

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

I. Gr. 0,1410 di sost. grezza diedero cc. 21,5 di azoto a 22° e 760 mm.  
 II. Gr. 0,1121 di sost. PF 214-116° diedero cc. 17,1 di azoto a 21° e 758 mm.

Azoto %	Trovato		Calcolato per $C_{12}H_{13}N_4O$
	I	II	
	17,27	17,31	17,61

Ogni tentativo per arrivare ad isolare una quantità di sostanza pura bastevole per espletarne lo studio riuscì vano.

Tanto il prodotto grezzo che le porzioni fusibili a 174-176° e 214-216° hanno reazione neutra, con acido solforico concentrato danno colorazione gialla che passa a rosso-aranciato, riducono istantaneamente la soluzione alcalina di permanganato potassico e danno precipitati giallo-rossastri con acido cloroplatinico, cloruro mercurico e soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

Però per analogia con quanto ho osservato sopra per il monobenzalacetone, mi sembra essere fuori dubbio che la reazione descritta sia avvenuta nel modo indicato al principio di questa Nota e che il prodotto grezzo costituito da due isomeri sia da considerarsi come un chetone con due nuclei pirazolinici.

**Chimica.** — *Sull'ossido superiore del Nichelio* (1). Nota di I. BELLUCCI ed E. CLAVARI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Nulla di preciso risulta dalla letteratura chimica in riguardo all'ossido superiore del nichelio. La generalità dei trattati ammette che esso sia rappresentato dall'ossido  $Ni^2O^3$ , nel mentre talora accenna molto vagamente alla possibile esistenza di un ossido o di ossidi ancor più elevati. Manca invero un lavoro sistematico, coordinatore delle cognizioni esistenti e specialmente diretto a risolvere tale questione che si affaccia doppiamente importante, perchè dalla esatta conoscenza della forma superiore di ossidazione alla quale può giungere il nichelio, può possibilmente dedursene qualche criterio in pro od in contra alla nuova posizione che oggidi si vuol fare occupare a questo elemento nell'ottavo gruppo del sistema periodico.

Non è d'uopo qui certamente che noi ci fermiamo a considerare tale posizione controversa del nichelio: essa senza dubbio costituisce per il sistema periodico un grave problema da risolversi. Quasi tutti i chimici che si sono recentemente occupati delle determinazioni dei pesi atomici del nichelio e del cobalto, si sono trovati concordi nell'attribuire al nichelio un peso atomico inferiore a quello del cobalto e l'ultimo Berichte della Commissione tedesca dei pesi atomici dà per il cobalto 59,0 e per il nichelio 58,7. Da ciò l'inversione nella posizione relativa occupata fin qui nell'VIII gruppo da questi due metalli, con turbamento di tutta quella mi-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

rabile gradazione che si riscontrava nelle proprietà fisiche e chimiche di questi due elementi, in rapporto sia con quelli eterologhi che con quelli omologhi.

Senza confortarsi nell'opinione di Krüss e Schmidt <sup>(1)</sup> ed anche di Remmler <sup>(2)</sup>, i quali, al contrario di Winkler <sup>(3)</sup>, sostengono che tanto il nichelio che il cobalto fino ad oggi presi in esame abbiano contenuto delle impurezze finora a noi non rivelate (ed in favore di ciò parlerebbero veramente diversi fatti sperimentali), è da augurarsi che tali determinazioni di peso atomico siano ripetute, ponendo nuove ed ancor più scrupolose cure nella difficile purificazione del materiale d'analisi.

Attratti da questo interessante problema, noi abbiamo eseguito un'estesa serie di ricerche dirette ad accertarsi quale sia realmente la forma superiore di ossidazione alla quale può giungere il nichelio, intorno alla quale esistevano, come si è detto, notizie confuse e contraddittorie, in contrasto con le ricerche accurate che sono state invece eseguite in proposito per il cobalto.

Per la ristrettezza dello spazio che ci è qui concesso noi dobbiamo limitarci soltanto a riassumere per sommi capi le conclusioni di queste nostre ricerche, che presto e altrove saranno pubblicate per esteso. In base a tali ricerche, come si vedrà più oltre, possiamo principalmente affermare i seguenti due fatti:

1°) che l'ossido superiore del nichelio è rappresentato dal biossido  $NiO^2$ ;

2°) che tutto l'insieme delle esperienze porta ad escludere l'esistenza dell'ossido  $Ni^2O^3$ , fino ad oggi ammesso da tutti gli autori, e descritto in tutti i trattati come tipo di sesquiossido.

