

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

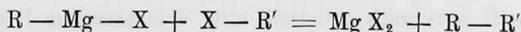
1905

Chimica. — *Sulla basicità normale dei periodati alcalini.*
 Nota di F. GIOLITTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

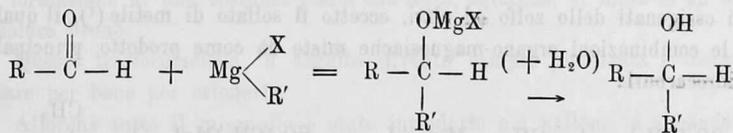
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione del cloruro di solforile sulle combinazioni organo-magnesiache miste* (1). Nota di BERNARDO ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Dalle ricerche già numerose eseguite sui composti organo-magnesiachi misti di Grignard, due fatti principali sul loro comportamento sono stati messi in evidenza. Il primo è ch'essi agiscono con alcuni composti alogenati eliminando il sale o i sali di magnesio e unendo i due radicali, analogamente a ciò che avviene col sodio nella reazione di Wurtz:



Il secondo fatto, di gran lunga più interessante e di estensione più vasta, è che agiscono con tutti quei corpi che contengono nella loro molecola il gruppo = CO, qualunque sia la loro funzione: aldeidi o acetoni, acidi o eteri, dando origine ad alcoli secondari o terziari:



In una Memoria sulle reazioni delle aldeidi sui composti organo-zincici, Wagner (2) aveva concluso che la possibilità di combinarsi con questi composti, per i corpi organici ossigenati, risiedesse nella presenza del gruppo = CO.

Nel 1891 però Beward (3) per i composti organo-zincici, e poco dopo Moureu (4) per le combinazioni organo-magnesiache, arrivarono a dimostrare che il C non è l'elemento indispensabile perchè i composti ossigenati possano

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma, gennaio 1905.

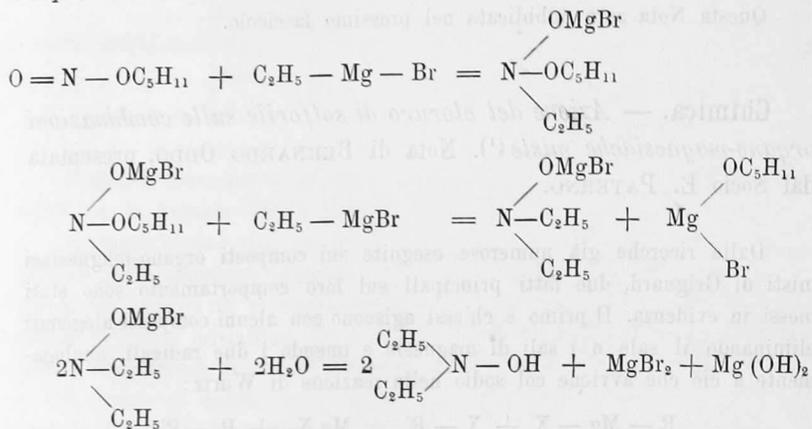
(2) I. russ. chem. Ges. XVI, 348.

(3) Bull. Soc. chim., t. XXVI, pag. 252; 1901.

(4) Comp. rend. d. l'Acad. d. sciences. CXXXII, 38.

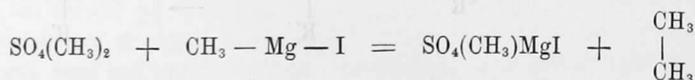
condensarsi con quelli organo-metallici. Essi eseguirono delle ricerche con eteri nitrosi e nitroderivati alifatici e per i composti organo-magnesiaci anche col fenilsulfonato di metile e col solfato di etile.

Con i primi due ottengono infatti delle idrossilamine bialchilate. Così l'azione successiva sul nitrito di amile di due molecole di MgBrC_2H_5 e dell'acqua ha dato la dietilidrossilamina:



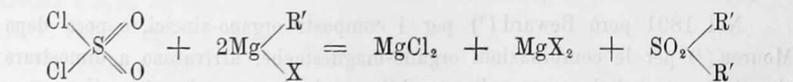
Con i composti ossigenati dello zolfo, Moureu non è riuscito ad ottenere dei prodotti ben definiti: reagiscono molto energicamente, e la decomposizione con l'acqua è addirittura violenta con formazione di prodotti solforati molto volatili e di odore sgradevole.

Nessun altro caso è stato studiato, a quanto io sappia, con questi composti ossigenati dello zolfo ed altri, eccetto il solfato di metile (1), il quale con le combinazioni organo-magnesiache miste dà come prodotto principale gli idrocarburi:



Io allora ho voluto studiare l'azione del cloruro di solforile.

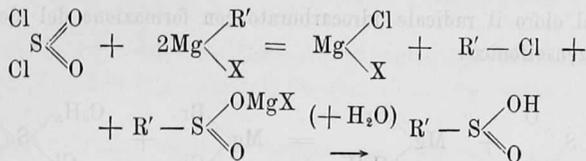
Per le sue proprietà di eliminare facilmente cloro, esso poteva darci anzitutto l'eliminazione della parte minerale con formazione del sulfone:



Poteva avvenire poi che anche l'O pigliasse parte alla reazione, analogamente ai composti carbonilici ed arrivare così per ulteriore azione dell'acqua

(1) Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 488.

all'acido solfinico:



L'esperienza ha dimostrato che è quest'ultima reazione che si compie quasi unicamente.

