

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

Chimica. — *Sulla trasformazione del pirrolo in indoli. Sintesi del Bz.1.4-dimetilindolo.* Nota di G. PLANCHER ed A. CARAVAGGI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

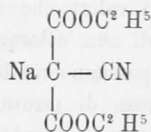
Chimica. — *Elettrosintesi nel gruppo dei ciano-derivati.* Nota di C. ULPIANI e G. A. RODANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Attualmente non si hanno esempi di accoppiamento elettrolitico degli anioni nel gruppo dei ciano-derivati.

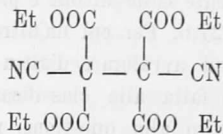
Invero Weems aveva fatta l'elettrolisi del sale sodico dell'etere cianacetico, ma riotteneva l'etere cianacetico inalterato, accanto a un po' d'acido cianacetico, « senza avere alcun accenno alla formazione di etere dicianosuccinico » (1).

Noi abbiamo ripetuta l'esperienza di Weems, variandone in molti modi le condizioni, senza ottenere alcun risultato positivo.

Invece, partendo dal sale sodico dell'etere cianomalonico



potemmo giungere con ottimo rendimento al prodotto appaiato dovuto all'unione elettrolitica degli anioni e rispondente alla formula:



Sottoposto infatti all'elettrolisi il sale sodico dell'etere cianomalonico in soluzione acquosa, si otteneva, alla fine dell'operazione, un prodotto ben cristallizzato, che fu riconosciuto come l'unione elettrolitica degli anioni, per le seguenti ragioni:

(1) American chemical Journal, vol. 16, pag. 569.

1° L'analisi dà una percentuale di carbonio, idrogeno, azoto e di CN, quest'ultimo determinato sotto forma di cianuro d'argento e d'argento metallico, corrispondente alla formula data.

2° L'etere cianomalonico è liquido: il prodotto ottenuto dopo l'azione della corrente elettrica è solido, benissimo cristallizzato in rombi, che, se la cristallizzazione non viene disturbata, raggiungono la dimensione di un mezzo centimetro di lato.

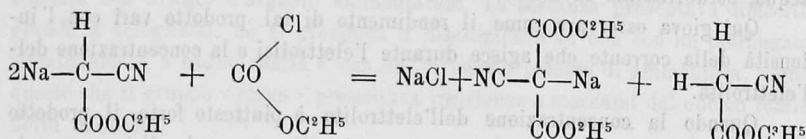
3° L'etere cianomalonico acidificato dà con una goccia di percloruro di ferro una intensissima colorazione rossa: il prodotto da noi ottenuto — nelle medesime condizioni — non dà alcuna colorazione col cloruro ferrico.

4° L'etere cianomalonico è solubile negli alcali: il nostro prodotto è insolubile.

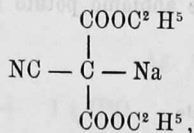
5° Il peso molecolare del prodotto elettrosintetico (determinazioni crioscopiche in benzolo) è doppio di quello dell'etere cianomalonico.

Sperimentalmente si procedette così:

Il sale sodico dell'etere cianomalonico fu preparato secondo il metodo indicato da Haller (1), sciogliendo etere cianacetico in alcool assoluto, aggiungendo a questa soluzione alcoolato sodico ed etere clorocarbonico. Le proporzioni stechiometriche sono calcolate secondo la seguente reazione:



Unica modificazione apportata al metodo di Haller è stata la seguente: distillato l'alcool del miscuglio e ripreso il residuo con acqua; Haller suggerisce di lasciar la soluzione a sè sotto ad una campana ad essiccazione fino ad ottenere da essa la cristallizzazione del derivato sodico



ma l'attendere che questo precipitato aghiforme si presenti è cosa estremamente lunga; noi attendemmo più di 15 giorni senza ottenere il minimo accenno di cristallizzazione. Si ricorse perciò all'evaporazione diretta: si formò

(1) Annales de chimie et de physique, 6^a série, vol. 16, pag. 426.

tosto un olio rosso, denso, che quindi si rapprese riducendosi ad una massa cristallina e trasmise la cristallizzazione a tutta la massa liquida. Osservazioni microscopiche ed una determinazione d'azoto ci confermarono la purezza del sale sodico ottenuto.