Ne deriva da ciò che gli ossidi del nichelio (facendo astrazione dai possibili tipi salini) sono soltanto rappresentati dal protossido  $NiO$  e dal biossido  $NiO^2$ , e rimane ancora da dimostrarsi la forma trivalente del nichelio, oggi unicamente poggiata sull'esistenza effimera dell' $Ni^2O^3$ .

A maggior chiarezza crediamo opportuno anzitutto di dare un rapidissimo cenno su quanto finora si conosce intorno agli ossidi del nichelio superiori alla forma  $NiO$  e dei quali fino ad oggi si è ammessa l'esistenza.

#### Parte storica.

$Ni^3O^3$ , aq.

È stato ottenuto per riscaldamento del carbonato basico a 300° (Rose) <sup>(4)</sup>

$Ni^3O^4$

<sup>(1)</sup> Berichte 22, 11; 2026 (1889).

<sup>(2)</sup> Zeitschr. anorg. Chemie, 2, 221 (1894).

<sup>(3)</sup> Ibid., 17, 236 (1898).

<sup>(4)</sup> Poggend. Annal., 84, 571.

1° conducendo ossigeno umido sul cloruro nicheloso scaldato a 350°-440° (Baubigny) (1);

2° scaldando l' $\text{Ni}^2\text{O}^3$  in corrente di idrogeno a 190° (Moissan) (2);

3° fondendo il nichelio polveroso con biossido di sodio, al rosso (Dudley) (3).



1° riscaldando cautamente il nitrato nicheloso, polverato, fino a debole arroventamento e fino a che la massa agitata è divenuta omogenea e più non svolge vapori rossi (Berzelius (4), Vorster (5));

2° per debole riscaldamento del clorato (Wächter) (6) o del carbonato all'aria (Proust);

3° per fusione del cloruro nicheloso con clorato potassico (Schulze) (7).

Secondo i dati analitici di questi autori, si deduce che tale ossido presenta generalmente una composizione approssimativa a quella dell' $\text{Ni}^2\text{O}^3$  e contiene meno ossigeno di quello che si calcola per tale formola.

#### *Idrati dell' $\text{Ni}^2\text{O}^3$ .*

$\text{Ni}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ : per elettrolisi di una soluzione alcalina di tartrato di nichelio e potassio. Si depone all'anodo come strato nero splendente: seccato nel vuoto possiede la composizione  $\text{Ni}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ , con un contenuto minore di ossigeno. (Venne effettuata la sola determinazione del nichelio). (Wernicke) (8).

$\text{Ni}^2\text{O}^3 \cdot x\text{H}^2\text{O}$ : l'idrato nicheloso precipitato di fresco, contenente ancora alcali libero, posto in atmosfera di  $\text{SO}^2$  mescolata ad aria ed agitato, viene ossidato ad idrato nichelico, con ozonizzazione dell'aria (Wicke) (9).

Numerosi sperimentatori si sono poi occupati dell'azione che esercitano le soluzioni di ipoclorito, ipobromito e di bromo in presenza di alcali sovra le soluzioni nichelose. Esistono in proposito, come qui sotto si vedrà, notizie molto vaghe e discordanti.

(1) Compt. Rend., 87, 1082 (1880).

(2) Annal. de chim. et phys. [5], 21, 199.

(3) Americ. Chemic. Soc., 18, 901 (1896).

(4) Schw. L., 32, 156.

(5) Dissertation. Göttingen, 1861.

(6) Journ. für prakt. Chem., 30, 327.

(7) Journ. für prakt. Chem. [2], 21, 407.

(8) Poggend. Annalen; 111, 122 (1870).

(9) Zeitschr. Chemie, 8, 86 (1865).

*Ossidazioni con ipocloriti.*

1°. I precipitati che si ottengono dalle soluzioni nichelose, a mezzo dell'ipoclorito di sodio, scompongono l'eccesso di questo svolgendo ossigeno e cloro (Winkelblech) (1).

2°. Mescolando una soluzione nichelosa con acetato ed ipoclorito di sodio e riscaldando all'ebollizione si separa un perossido di nichelio, bleu quasi nero (Popp) (2).

