

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Fisica terrestre. — *Importante particolarità nei sismogrammi del R. Osservatorio Geodinamico di Rocca di Papa in occasione dei terremoti Calabri dell'8 settembre 1905 e 28 dicembre 1908.* Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

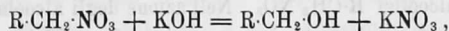
Meteorologia. — *Gli Osservatori del Monte Rosa in rapporto al servizio meteorologico.* Nota del dott. CAMILLO ALESSANDRI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

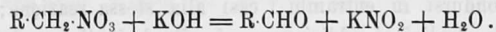
Chimica. — *Su alcune reazioni dei nitroderivati* ⁽¹⁾. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Da alcuni autori ⁽²⁾ furono studiate in questi ultimi anni varie ossidazioni compiute dai nitrati alcoolici, con le quali si volle confermata una formola di perossido, HO-O-NO, dell'acido nitrico: formola che già J. W. Brühl ⁽³⁾ aveva ammesso, deducendola dalle misure della dispersione e della rifrazione molecolare dei nitrati alcoolici.

I nitrati alcoolici ossidano, in presenza di alcali, il tiofenolo a bisolfuro di fenile, gli arseniti ad arseniati, i solfidrati alcalini a polisolfuri; con formazione di nitrito alcalino. Dai citati autori queste reazioni furono poste in relazione con la proprietà, nota da molto tempo, dei nitrati alcoolici R·CH₂·NO₃ di saponificarsi con gli alcali oltrechè in modo normale, con formazione di alcool e di nitrato



in maniera anormale generando aldeide e nitriti



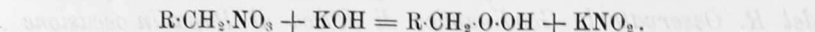
Il rapporto dei due sali, prodotti per saponificazione, dipende nei vari nitrati dal rapporto delle velocità delle due reazioni.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

⁽²⁾ Klason u. Carlson, Berichte, 39, pag. 2752; idem, 40, pag. 4183; T. Carlson, idem, 40, pag. 4191; A. Gutmann, idem, 41, pag. 2052.

⁽³⁾ J. W. Brühl, Berichte, 31, 1350.

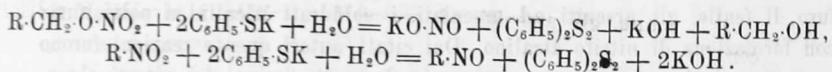
La formazione di aldeide, le ossidazioni compiute vennero attribuite ad un perossido, $R\cdot CH_2\cdot O\cdot OH$, che si renderebbe libero nella saponificazione anomala del nitrato,



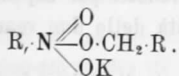
Il perossido si trasformerebbe successivamente in aldeide (1), ossiderebbe il tiofenato a bisolfuro di fenile, gli arseniti ad arsenati (2).

Prima di esaminare più intimamente questa ipotesi, voglio ricordare ed esporre alcuni processi di ossidazione compiuti dai nitroderivati aromatici che procedono in modo del tutto analogo a quelli studiati nei nitrati alcoolici, e precisamente la reazione più spesso usata per preparare gli azossiderivati: azione degli alcoolati sui nitroderivati aromatici. Poi, la riduzione pure ad azossicomposti operata sui nitroderivati dagli arseniti alcalini (3): possono ridursi con questo metodo in soluzione acquosa numerosi nitroacidi aromatici. Infine citerò una reazione che io ho studiata fra m-nitrobenzoato e tiofenato di potassio; facendo reagire i due sali, nelle proporzioni volute, in soluzione acquosa $\frac{2}{1}$ M alla temperatura di circa 120° per alcune ore in atmosfera inerte; si ha riduzione dell'acido m-nitrobenzoico ad a. m-azossibenzoico ed ossidazione del mercaptano a bisolfuro.

