda, agitando continuamente. Quando tutto l'etere è stato aggiunto si lascia ancora un'ora sotto la corrente di acqua agitando di tanto in tanto, quindi si versa il tutto in acqua fredda. Precipita al fondo un olio con contemporanea formazione di una scarsissima quantità di pernitroso etere acetone-di-carbonico che sotto forma di spuma gialla sale alla superficie del liquido. L'olio, separato per filtrazione e lavato bene con acqua, vien posto in un apparecchio a distillazione in corrente di vapor d'acqua. Il pernitroso che poteva inquinare l'olio non viene trasportato dalla corrente di vapore, resta e si riottiene tale e quale nell'apparecchio. L'olio che distilla in corrente di vapore è incolore, solubile in alcool, in etere e in benzolo; separato dall'acqua per filtrazione e lavato, viene filtrato per una serie di filtri asciutti. Tenuto in essiccatore fino a costanza di peso, ha dato all'analisi i risultati seguenti:

gr. 0,1535 hanno dato cc. 16 di N a 15°2 e a 752,15 mm. di Hg.
 " 0,1161 " " " " 12,25 a 14° e a 756,75 mm. di Hg.
 " 0,3003 " " gr. 0,4584 di CO² e gr. 0,1327 di H²O
 " 0,2438 " " " 0,3687 " " " 0,1034 "

Per cento parti si ha:

	Trovato		Calcolato per C ⁸ H ¹⁰ O ² N ²		
N	12,09	12,25	—	—	12,17
C	—	—	41,63	41,19	41,73
H	—	—	4,90	4,71	4,34

Preparazione del perossido di Cramer
dall'etere aceto-acetico.

Si versano 25 gr. di etere aceto-acetico in un pallone tenuto nel ghiaccio e si aggiunge a poco a poco acido nitrico fumante e rosso. Si ha una rea-

zione violenta con piccole esplosioni che cessano alla fine della reazione. Finite queste esplosioni si aggiunge altrettanto acido di quello aggiunto e dopo si versa il contenuto del pallone in acqua ghiacciata. Precipita il pernitroso che viene lavato e filtrato.

Cramer e Propper ottengono per cento parti:

	Cramer	Propper	Propper
N	—	12,06	11,41
C	41,28	41,90	41,85
H	4,44	4,76	4,83

Azione dell'ammoniaca sul perossido dell'etere ossimido-acetico.

Se si tratta con ammoniaca concentrata il perossido dell'etere ossimido-acetico ottenuto o dall'etere acetone-di-carbonico col metodo da noi descritto, ovvero dell'etere aceto-acetico seguendo le indicazioni di Propper e Cramer, l'olio si scioglie con grande sviluppo di calore, il liquido si colora in rosso mentre si ha la formazione di un abbondante precipitato bianco cristallino. L'operazione va condotta aggiungendo l'ammoniaca poco alla volta, raffreddando fortemente sotto corrente d'acqua e agitando continuamente.

Il precipitato cristallino che si ottiene viene purificato per cristallizzazione dall'acqua bollente.

L'analisi di questa sostanza ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,1221	hanno dato cc. di azoto	33,7	a 19°	e a	760,50	mm. di Hg.
" 0,1030	" " "	28,4	a 12°,25	e a	738,25	mm. di Hg.
" 0,2990	" " "	gr. 0,3085	di CO ²	e gr. 0,0750	di H ² O	
" 0,2583	" " "	0,2628	" " "	0,0573	"	

Per cento parti si ha:

	Trovato		Calcolato per (CNHO) ⁿ		
N	31,75	31,71	—	—	31,54
C	—	—	28,13	27,74	27,90
H	—	—	2,78	2,47	2,32

Questo prodotto è identico ai prodotti che si ottengono per azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio e sulla nitromalonamide. L'identità dei quattro prodotti (azione dell'ammoniaca concentrata sul perossido dell'etere ossimido acetico ottenuto dall'etere aceto-acetico o dall'etere acetone-di-carbonico-azione dell'acido solforico concentrato sul fulminurato d'ammonio e sulla nitromalonamide) è stata dimostrata col punto di fusione, coi dati analitici, con la forma cristallina e coi caratteri di solubilità.