3°. Il perossido di nichelio con eccesso di NaOCl viene trasformato a temperatura ordinaria nell'ossido superiore  $Ni^4O^7$ , svolgendo ossigeno. Riscaldando il miscuglio, tale ossido viene di nuovo ridotto ad  $Ni^2O^3$ , e torna a riformarsi l' $Ni^4O^7$  aggiungendo di nuovo l'NaOCl (Wicke) (3).

4°. Il miscuglio delle soluzioni cobaltose e nichelose, riscaldato alla ebollizione con NaOCl + NaOH, porta alla formazione dei relativi sesquiossidi (Fleischer) (4).

5°. Per azione di NaOH e di un eccesso di NaOCl le soluzioni nichelose, come le cobaltose, danno l'ossido  $Ni^3O^3$ , il quale, riscaldato alla ebollizione, insieme al liquido precipitante, si decompone senza formare ossidi inferiori stabili, per quanto sia probabile che la formazione dell' $Ni^2O^3$  sia una fase del processo. L' $Ni^3O^3$  si decompone anche durante i lavaggi. Essiccato su acido solforico, perde notevolmente ossigeno e si riduce ad  $Ni^2O^3$ ,  $9H^2O$  (Bayley) (5).

6°. L'ossido nero di nichelio, ottenuto con ipoclorito e potassa, risponde esattamente alla formola  $Ni^2O^3$ , tanto che può dosarsi volumetricamente il nichelio in base all'ossigeno attivo di quest'ossido (Carnot) (6).

7°. L'ossido di nichelio ottenuto con ipoclorito e potassa è sempre l' $Ni^2O^3$  (Schröder) (7).

*Ossidazioni con bromo.*

1°. Per azione di bromo e potassa tanto le soluzioni cobaltose che nichelose portano rispettivamente a  $Co^2O^3$  ed  $Ni^2O^3$  (Donath) (8).

2°. Con bromo e potassa si giunge esattamente ad  $Ni^2O^3$  (Carnot, l. c.).

3°. Aggiungendo alle soluzioni nichelose prima bromo e poi potassa, si ha sempre  $Ni^2O^3$  (Schröder, l. c.).

(1) *Annalen der Pharmacie*, 13, 253 (1835).

(2) *Annalen der Pharmacie*, 131, 363 (1864).

(3) *Zeitschr. Chemie*, 8, 303 (1865).

(4) *Journ. prakt. Chemie* [2], 2, 48 (1870).

(5) *Chemic. News*, 39, 81 (1879).

(6) *Compt. Rend.*, 108, 610 (1889).

(7) *Chem. Centralblatt*, I, 931 (1890).

(8) *Berichte* 12, 1868 (1879).

4°. Per azione di bromo e carbonato di sodio sulle soluzioni nichelose si ottengono risultati diversi a seconda che l'operazione si fa procedere rapidamente o lentamente. In certe condizioni possono ottenersi anche ossidi più elevati dell' $Ni^2O^3$ , per quanto non si riuscì ad ottenere il biossido  $NiO^2$ .

Non è possibile di utilizzare l'ossigeno attivo di tali ossidi come base stabile di una determinazione volumetrica del nichelio (Campbell e Trowbridge) (1).

*Ossidazioni con ipobromiti.*

Per azione di ipobromito e potassa sulle soluzioni nichelose si giunge sempre ad  $Ni^2O^3$  (Schröder, l. c.).

$NiO^2$  (?).

Riscaldando al forno elettrico un miscuglio intimo di  $Ni^2O^3$  e di barite anidra si ottiene una massa fusa grigia, dalla quale con una serie di lavaggi e di levigazioni con acqua e poi con alcool si riesce ad isolare dei piccoli cristalli scuri, brillanti, decomponibili lentamente anche con l'acqua a freddo. L'analisi di questo composto ha portato alla formola  $2NiO^2, BaO$  che parlerebbe in favore dell'esistenza del biossido di nichelio (Dufeu) (2).

Come può rilevarsi da questo rapido sguardo storico, le notizie che si hanno intorno all'ossido superiore del nichelio sono piene di contraddizioni, e tutto giustificava l'intraprendere in proposito delle ricerche sistematiche e di indole generale.

Parte sperimentale

Era naturale che i tentativi diretti ad indagare quale fosse il grado di ossidazione superiore al quale può giungere il nichelio, dovevano svolgersi preferibilmente per via umida e talora anche a temperature inferiori alla normale. Difatti le ossidazioni furono quasi tutte da noi compiute per via umida, a partire dal solfato nicheloso, puro, cristallizzato, ed effettuate con svariati mezzi di ossidazione (persolfati, ipocloriti, ipobromiti, bromo, cloro elettrolitico), adoperati in quantità relative variabili, in varie condizioni di diluizione acquosa e di temperatura, ed avendo cura costante che permanesse sempre una decisa reazione alcalina (per  $KHO$  o per  $CO^3K^2$  a seconda dei casi).