In queste reazioni dei nitroderivati è lecito supporre che in una prima fase essi si riducano a nitrosoderivati; che questi poi per azione degli alcali generino azossicomposti (4). L'analogia, sotto questo punto di vista, delle reazioni dei nitroderivati con quelle dei nitrati alcoolici è evidente: il nitrito che si forma dai nitrati corrisponde al nitrosoderivato. Nel caso del tiofenolo avremo le reazioni



La riduzione compiuta dagli alcoolati sui nitroderivati è pure analoga alla riduzione a nitrito, con formazione di aldeide, nella saponificazione anomala dei nitrati alcoolici $R\cdot CH_2\cdot NO_3$. Nell'azione degli alcoolati $R\cdot CH_2\cdot OM$ sui nitroderivati si formerà certo in una prima fase aldeide, che nell'ambiente fortemente alcalino si trasformerà ulteriormente. La formazione di aldeide può ricondursi in entrambi i casi alla stessa reazione; ricordando che gli alcoolati alcalini si aggiungono ai nitroderivati per dare composti del tipo



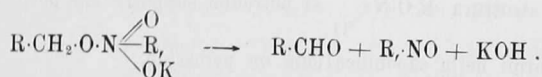
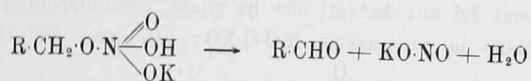
(1) Klason u. Carlson, loc. cit.

(2) Gutmann, loc. cit.

(3) Lösner, Berichte, 28 Refer., pag. 125.

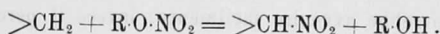
(4) E. Bamberger, Berichte, 33, pag. 1939.

Le due reazioni potranno rappresentarsi, ponendo con Nef (1) che si addizioni al nitrato alcoolico nel processo di saponificazione una molecola KOH,

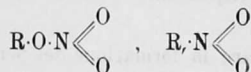


E l'influenza del radicale alcoolico procede nell'istessa maniera: aumentando l'ossidabilità dell'alcool aumenta la quantità di nitrito nella saponificazione (2); così l'alcoolato etilico è più attivo dell'alcoolato metilico nelle riduzioni dei nitroderivati (3).

L'analogia di comportamento fra il gruppo —NO₂ dei nitroderivati e quello dei nitrati alcoolici, risiede nell'identità della struttura dei due gruppi nitrici. I veri nitroderivati si possono ottenere anche per nitrizzazione con i nitrati alcoolici, in presenza di alcoolato:



Le ossidazioni, che ho sopra considerate, compiute dalle due classi di derivati, sono dovute alla tendenza che l'azoto pentavalente ha nei composti nitrici studiati di ridursi a trivalente, in ambiente alcalino; le formole



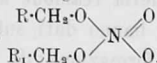
rendono ragione dell'analogia di comportamento di questi corpi. L'esistenza dei doppi legami fra azoto e ossigeno è provata anche dalle condensazioni dei nitroderivati con l'idrossilamina, con l'anilina. Anche il comportamento come esplosivi di molti composti appartenenti alle due classi di derivati si spiega in base all'analogia della loro struttura (4).

Come ho già accennato Klason e Carlson emisero l'ipotesi che ai nitrati spettava la formola R·O·O·NO. E che la saponificazione anormale con gli alcali dei nitrati alcoolici non sia che la reversione della sintesi di questi per azione dell'acido nitroso sui perossidi R·O·OH (5). Baeyer e Villiger

(1) Nef, Annalen, 309, pag. 182.

(2) Nef, loc. cit., pag. 183.

(3) Lobry de Bruyn, Berichte, 26, pag. 269. Agendo con gli alcoolati sui nitrati alcoolici sarà possibile la formazione di composti del tipo



Si presenta il problema: quale dei due radicali alcoolici prenderà parte alla riduzione. Ho intenzione di approfondire lo studio in proposito.

(4) Van t'Hoff, Vorlesungen, III, pag. 112.

(5) Baeyer u. Villiger, Berichte, 34, pag. 761.