Parte sperimentale.

Gr. 32 di monobromobenzolo diluito di circa otto volumi d'etere anidro vengono messi a reagire con gr. 4 di magnesio in trucioli insieme a qualche frammento di iodio in un pallone chiuso con un turacciolo a due fori, per uno dei quali passava la canna di un refrigerante messo a ricadere e per l'altro un imbuto a rubinetto.

Dopo che il magnesio si è tutto disciolto, s'immerge il pallone in un miscuglio di ghiaccio e sale, indi servendosi dell'imbuto, si fa cadere a lente gocce gr. 13,7 di cloruro di solforile diluito del doppio suo volume d'etere anidro⁽¹⁾.

La reazione fra i due corpi da principio avviene molto vivamente: ogni goccia produce cadendo un sibilo come di ferro rovente immerso nell'acqua con formazione di una sostanza gialla che tosto, agitando, si muta in un olio di colore bruno.

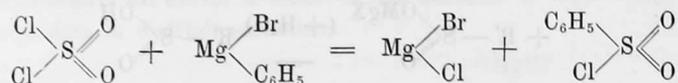
Questa trasformazione in seguito diventa sempre più lenta e bisogna agitare per bene per ottenerla.

Allorchè tutto il miscuglio è stato introdotto nel pallone, si abbandona per alcune ore alla temperatura ambiente, agitando frequentemente. Non si nota nessun cambiamento: si ha sempre l'olio sottostante all'etere leggermente colorato in giallo.

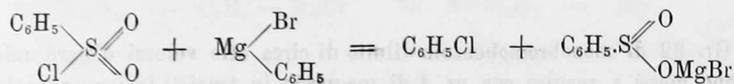
Facendo agire il composto organo-metallico sulla soluzione eterea di cloruro di solforile raffreddato con ghiaccio e sale, la reazione non cambia: si ottiene da principio una sostanza gialla, amorfa, che si deposita al fondo del pallone; dopo però che si è aggiunto quasi la metà della soluzione eterea del composto organo-metallico, essa incomincia a trasformarsi nel solito olio, il che viene a dimostrare esattamente la duplice fase della reazione.

⁽¹⁾ Il cloruro di solforile reagisce a temperatura ordinaria con l'etere; nelle proporzioni da me usate però non ottenevo un sensibile riscaldamento che dopo un tempo relativamente lungo.

In un primo tempo cioè, una molecola di bromuro di magnesio-fenile agisce sul cloruro di solforile eliminando la parte minerale e sostituendo al posto del cloro il radicale idrocarburato con formazione del cloruro dell'acido benzensolfonico:



In un secondo tempo un'altra molecola di composto organo-metallico entra in reazione: il cloro rimasto si elimina sotto forma di clorobenzina, mentre il radicale — MgBr si attacca ad uno degli ossigeni del gruppo SO₂:



Questa duplicità di reazione, mi è stata anche confermata dal composto piridico che ne ho preparato.

Quando sull'olio liberato dall'etere primitivo della reazione e lavato con altro etere anidro, si aggiunge della piridina, si forma una sostanza bianco-sporca, amorfa, alterabile all'aria ed insolubile in tutti i solventi neutri. Sottoposto all'analisi però dà dei risultati del tutto discordanti.

Se si separa l'olio dall'etere per mezzo di un imbuto a rubinetto, si avverte fortemente odore di anidride solforosa, non si rapprende col miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale, ma si forma, anche a temperatura ordinaria, alla superficie una pellicola dovuta evidentemente a parziale decomposizione, provocata dall'umidità.

Se si distilla a pressione ridotta, prima ancora che s'incominci a riscaldare, man mano che si forma la rarefazione si ha un tumultuoso sviluppo di etere e di anidride solforosa e l'olio si rapprende in una massa bianca mucillaginosa analoga all'acido fosforoso, per ritornare nuovamente sotto forma di olio appena cessi la rarefazione.

Riscaldando a 11 mm. di pressione a bagno di lega ho ottenuto diverse frazioni, che ridistillate convenientemente non mi diedero che della bromobenzina e del difenile, ed un residuo minerale nel pallone.

Azione dell'acqua. — Quando si tratta l'olio con dell'acqua a temperatura ordinaria si ottiene un rapido sviluppo di anidride solforosa, si forma della magnesia, ed acidificando fino a soluzione di questa, precipita al fondo del recipiente pochissimo liquido denso che separato dall'acqua ed abbandonato all'aria si rapprende dopo alcuni giorni in una sostanza cristallina dal punto di fusione 74°-78°.

Se si cristallizza ripetutamente dall'alcool acquoso, ho notato che il punto di fusione piuttosto che innalzarsi, va sempre diminuendo fino ad arrivare quasi costantemente a 51°.