Una speciale serie di esperienze ci ha dimostrato che l'ossido superiore del nichelio qualora si essicchi, o all'aria o sovra disidratanti, perde notevolmente ossigeno. Da qui la necessità da parte nostra di prescindere, nella

(1) Journ. Analytic. and Appl. Chem., 7, 301 (1903).

(2) Compt. Rend., 123, 495 (1896).

generalità delle esperienze, dal grado maggiore o minore di idratazione che può conservare quest'ossido ridotto allo stato di secchezza, e, tralasciando questa che era per lo scopo del nostro lavoro una questione del tutto secondaria, di stabilire unicamente il rapporto tra il nichelio e l'ossigeno nei vari idrati nichelici appena lavati e tuttora allo stato umido.

La parte analitica consisteva adunque in dosaggi di nichelio e di ossigeno attivo. Appena che l'idrato nichelico era ben lavato e raccolto su filtro, se ne prelevava una piccola quantità qualsiasi (corrispondentemente non superiore a gr. 0,5 di nichelio), e vi si dosava prima iodometricamente l'ossigeno attivo e quindi nella stessa quantità il nichelio, precipitandolo allo stato di idrato e riducendolo a metallo in corrente di idrogeno. Il nichelio metallico ridotto veniva sempre lisciviato con acqua calda per asportare completamente le tracce di alcali; quindi nuovamente sottoposto alla corrente di idrogeno fino a costanza di peso.

In molti altri casi fu trovato più conveniente e rapido partire da una soluzione di solfato nicheloso, di cui era noto con ogni rigore il titolo in nichelio. Di tale soluzione nichelosa veniva adoperato un numero conosciuto di cmc., se ne precipitava con i vari ossidanti l'idrato nichelico, raccogliendo questo quantitativamente su filtro: si lavava accuratamente e quindi, insieme al filtro, si sottoponeva al dosaggio iodometrico dell'ossigeno attivo. Rapidamente così veniva stabilito il rapporto tra l'ossigeno attivo ed il nichelio.

Qualunque si seguisse di queste due vie, egualmente sicure dal lato del rigore sperimentale, si aveva dunque, come risultato finale, il rapporto tra il nichelio metallico puro e l'ossigeno attivo. Aggiungendo a quest'ultimo l'ossigeno che si calcolava come combinato con il nichelio trovato, allo stato di ossidulo, si aveva la quantità totale di ossigeno nella porzione di ossido analizzata (\*).

Con i vari ossidanti adoperati si ebbero risultati diversi, a seconda specialmente delle condizioni di temperatura a cui si sperimentò. Riportiamo qui sotto i limiti estremi entro cui oscillano i valori raggiunti dall'ossigeno nelle singole ossidazioni, ponendo il Ni = 10.

Ossidante	A caldo	A temper. ordinaria	A 0°
Persolfato di K . . . .	14,50-14,80	13,60-14,60	16,40-16,45
Ipclorito di K . . . .	14,80-15-80	15,60-15,70	17,56-17,91
Bromo . . . . .	15,40-17,09	16,38-17,46	18,28-19,07
Ipobromito di K . . . .	14,70-17,00	16,40-16,80	—
Cloro elettrolitico . . . .	—	15,20-15,60	—

(\*) Nei casi in cui si dovettero analizzare idrati nichelici essiccati, per la determinazione dell'ossigeno attivo si ricorse al metodo iodometrico Bunsen, che dette sempre risultati concordanti con le determinazioni volumetriche dell'ossigeno, eseguite arroventando l'idrato nichelico in corrente di CO<sup>2</sup> (dal CO<sup>2</sup> Mn) e raccogliendo l'ossigeno in azotometro Schiff, a potassa.

In base a questi risultati ed a quelli generali del nostro lavoro, possiamo affermare:

1°. Tanto a caldo che a temperatura ordinaria lo stesso ossidante dà pressochè i medesimi rapporti Ni/O; alla temperatura di 0°, questi però si elevano notevolmente. Il grado di ossidazione che si raggiunge è quindi, a parità delle altre condizioni, in funzione della temperatura alla quale si eseguisce l'ossidazione.