Lacroix (¹), il quale si è limitato a constatare l'esistenza della sfaldatura secondo il prisma tetragonale dominante, ed il carattere ottico positivo del minerale.

Sulla vera natura della belonesite io ho avuto da parecchio tempo gravi dubbi, le proprietà di questo minerale poco conciliandosi con la sua supposta probabile composizione chimica esprimibile mediante la formula $MgMoO_4$. È perciò con gran piacere che io ho profittato del cortese permesso del prof. Eugenio Scacchi di poter esaminare i campioni originali sui quali fu fondata la specie, per poter anche di questa dare nuove notizie in un lavoro generale al quale da tempo attendo sui minerali del Vesuvio. Rimandando a quel lavoro una descrizione più completa delle proprietà e della paragenesi della belonesite, mi limiterò a riferire nella presente notizia preliminare i risultati delle ricerche che mi hanno condotto ad identificare questo minerale vesuviano con la sellaita scoperta quarantun'anni or sono dal professore Strüver (²).

Le misure da me eseguite sui cristallini di belonesite mi hanno permesso di confermare completamente quelle pubblicate da A. Scacchi e dovute al prof. Eugenio Scacchi. Ho anch'io trovato, come Lacroix, che la belonesite è otticamente positiva: avendo rinvenuto dei cristallini nei quali i prismi $\{100\}$ e $\{110\}$ avevano grandezza poco diversa, ho potuto constatare che la sfaldatura avviene parallelamente ad ambedue.

La determinazione degli indici di rifrazione, eseguita mediante un prisma naturale formato da una faccia di $\{100\}$ e da una di $\{110\}$ facente con la prima un angolo vero di $44^{\circ}58'$, dette il seguente risultato:

$$\begin{aligned}\omega_{Na} & 1.3775 \\ \epsilon_{Na} & 1.3889 \\ \epsilon - \omega & = 0.0114.\end{aligned}$$

Questi indici di rifrazione così bassi, inferiori a quello della fluorite, mi dimostrarono senz'altro che la belonesite non poteva certamente essere un molibdato di magnesio $MgMoO_4$, ma che, invece, con tutta probabilità doveva appartenere ai fluoruri, per i quali in generale l'indice di rifrazione è molto basso, come aveva osservato già il Berzelius. E pensando che, come giustamente aveva notato il Dana, la belonesite ha una forma cristallina prossima a quella dei minerali del gruppo del rutilo, era naturale pensare a riferire il minerale vesuviano alla sellaita, la cui forma presenta la stessa caratteristica. Ed il confronto fra i due minerali ne dimostrò già a questo punto la identità.

(¹) *Étude minéralogique des produits silicatés de l'éruption du Vésuve (Avril 1906)*. Nouvelles Archives du Muséum, 1907 (4^{ème} Série) IX, 69, nota 4.

(²) *Sulla Sellaita, nuovo minerale di fluorio* Atti R. Acc. delle Scienze di Torino, adun. del 15 nov. 1868.

Ambedue, infatti, si presentano in cristalli con abito prismatico, incolori (1), trasparenti, con vivo splendore vitreo, e presentano le stesse sfaldature. Per i valori angolari si ha:

	<i>Belonesite</i>	<i>Sellaite</i>	
	(Scacchi)	(Strüver)	(A. Sella) (2)
(110) : (111) =	46°57'	46°53 1/2'	46°59 1/2'

La durezza nei due minerali è la stessa (5). Per la rifrazione e la birifrazione A. Sella e E. Mallard ottennero nella sellaite:

	A. Sella	E. Mallard (3)
ω	1.3780	1.379
ϵ	1.3897	1.389
$\epsilon - \omega$	0.0117	0.010

dei valori, cioè, vicinissimi a quelli trovati per la belonesite.

Col metodo della sospensione, adoperando il tetrabromuro di metilene e la bilancia di Westphal, ho determinato il peso specifico della belonesite ed ho ottenuto 2.96 a + 12°. Per la sellaite di Gebroulaz, Strüver dà 2.972 A. Sella 3.15 e Cossa, per i cristalli artificiali, 2.857. Come si vede, anche pel peso specifico belonesite e sellaite sono identiche. Il valore trovato costituisce, del resto, una nuova conferma della impossibilità che i cristallini vesuviani appartengano ad un molibdato di magnesio anidro.