Questo sale fu sciolto in acqua e quindi sottoposto alla corrente elettrica.

La cellula elettrolitica era formata di un semplice Becker in cui erano immerse due lamine di platino. Al chiudersi del circuito si osservava che, mentre avveniva un forte svolgimento di idrogeno, al polo positivo non si sviluppavano che minime tracce di ossigeno, fenomeno questo che sempre accompagna i processi elettrosintetici e che quindi subito ci dava a divedere come un processo elettrosintetico realmente avvenisse.

Infatti dopo breve tempo apparirono alla superficie del liquido elettrolita delle goccioline d'olio giallastro che aumentavano mano a mano e quindi si condensavano, si raggrumavano e finivano per diventare una massa cristallina. Anche all'elettrodo positivo si conglomeravano parecchie di queste goccioline densissime, solide quasi, mentre altre erano sparse per l'elettrolita, altre infine erano cadute in fondo alla cellula elettrolitica.

Tolto meccanicamente questo prodotto, lo si distese su una mattonella porosa abbandonandolo per qualche tempo a sè.

Si otteneva alla fine un prodotto cristallino, bianchissimo, insolubile in acqua, solubilissimo in alcool, etere, cloroformio e benzolo.

Qui giova osservare come il rendimento di tal prodotto vari con l'intensità della corrente che agisce durante l'elettrolisi e la concentrazione dell'elettrolita.

Quando la concentrazione dell'elettrolita è piuttosto forte, il prodotto elettrolitico si presenta oleoso e stenta a cristallizzare, anche disteso su mattonella, ove, evidentemente, parte del prodotto va perduta. Diminuendo la concentrazione si va mano a mano ottenendo un prodotto che si mostra più facile alla cristallizzazione, e si può giungere al punto da ottenerlo cristallino e bianco, quindi di un grado di purezza già rimarchevole, nella stessa cellula elettrolitica.

Le condizioni migliori che abbiamo potuto accertare per la nostra elettrolisi sono le seguenti:

| Intensità di corrente | Concentrazione |
|-----------------------|----------------|
| 0,2 — 0,25 ampères | 1 %. |

In tali condizioni il rendimento è del 21 %.

Come mezzo di soluzione per la purificazione del prodotto scegliemmo l'alcool al 60 %. Dopo due cristallizzazioni ottenemmo un prodotto benissimo cristallizzato, dal punto di fusione costante a 56°-57°.

Tale composto fu sottoposto all'analisi:

- I. gr. 0,2685 dettero cc. 16,2 di N alla temperatura di 16°,5 ed alla pressione di 757 mm.
 II. gr. 0,2504 dettero cc. 15,7 di N alla temperatura di 20°,5 ed alla pressione di 762,6 mm.
 III. gr. 0,2479 dettero gr. 0,4423 di CO₂ e gr. 0,123 di H₂O.

| Calcolato per | | Trovato | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|------------|------|------|
| | | I. | II. | III. |
| H ⁵ C ² OOC | COOC ² H ⁵ | C: 48,60 % | — | — |
| NC — C — C — CN | + 1½ H ₂ O | H: 5,82 % | — | — |
| H ⁵ C ² OOC | COOC ² H ⁵ | N: 7,08 % | 6,99 | 7,17 |

Però siccome l'acqua di cristallizzazione non può determinarsi, poichè a 100° la sostanza non resiste, si decompone e non raggiunge mai un peso costante, così poteva rimanere il dubbio che non si trattasse più di un ciano-composto, ma eventualmente di un'amide, cioè che il gruppo CN si fosse trasformato in un gruppo CONH², sicchè la sostanza fu sottoposta ad un'analisi di acido cianidrico.