2°. Sul grado dell'ossidazione, oltre che la natura dell'ossidante, influisce notevolmente la celerità con cui si compiono le operazioni inerenti all'ossidazione. I rapporti più bassi sono stati ottenuti allorchè il precipitato si mantenne a lungo in contatto con l'eccesso dell'ossidante; così nell'ossidazioni con persolfato, a temperatura ordinaria, per le quali vennero eseguiti lenti lavaggi per decantazione.

3°. Nessuno degli ossidanti sperimentati ha portato alla formazione dell' $Ni^2O^3$ . I rapporti che si avvicinano a quello che si calcola per  $Ni^2O^3$  ( $Ni/O = 10/15$ ) non sono da considerarsi che come retrocessioni progredienti di una forma di ossidazione superiore.

4°. Il massimo rapporto Ni/O cui noi siamo pervenuti è di 10/19,07, vicinissimo come vedesi al rapporto 10/20, quale si calcola per il biossido  $NiO^2$ . È stato ottenuto per azione del bromo, in presenza di un eccesso di  $CO^2K^2$ , eseguendo tutte le operazioni alla temperatura del ghiaccio fonde ed i lavaggi con soluzione concentrata di  $CO^2K^2$ . Questo elevato grado di ossidazione e tutta la serie delle ossidazioni con bromo, a bassa temperatura, rivelano l'esistenza del biossido  $NiO^2$ , finora unicamente poggiata sull'interpretazione che Dufeu (loc. cit.) ha creduto di dare ai suoi dinicheliti, ottenuti alla temperatura del forno elettrico.

5°. Il biossido di nichelio si presenta con una stabilità limitatissima; perde molto facilmente ossigeno e più o meno a seconda delle condizioni. È però perfettamente irrazionale attribuire ad ognuno dei rapporti Ni/O, che possono risultare casualmente all'analisi, una possibile formola di ossido, come da taluni si è fatto sin qui (es.  $Ni^3O^3$ ,  $Ni^4O^7$ , ecc).

6°. Il biossido di nichelio perdendo ossigeno non si arresta alla forma  $Ni^2O^3$ , che pur dovrebbe costituire un punto di sosta relativamente più stabile. Essiccandosi (all'aria, su  $CaCl^2$ , a 100°) passa *sempre* a rapporti inferiori che si aggirano vicini al  $Ni/O = 10/14,0$  (corrisponderebbe a  $2NiO^2$ ,  $3NiO$ ) ed anche in altri casi a rapporti inferiori (10/13,0).

7°. L'ossido superiore del nichelio deve quindi ritenersi rappresentato dal biossido, a somiglianza dei suoi antichi omologhi, palladio e platino. L'esistenza dell' $Ni^2O^3$  non si rivela in alcun caso. L' $Ni^2O^3$  che si descrive come ottenuto per via secca (vedi parte storica), per riscaldamento cioè del nitrato, clorato, ecc., contiene sempre quantità di ossigeno notevolmente inferiori al rapporto che si calcola per  $Ni^2O^3$ . Le numerose prove che noi



abbiamo ripetuto in proposito ci hanno logicamente dimostrato che riescono vani i tentativi diretti ad ottenere per via secca un ossido superiore così poco stabile, il quale soltanto per essiccamento all'aria si riduce sotto al rapporto  $Ni^2/O^3$ .

8°. Per prove di confronto eseguite infine con l'ossido cobaltico  $Co^2O^3, xH^2O$  (ottenuto da una soluzione cobaltosa a caldo con  $K^2S^2O^8$ ) ci è risultato che questo, anche essiccato a  $100^\circ$  mantiene invece perfettamente inalterato il suo grado di ossidazione. Inoltre un ossido di cobalto (ottenuto, come Hüttner (1), con  $I + KHO$ ) avente allo stato umido un grado di ossidazione  $Co/O = 10/17,8$ , essiccandosi si è stabilmente ed esattamente arrestato al rapporto  $Co^2O^3$ .