Per questo fatto che devesi appunto all'ossidazione dell'acido benzensolfonico, come ha dimostrato Otto (1), bisogna operare con molta cautela nella cristallizzazione.

A reazione finita si separa la maggior parte dell'etere soprastante all'olio per decantazione e si raffredda il pallone con un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale. Indi servendosi dell'imbuto a rubinetto si fa cadere dell'acqua fortemente raffreddata e si lascia in digestione per circa mezz'ora. Si ottiene così a poco a poco della magnesia e non si sviluppa quasi affatto anidride solforosa.

Per disciogliere infine la magnesia, si aggiunge dell'acido cloridrico diluito e raffreddato, tenendo sempre il pallone immerso nel ghiaccio e sale: si hanno in questo modo due strati: l'uno acquoso, l'altro etereo.

Lo strato etereo lasciato all'aria, dopo poco tempo lascia depositare dei cristalli lamellari.

Lavati ripetutamente con etere e poi cristallizzati, da esso fondono a 83°-84°.

Analizzati dopo essiccamento nel vuoto hanno dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2868: CO₂ gr. 0,5298; H₂O gr. 0,1120.

Sostanza impiegata gr. 0,2246: BaSO₄ gr. 0,3626.

	Trovato %	Calcolato per C ₆ H ₆ SO ₂
C	50,38	50,60
H	4,33	4,26
S	22,20	22,55

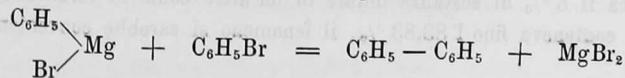
La combustione venne fatta con un miscuglio di ossido di rame e di cromato di piombo; la determinazione di solfo col metodo Carins

La parte acquosa estratta con etere mi fornì nuovo acido benzensolfonico.

L'etere primitivo venne trattato con acqua ed acido acetico.

Lavato ripetutamente con carbonato sodico e distillato dopo averlo asciugato su cloruro di calcio fuso, mi fornì della clorobenzina e del difenile.

La presenza del difenile, come ha dimostrato Grignard, si deve nella preparazione del composto organo-metallico, come prodotto secondario che risulta, analogamente a quanto ho detto avanti, dall'unione dei due alchili, agendo cioè sul prodotto organo-magnesiaco formatosi, il resto dell'etere alogenato che non ha ancora reagito col magnesio:



(1) Liebig's Annalen 145, 317.

Questa reazione secondaria avviene in modo più sensibile col crescere della complessità della formola dell'alchile.

Per azione dell'ioduro di magnesio-etile si ottiene analogamente dell'acido etilsolfonico con rendimenti che variano tra il 55 e 60 % della teoria.

In definitiva l'azione del cloruro di solforile sulle combinazioni organo-magnesiache si riduce quindi a quella che eserciterebbe l'anidride solforosa.

Tale conclusione era necessaria perchè l'anidride solforosa viene assorbita dai zinco-derivati con formazione del sale di zinco dell'acido solfinico.

Chimica agraria. — *Sopra l'uso della torba per la trasformazione della calciocianamide in composti ammoniacali.* Nota di R. PEROTTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Da precedenti esperienze di concimazione con calciocianamide da altri ed anche da me eseguite (1), è sufficientemente messo in chiaro che l'impiego di questo prodotto industriale dell'aria atmosferica per l'agricoltura è subordinato alla preliminare trasformazione di esso in composti ammoniacali. I risultati fino ad ora ottenuti concordano con quanto è noto intorno alla veneficità dell'azoto unito con triplo legame al carbonio, che d'altra parte offre una notevole resistenza a distaccarsi ed a passare in altro legame facilmente assimilabile dalle piante, sia per il dispendio di energia che di regola si richiede come per l'impossibilità, a quanto pare, che possa su di esso esercitarsi un'azione specifica microbiologica.

Tuttavia è facile osservare come dopo un periodo di tempo, di regola abbastanza lungo, che al terreno è stato aggiunto il concime a base di calciocianamide, la vegetazione che sulle prime aveva subito un'azione oltremodo dannosa, se non letale, riprende il suo sviluppo forse con un certo vantaggio: il che sta ad indicare l'avvenuta spontanea trasformazione del concime stesso. Non essendo però senza rischio l'eseguire una tale diretta somministrazione alle culture da cui si attende un reddito agrario, ho voluto intraprendere uno studio per giungere ad una agevole trasformazione della calciocianamide, la quale eventualmente potesse avere anche un valore industriale, e qui sotto riferisco i migliori risultati che ho fino ad ora ottenuto con l'uso della torba.

Nel ricercare il processo della trasformazione mi ha guidato il fatto, già rilevato nel mio citato lavoro, dell'influenza che in esso ha il contenuto umico del suolo così da lasciar supporre che trasportandosi da un mezzo che aveva solo circa il 5 % di sostanze umide in un altro come la torba che nel mio caso ne conteneva fino l'83,83 %, il fenomeno si sarebbe convenientemente

(1) Staz. agrarie ital. 1904, vol. XXXVII, fasc. IX, dalla pag. 787 alla pag. 805.