Seguendo il metodo di Feldhaus (1), quantità pesata della sostanza fu trattata con nitrato d'argento ammoniacale. La sostanza presentava difficoltà grande a sciogliersi, nè si giungeva a discioglierla se non con un prolungato riscaldamento a bagno maria e con un fortissimo eccesso di ammoniaca, segno questo che il gruppo « ciano » presentava resistenza a staccarsi dal nucleo totale della molecola.

Poscia, a freddo, il cianuro d'argento fu precipitato mediante acidificazione con acido nitrico. Quindi su filtro seccato a 100° fu determinato il cianuro d'argento, che, calcinato, fu poi controllato allo stato d'argento metallico.

I. gr. 0,3482 di sostanza dettero gr. 0,2288 di Ag. CN.

II. gr. 0,3482 di sostanza dettero gr. 0,1839 di Ag.

| Calcolato per | | Trovato | |
|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------|---------|
| | | I. | II. |
| H ⁵ C ² OOC | COOC ² H ⁵ | Ag. CN: 67,84 % | 65,47 % |
| NC — C — C — CN | + 1½ H ₂ O | | |
| H ⁵ C ² OOC | COOC ² H ⁵ | Ag. 54,68 % | 52,81 % |

Del nostro prodotto abbiamo inoltre fatto due determinazioni di peso molecolare (determinazioni crioscopiche in benzolo):

(1) Fresenius, *Traité d'analyse chimique quantitative*, première partie, pag. 415.

- Punto di congelazione del benzolo: + 5°,72.
- I. gr. 0,3108 di sostanza, disciolti in gr. 13,0380 di benzolo, portano il punto di congelazione di questo a + 5,40°.
- II. gr. 0,4038 di sostanza disciolti in gr. 13,0380 di benzolo, ne portano il punto di congelazione a + 5,32°.

| Peso molecolare calcolato per | | Trovato | |
|--|-------------------------------------|---------|------------|
| | | I. | II. |
| $\begin{array}{c} \text{H}^5\text{C}^2\text{OOC} \\ \\ \text{NC} - \text{C} - \text{C} - \text{CN} \\ \quad \\ \text{H}^5\text{C}^2\text{OOC} \quad \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{array}$ | $+ 1\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ | 395 | 364 377 |

Il nostro prodotto fu anche sottoposto alla distillazione; ma questa non potè effettuarsi nè a pressione ordinaria, nè nel vuoto, poichè esso si decomponneva con violenza.

Chimica. — *Su di un ossifluoruro di Uranio* (1). Nota di F. GIOLITTI e G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Quando si trattano con acido fluoridrico le soluzioni di sali uranosi (Ux'_4), o quando si riducono le soluzioni di sali di uranile ($\text{UO}_2 \text{x}'_2$) in presenza di acido fluoridrico, si ottiene un precipitato di un bel color verde, a struttura polverosa e quasi completamente insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti. Questo composto che, (come uno di noi ha mostrato) (2), si presta assai bene alla determinazione quantitativa dell'uranio, deve evidentemente essere, per il suo modo stesso di formarsi, della forma Ux'_4 . In fatti UF_4 fu appunto la formola che pel primo Bolton (3) assegnò a questo composto: bisogna però notare che tale formola fu dedotta dal Bolton in base a risultati analitici molto discordanti (fino ad aversi differenze del 5-6 per 100 nella determinazione dell'uranio e del 3-4 per 100 in quella del fluoro), discordanza perfettamente spiegabile quando si tenga conto della difficoltà che presenta la purificazione del fluoruro uranoso preparato facendo agire l'acido fluoridrico sull'ossido salino di uranio U_3O_8 .

Il Bolton osserva che, trattando l'ossido salino di uranio U_3O_8 ($\text{UO}_2 + 2\text{UO}_3$) con soluzione di acido fluoridrico, si ottiene una soluzione gialla contenente un ossifluoruro dell'uranio esavalente, e una polvere verde che egli riconosce per un fluoruro dell'uranio tetravalente e a cui, come dicemmo, dà la formola

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma, giugno 1904.

(2) Gazz. Chim. It., t. XXXIV, II, pag. 166.

(3) Jahresberichte 1866, pag. 209; Zeitschr. f. chem. [2] 353.