

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

poi cercata nella circostanza che si concede la discontinuità dello spostamento, mantenendo però la regolarità della deformazione.

Ho detto, in principio, che la questione in discorso, non mi pareva oziosa, e cioè questione di parole, come potrebbe affermare, a tutta prima, chi non badasse che alla formola matematica. Mi pare, infatti, che, mantenendo la consueta ipotesi che si prescinda da spostamenti discontinui, possa mantenersi immutato anche il classico teorema che un corpo elastico, che occupa uno spazio finito, e non è soggetto a forze di massa, e a pressioni applicate al contorno, si troverà allo stato naturale.

Chimica. — *Azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici.* Memoria del Socio L. BALBIANO.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

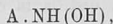
Biografia. — *In ricordo di Leopoldo Pilla.* Nota del Socio T. TARAMELLI.

Fisica. — *Sulla radioattività della sorgente Anticoli-Fiuggi.* Nota del Corrispondente R. NASINI e del dott. G. LEVI.

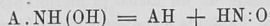
Queste due Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Una nuova reazione della biossiammoniaca.* Nota del Corrispondente ANGELO ANGELI e di FRANCESCO ANGELICO.

I risultati di tutte le esperienze finora eseguite allo scopo di determinare il modo di comportarsi dei derivati dell'idrossilammina



deve A rappresenta il residuo di un acido minerale (o contenente un residuo minerale unito direttamente all'azoto), si spiegano nel modo migliore ammettendo che queste sostanze, per azione degli alcali, vengano scisse nell'acido minerale (o contenente il residuo minerale) e nell'anidride:

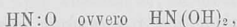


corrispondente alla biossiammoniaca:



Sebbene ancora non ci sia stato possibile isolare la biossiammoniaca, in causa della grande rapidità con cui reagisce sopra se stessa ovvero con altre sostanze presenti, tuttavia le numerose trasformazioni precedentemente descritte si compiono in modo egualmente netto e spesse volte quantitativo; talchè i composti sopra accennati (i quali si possono anche considerare come derivati della biossiammoniaca) nella pratica trovano impiego invece della biossiammoniaca, nello stesso modo che nella maggior parte dei casi, invece p. e. dell'idrossilammina libera si adoperano i sali corrispondenti.

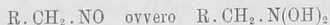
Sia che la biossiammoniaca debba venire considerata secondo l'una o l'altra delle due forme:



era da aspettarsi che essa, come tutte le altre sostanze che nella loro molecola contengono l'aggruppamento:



dovesse reagire anche con i joduri alcoolici per fornire i corrispondenti prodotti di sostituzione:



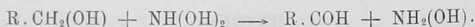
i quali, naturalmente, subito dovevano trasformarsi nell'ossima:



L'esperienza, che si compie con grande facilità, ha pienamente confermate le previsioni e la nuova reazione conduce nettamente alle ossime delle aldeidi corrispondenti agli alcool da cui derivano i joduri impiegati.

Ad una molecola del sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico, sciolto in acqua ed alcool, si aggiungono due molecole di joduro di etile e si bolle per qualche tempo a ricadere; il liquido viene in seguito trattato con poca potassa (per decomporre il nitrito alcoolico eventualmente formatosi come prodotto secondario) e quindi si distilla in corrente di vapore, che trasporta l'ossima dell'aldeide acetica. Venne caratterizzata, come di consueto, bollendo la soluzione acquosa con poco acido cloridrico: l'aldeide distilla ed il residuo, per evaporazione, fornisce notevoli quantità di cloridrato di idrossilammina. Aldeide ed idrossilammina furono a loro volta identificate per mezzo delle solite reazioni.