Come ha già osservato Scacchi, la belonesite non è attaccata dall'acido cloridrico ed al cannello fonde. Ugualmente, secondo Strüver, il comportamento della sellaite.

Benchè, in base a quanto si è detto, non potesse sorgere dubbio sulla identità della belonesite e della sellaite, ho creduto opportuno eseguire qualche ricerca qualitativa sui cristallini vesuviani. Soltanto sacrificando buona parte di uno dei pochissimi campioni del Museo di Napoli è stato possibile riunire alcuni milligrammi di materiale puro, il quale mi ha permesso di constatare che la belonesite è attaccata dall'acido solforico con sviluppo di acido fluoridrico, nettamente riconosciuto per la forte azione corrosiva esercitata sul vetro. Dopo aver scaldato fino a scomparsa quasi completa dei vapori di anidride solforica, lasciai raffreddare perfettamente. Il residuo era bianco: anche alitandovi sopra a più riprese, come consiglia P. Truchot (4), non fu

(1) A torto Scacchi ha descritto i cristallini di belonesite come bianchi, mentre sono, in realtà, quasi sempre incolori.

(2) *Sulla sellaite e sui minerali che l'accompagnano*. Memorie R. Accad. Lincei, 1888, (4^a), IV, 455.

(3) *Sur la Sellaite*. Bull. Soc. franç. de Minér. 1888, XI, 302.

(4) *Annales de Chemie analytique*, vol. X, 254.

possibile scorgere il minimo accenno a quella colorazione azzurra caratteristica che si sviluppa in presenza anche di sole tracce di molibdeno. Dalla soluzione acquosa del residuo potei ottenere dei cristallini nitidi di fosfato ammonico-magnesiaco che fu facile riconoscere al microscopio. Con i saggi riferiti si dimostrò, quindi, che la belonesite contiene fluoro e magnesio, mentre non si riuscì a confermare l'esistenza in essa del molibdeno.

L'errore nel quale incorse A. Scacchi si spiega facilmente con la lettura della sua Memoria, dalla quale risulta che le reazioni del molibdeno si ottennero dai prodotti della fusione della belosenite sia col borace che col carbonato sodico, ma che erano rimasti *per circa tre anni* abbandonati: in tali condizioni non è certamente improbabile ammettere o uno scambio di recipienti o un inquinamento.

Con la dimostrata identità della belonesite e della sellaita viene accertato un nuovo giacimento del raro fluoruro di magnesio che G. Strüver dedicava a Quintino Sella, e finora trovato con certezza, almeno che io sappia, soltanto a Gebroulaz, in Savoia. Diversa, per altro, è la origine della sellaita nelle due località. Mentre a Gebroulaz è, infatti, secondo A. Sella, un deposito di soluzioni, al Vesuvio, costituisce, invece, indubbiamente un minerale formatosi per sublimazione. Alle diverse condizioni di formazione deve con tutta probabilità ascriversi il fatto che, mentre nei cristalli vesuviani la forma terminale predominante (anzi, forse, la sola esistente) è $\{111\}$, in quelli di Gebroulaz, molto più ricchi di facce, domina $\{101\}$. Particolarmente importante è il ritrovarsi della sellaita sia a Gebroulaz che al Vesuvio in stretta associazione con l'anidrite ad onta della completa diversità genetica delle due giaciture, e questo fatto merita senza dubbio tutta l'attenzione degli studiosi.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta la seconda serie degli *Études sur Léonard da Vinci, ceux qu'il a lus et ceux qui l'ont lu*, inviata in dono dall'autore prof. DUHEM unitamente ad una lettera riassuntiva diretta al PRESIDENTE, la quale verrà inserita nei Rendiconti (1).

(1) V. pag. 236.

E. M.