Per tutto ciò adunque il nichelio si discosta grandemente dal cobalto che ha forme trivalenti nettamente sviluppate, tra le quali molto notevoli gli allumi. Non è da escludersi in senso assoluto che un ossido  $Ni^2O^3$  possa talora casualmente ottenersi. In certe speciali condizioni ad es. si ottiene apparentemente anche l'ossido  $Pt^2O^3$  che Dudley (2) aveva creduto un sesquiossido di platino e che Wöhler (3) recentemente ha dimostrato non essere altro che un miscuglio dei due ossidi  $PtO^2$  e  $PtO$ . Ma tanto l' $Ni^2O^3$ , qualora si riuscisse ad ottenerlo, che l' $Ni^3O^4$ , il quale, per quanto si conosce, non mostra analogia con l' $Fe^3O^4$ , devono riguardarsi come si riguardano ad es. il  $Pb^2O^3$ , il  $Pb^3O^4$ , come formati cioè dalla varia combinazione del biossido  $NiO^2$  con il protossido  $NiO$ . All'infuori dell'ossido nessun composto si conosce oggi per il nichelio, il quale appartenga ad una forma superiore alla  $NiX_2$ , ed anche i tentativi recentissimi eseguiti in proposito dal Tubandt (4), non hanno certamente condotto ad alcun risultato sicuro e veramente attendibile.

Nell'apprezzamento delle forme di ossidazione del nichelio si è stati sempre e si vuole essere tuttora influenzati dalle analogie che tale metallo presenta con il cobalto, specialmente sotto riguardi fisici. Nichelio e cobalto si rinvengono poi quasi sempre uniti in natura: costituiscono alcune specie minerali isomorfe [così ad es. gli arseniati  $(AsO^4)^2Ni^3, 8H^2O$  ed  $(AsO^4)^2Co^3, 8H^2O$ ], ma questo isomorfismo ha lo stesso valore che può avere ad es. quello che manifesta la Bunsenite  $NiO$ , da un lato con il Periclasio  $MgO$  e dall'altro con la Manganosite  $MnO$ . Da esso non può trarsi alcuna deduzione per ammettere forzatamente un'analogia completa nelle forme superiori di ossidazione del nichelio e del cobalto.

(1) Zeitschr. anorg. Chem., 27, 109.

(2) Americ. Chemic. Journ., 28, 59 (1902).

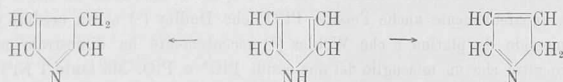
(3) Zeitschr. anorg. Chem., 40, 453 (1904).

(4) Zeitschr. anorg. Chem., 45, 73 (1905).

L'insieme delle nostre esperienze fa concludere che al nichelio spettino soltanto i due tipi di ossidi NiO ed NiO<sup>2</sup> (non considerando i tipi salini), di modo che esso resta più che mai ad occupare con diritto quel posto che finora ha avuto sopra al palladio ed al platino, resistendo tenacemente alle sfavorevoli determinazioni del suo peso atomico.

**Chimica.** — *Trasformazione dei pirroli in derivati del pirazolo* (1). Nota di V. CASTELLANA, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Il cloruro di diazobenzolo agisce sui pirroli e sugli indoli per dare origine a sostanze che venivano riguardate come azocomposti; ma il fatto che i pirroli e gli indoli possono reagire nelle forme tautomere (2) provenienti dalla migrazione dell'idrogeno imminico secondo gli schemi:



ha reso probabile, come per il primo ammise Bamberger (3) ed in seguito ha dimostrato Plancher (4) che la maggior parte di questi prodotti siano da considerarsi come idrazocomposti.

Era quindi da aspettarsi che il benzolazopirrolo, come fa il nitrosopirrolo, reagisse con l'idrossilammina per dare prodotti che derivano dall'idrolisi dell'anello pirrolico.

Allo scopo di portare un nuovo contributo alla conoscenza di questi interessanti composti, e per confermare la superiore veduta, dietro invito del prof. Angeli, ho studiato l'azione dell'idrossilammina sul benzolazo- $\alpha\alpha'$ -dimetilpirrolo di O. Fischer e Hepp (5); e, sebbene le mie esperienze siano incomplete, tuttavia giudico opportuno fare un cenno sopra alcuni risultati cui sono pervenuto.

*Azione dell'idrossilammina sul benzolazo- $\alpha\alpha'$ -dimetilpirrolo.*

Alla soluzione alcolica del monoazo- $\alpha\alpha'$ -dimetilpirrolo, preparato seguendo le indicazioni di O. Fischer ed Hepp, venne aggiunto un forte eccesso di

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

(2) Angeli, Rend. Acc. dei Lincei, 1° sem. 1899, 218.

(3) Liebig, Ann. 305 (299).

(4) Gazz. Chim. it. 1902 (450).

(5) Berichte, 19 (2251).