

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

L'ammide dell'acido osotriazol-carbonico, a differenza del ciano-osotriazol, si scioglie poco nell'acqua e nella maggior parte dei solventi organici. In soluzione acquosa ha reazione acida decisa e si può neutralizzare esattamente con gl'idrati alcalini, mentre non decompone i carbonati.

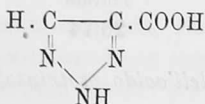
Gr. 0,1516 di sostanza furono saturati da gr. 0,07386 di KOH:

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_3H_3N_2(CO.NH_2)(NH)$
H immidico	0,869	0,892

Trattata a caldo con potassa alcoolica al 40 % o con acido cloridrico concentrato, fornisce

l'acido osotriazol-carbonico.



Dall'ammide ora descritta si ottiene il rispettivo acido osotriazol-carbonico saponificandola con potassa alcoolica al 40 % o con acido cloridrico al 30 %. Nel primo caso l'operazione viene protratta finchè non si svolge più ammoniacca, e l'acido (contenuto nel liquido sotto forma di sale) si estrae poi operando nei modi consueti. Più semplice è la saponificazione con acido cloridrico al 30 %. Dopo un riscaldamento di più ore si separa una buona parte del prodotto in forma di polvere un po' colorata in bruno; la rimanente si ricava svaporandosi il liquido, con che il rendimento in acido grezzo è molto vicino al teorico. Per l'analisi, la sostanza fu tenuta prima alcune ore a digerire (a caldo) con carbone animale, indi si cristallizzò dall'acqua ottenendosi in polvere cristallina lievemente colorata in giallo-bruno, dal p. f. 211°.

Gr. 0,0632 di sostanza fornirono emc. 20,0 di N misurati a 16° ed a 764 mm.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_3H_3N_2O_2$
N	37,08	37,16

L'acido osotriazol-carbonico è poco solubile in acqua, alcool, acido acetico, quasi insolubile in etere anidro, benzolo, acetone, cloroformio, etere di petrolio ed etere acetico. Cristallizza dall'acqua, dall'alcool e dall'acido acetico in polvere cristallina colorata in bruno chiaro. Fonde a 211° per decomporsi nettamente a temperatura un poco più elevata.

Noi abbiamo preparato ed analizzato altresì un

Sale di calcio. Questo si ottiene in stato di purezza decomponendosi con carbonato di calcio puro l'acido sciolto in acqua calda, e concentrandosi

il filtrato a piccolo volume. Forma una polvere cristallina poco solubile in acqua fredda.

Gr. 0,8875 di sostanza secca all'aria, per riscaldamento a 120° perdettero gr. 0,1915 di peso.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per C ₂ H ₂ N ₂ O ₂ ca. 2 H ₂ O
H ₂ O	21,57	21,42

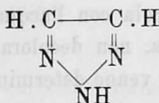
Gr. 0,202 di sale *anidro* fornirono gr. 0,104 di CaSO₄.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per C ₂ H ₂ N ₂ O ₂ ca
Ca	15,13	15,15

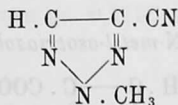
Il nostro acido osotriazol-carbonico è poi identico sotto ogni rapporto a quello già descritto da v. Pechmann (1); così è stabile al permanganato, fornisce precipitati bianchi con nitrato di argento e col nitrato mercurioso ed un precipitato azzurro chiaro col solfato di rame. Infine riscaldato a 230—240° (bagno di lega) elimina anidride carbonica convertendosi in

Osotriazolo.



Il distillato da noi ottenuto in queste condizioni mostra tutti i caratteri indicati da v. Pechmann per questa sostanza. È infatti un olio limpido, di odore leggermente alcaloideo, che per forte raffreddamento solidifica in massa cristallina, raggiata, dal punto di fusione 22,5°. Noi riconfermammo altresì la sua natura preparandone il sale d'argento ed un composto mercurico, i quali riscaldati mostrano un comportamento assai caratteristico (2).

Ciano-N-metil-osotriazolo.



Come sopra fu detto, tale sostanza è l'unico prodotto della reazione del diazo-metano sul cianogeno, allorchè quest'ultima si effettua in soluzioni concentrate. A 30 cmc. di soluzione eterea di cianogeno, raffreddata a -10°,

(1) Annalen der Chemie, 262, 314 (1891).

(2) Annalen der Chemie, 262, 322 (1891).

Per isolarsi quest'acido, il sale potassico separatosi dal liquido alcoolico, e lavato con poco alcool, viene sciolto in acqua e addizionato di acido solforico diluito fino a leggera reazione acida del metil-orange. Il liquido estratto più volte con etere abbandona allora a questo solvente la massima parte dell'acido libero. Il prodotto cristallizzato da vari solventi (acetone, benzolo) e disseccato a 100° diede all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,3400 di sostanza, cristallizzata dal benzolo, fornirono gr. 0,4747 di CO₂ e gr. 0,1249 di H₂O.

Gr. 0,3100 di sostanza, cristallizzata dall'acetone, fornirono gr. 0,4307 di CO₂ e gr. 0,1120 di H₂O.

Gr. 0,1030 di sostanza (dal benzolo) fornirono cmc. 30,6 di N misurati a 26° ed a 761 mm.

Gr. 0,3110 di sostanza (dal benzolo) alla determinazione di N-metile col metodo Herzig e Meyer fornirono gr. 5741 di AgJ.

Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per C ₃ H ₃ N ₃ O ₂ (N·CH ₃)
C	38,07	37,89	37,79
H	4,08	4,01	3,93
N	33,02		33,07
=N·CH ₃	22,77		22,83

L'acido n-metil-osotriazol-carbonico forma piccoli cristalli bianchi fusibili a 141°-142°, solubili in acqua, alcool, etere, cloroformio e acetone, poco solubili in benzolo e quasi insolubili in etere di petrolio e benzina. Riscaldato nel vuoto a 160° circa sublima inalterato. Riscaldato su lamina di platino, con precauzione, fonde dapprima e poi s'infiamma deflagrando. La soluzione acquosa ha reazione acida spiccata, decompone i carbonati, fornisce precipitati bianchi col nitrato d'argento e con quello di mercurio (al minimo).

Sale di potassio. Per ripetute cristallizzazioni del prodotto grezzo succennato dall'alcool acquoso. Forma squamette bianche, splendenti, insolubili in alcool assoluto.

Gr. 0,2202 di sostanza fornirono gr. 0,1156 di K₂SO₄.

	Trovato	Calcolato per C ₄ H ₄ N ₃ O ₂ K
K %	23,56	23,68

Sale di bario. Venne ottenuto in piccoli cristalli trimetrici, bianchi, contenenti acqua di cristallizzazione, saturandosi la soluzione acquosa calda dell'acido con carbonato di bario puro e concentrandosi a piccolo volume il liquido filtrato.

Gr. 0,2568 di sostanza fornirono gr. 0,1322 di BaSO₄.
 Gr. 0,2297 di sostanza fornirono gr. 0,1190 di BaSO₄.
 Gr. 0,2035 di sale riscaldati a 130°-150° perdettero gr. 0,029 di peso.

	Trovato	Calcolato per (C ₄ H ₄ N ₂ O ₂) ₂ Ba. 3 1/2 H ₂ O
Ba %	30,25	30,43
H ₂ O %	14,25	13,93

Gr. 0,1900 di sale anidro fornirono gr. 0,1137 di BaSO₄.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per (C ₄ H ₄ N ₂ O ₂) ₂ Ba
Ba	35,21	35,15

Il *sale di calcio* forma anch'esso una polvere cristallina molto solubile in acqua, insolubile in alcool.

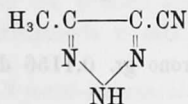
Etere etilico CH₃.C₂H₅.COOC₂H₅. — Per azione dell'acido cloridrico anidro sulla soluzione dell'acido in alcool assoluto. Liquido insolubile in acqua, di odore sgradevole, che a 60 mm. di pressione distilla intorno a 115°. Distillato più volte (per eliminarsene completamente l'acido cloridrico) diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2800 di sostanza fornirono gr. 0,4780 di CO₂ e gr. 0,1491 di H₂O.
 Gr. 0,2161 di sostanza, alla determinazione di ossi-etile col metodo di Zeisel, fornirono gr. 0,3347 di AgJ.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per C ₄ H ₄ N ₂ O.O.C ₂ H ₅
C	46,55	46,45
H	5,91	5,80
—O.C ₂ H ₅	29,64	29,03

Ciano-C-metil-osotriazolo.



Ad onta delle cautele dirette ad evitare l'eterificazione del gruppo imidico e che, come si disse, consistono nel fare uso di soluzioni molto diluite e fredde (— 10°) nelle quali il cianogeno sia in forte eccesso, non si riesce ad ottenere il superiore prodotto completamente scevro del rispettivo N-etero. Tuttavia la separazione dei due composti si effettua facilmente col benzolo. Il prodotto della reazione — una massa cristallina fortemente impregnata

Cristallizzato dal benzolo diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2102 di sostanza fornirono gr. 0,3571 di CO_2 e gr. 0,1130 di H_2O .

Gr. 0,0841 di sostanza fornirono cmc. 19,6 di azoto misurati a 16° ed a 759^{mm}.

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
C	46,33	46,45
H	5,97	5,80
N	27,13	27,09

L'acido e-meti-n-etil-osotriazol-carbonico forma piccoli aghi bianchi splendenti, solubilissimi in etere, alcool, acetone e cloroformio, un po' solubili in benzolo ed in acqua, quasi insolubili in etere di petrolio. Fonde a 131° e nel vuoto distilla inalterato. Ha reazione acida, decompone i carbonati; col nitrato mercurioso dà un precipitato bianco.

Sale di calcio. Venne ottenuto sotto forma di polvere bianca, cristallina, solubilissima in acqua ed in alcool, saturandosi la soluzione acquosa dell'acido con carbonato di calcio puro e svaporandosi a secco, su bagnomaria, il liquido filtrato. Il prodotto disseccato a 120° fino a peso costante diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2356 di sale fornirono gr. 0,0924 di CaSO_4 .

Su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ca
Ca	11,53	11,49

Geologia. — *Azzurrite e Malachite dei dintorni di Lagonegro in Basilicata.* Nota del Corrispondente GIUSEPPE DE LORENZO.

L'ing. Giovanni Bruno, che ora dirige i lavori del grande acquedotto pugliese, una ventina d'anni fa, dimorando in Basilicata, fece nel circondario di Lagonegro una preziosa raccolta di osservazioni geologiche, di fossili e di rocce, tra cui sono specialmente degni di menzione e considerazione alcuni frammenti di rocce mineralifere, provenienti dal Timpone Rosso presso Lagonegro.

Sono pochi pezzi, di forma lenticolare, di una roccia silicea, scistosa e scura, d'aspetto ftanitico, con variazioni rossigne brune, come di diaspro. Tutta la roccia è traversata da numerose e sottili vene di quarzo latteo o bruno, ferifero, dello spessore di qualche millimetro e comunemente normali ai piani di scistosità della roccia, in modo da rivelare a colpo d'occhio la loro origine, dovuta a deposizione idrica di silice nelle fratture della roccia.