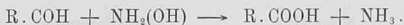
In tal modo, partendo da un alcool primario (passando per il corrispondente joduro) si ottiene l'aldeide e contemporaneamente *la biossiammoniaca viene ridotta ad idrossilammina*:



La biossiammoniaca agisce quindi da ossidante e, come a suo tempo venne dimostrato, da ossidante agisce pure sopra le aldeidi: in questo caso, passando per l'acido idrossammico, si forma idrossilammina e l'acido corrispondente all'aldeide impiegata:



Queste due nuove reazioni presentano una grande analogia con quell'altra trasformazione, nota da lungo tempo, che permette di ossidare una aldeide (passando per l'ossima e successivamente per il nitrile) nell'acido corrispondente:

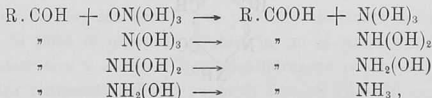


In questo caso, come ognuno vede, *l'idrossilammina viene ridotta ad ammoniaca.*

Queste due trasformazioni subito hanno suggerito l'idea di realizzare l'altra possibilità che ancora mancava per completare la serie: quella cioè di *ridurre l'acido nitroso a biossiammoniaca.* Era prevedibile che fosse possibile effettuare anche questa riduzione, per il fatto che i nitrati ed i nitriti, sottoposti all'azione dei mezzi riducenti forniscono iponitriti: ora per quanto venne dimostrato in precedenti lavori (1) l'acido iponitroso si deve riguardare come un prodotto di polimerizzazione della biossiammoniaca, formata in una prima fase. Ma, data l'instabilità della biossiammoniaca, nel caso nostro le difficoltà si presentavano quasi insuperabili, e solamente ricorrendo ad un artificio fu possibile dare la prova che anche la riduzione dell'acido nitroso a biossiammoniaca si può realmente effettuare.

Trattando infatti con una aldeide il prodotto della reazione del cloruro stannoso sopra i nitriti, si ottiene un liquido che presenta le reazioni degli acidi idrossammici. E del pari le reazioni degli acidi idrossammici le presentano, dopo qualche tempo, i liquidi che si ottengono trattando una aldeide solubile in acqua, con nitrito sodico e successivamente acidificando con acido solforico diluito. Evidentemente in tutti e due questi casi, la formazione dell'acido idrossammico è dovuta all'azione della biossiammoniaca, che si è formata in una prima fase, sopra l'aldeide in eccesso.

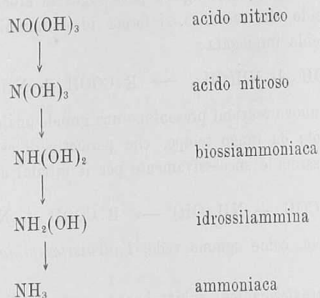
Per quanto indirette, le reazioni sono egualmente dimostrative. Ora, siccome è noto che nell'azione dell'acido nitrico sopra le aldeidi, assieme all'acido corrispondente all'aldeide impiegata si forma anche acido nitroso, potremo riunire nel seguente specchietto le trasformazioni descritte (2):



(1) Angeli, questi Rendiconti, seduta del 4 dicembre 1904.

(2) Per rendere più appariscenti le relazioni che passano fra i prodotti di ossidazione dell'ammoniaca, l'acido nitrico e nitroso vennero rappresentati sotto forma di idrati.

per mezzo delle quali è possibile effettuare le riduzioni successive espresse dallo schema:



In una prossima Nota ci occuperemo delle trasformazioni reciproche.

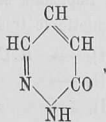
Meccanica. — *Sul principio dei lavori virtuali in rapporto all'attrito.* Nota di G. ALMANZI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Nuovo metodo generale di sintesi di derivati del pirazolo* (1). Nota di GAETANO MINUNNI, presentata dal Socio E. PATERNO.

In questa Nota mi propongo di esporre brevemente i risultati teorici di una prima serie di ricerche sull'azione dell'etere acetoacetico sui fenil-idrazoni di talune aldeidi aromatiche, riservando ad una Memoria successiva, che verrà pubblicata insieme al dott. Guido Lazzarini, la descrizione dettagliata delle esperienze relative.

Questo studio fu intrapreso allo scopo di pervenire ad una nuova sintesi di derivati del *piridazone*:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della Regia Università di Sassari.