

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

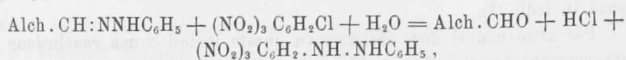
è in accordo con una regolarità accennata recentemente da Erdmann⁽¹⁾, secondo cui tra le proprietà che caratterizzano lo stato metalloidico v'è in generale la poliatomicità della molecola, mentre i metalli sono per lo più elementi a molecola monoatomica.

In ogni gruppo di elementi analoghi — come nella serie zolfo, selenio, tellurio — coll'aumentare del peso atomico aumenta il carattere elettropositivo e corrispondentemente a parità di condizioni, deve diminuire la tendenza alla complessità molecolare.

Disgraziatamente, le misure riferentisi al tellurio non permettono di completare il confronto. Per questo elemento le depressioni osservate sono intermedie a quelle richieste dalle molecole Te e Te₂, ma esse debbono attribuirsi al prodotto di una reazione tra i componenti (HgCl₂ e Te) piuttosto che alla grandezza molecolare della sostanza sciolta.

Chimica. — *Sulle proprietà basiche degli idrazoni*⁽²⁾. Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Gli idrazoni dovrebbero essere delle basi terziarie-secondarie, o ditezziarie; il carattere basico si conserva però solamente negli idrazoni di aldeidi e chetoni grassi o idroaromatici, mentre è assai affievolito negli idrazoni aromatici. La differenza di comportamento tra le due classi di idrazoni si può facilmente vedere dal contegno coi polinitroderivati aromatici. Come ho già mostrato in alcune Note precedenti, gli idrazoni dell'aldeide propionica, dell'acetone e della canfora danno dei picrati gialli, paragonabili a quelli delle ammine grasse⁽³⁾; mentre gli idrazoni delle aldeidi aromatiche si combinano coi derivati del trinitrobenzolo per dare dei composti di addizione intensamente colorati dal rosso al bruno, e sono perciò, sotto questo aspetto, paragonabili agli indoli, carbazoli e difenilamina. Col cloruro di picrile, poi, gli idrazoni grassi reagiscono, dando luogo a picrilfenilidrazina simmetrica⁽⁴⁾.



mentre gli idrazoni aromatici, nelle stesse condizioni d'esperienza forniscono dei composti di addizione⁽⁵⁾, sempre analogamente agli indoli, carbazoli e difenilamina.

(1) Z. f. anorg. Chem., 32, pag. 404.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) Questi Rendiconti, vol. XV, 2°, 238.

(4) Id. Id.

(5) Questi Rendiconti, vol. XVI, 1°, 409.

Per studiare ulteriormente quest'analogia e per vedere se tra la colorazione dei prodotti di addizione e la composizione dei composti di partenza esista qualche relazione ⁽¹⁾ ho creduto opportuno preparare e studiare altri prodotti di addizione, oltre quelli descritti nelle Note precedenti ⁽²⁾. Questi prodotti saranno descritti altrove, assieme alla parte sperimentale, cui si riferisce la presente Nota. Per ciò che si riferisce alla molecola del polinitroderivato, sono più stabili e più intensamente colorati i composti colla picramide e col cloruro di picrile: riguardo poi all'altro componente sono il fenilidrazone, ed il metilfenilidrazone del piperonalio, che contiene un gruppo ossimetilenico, che danno i prodotti più stabili e la cui colorazione è quasi nera.

I composti col cloruro di picrile si possono adoperare, meglio di quelli coll'acido picrico, a riconoscere ed a caratterizzare gli indoli ⁽³⁾.

Un'altra proprietà comune agli idrazoni aromatici, indoli, carbazoli e difenilamina, e che deve stare in relazione colla loro analoga costituzione, è quella di dare col cloranile, in soluzione eterea, una colorazione intensa qualche volta assai differente per sostanze di costituzione simile.

Per fare la reazione si aggiunge alla soluzione eterea della sostanza in questione un cristallino di cloranile e si scalda: quasi subito si ha la colorazione, che sempre, eccezion fatta per lo scatolo è vivacissima.

Sostanza	Colorazione
Benzalfenilidrazone	Verde
Piperonalfenilidrazone	"
m-nitrobenzalfenilidrazone	"
Cinnamilidenfenilidrazone	"
Anisalfenilidrazone	Azzurra
Piperonalmetilfenilidrazone	Verde
Benzalmetilfenilidrazone	Azzurra
Difenilamina	Verde-scura
Indolo	Rosso-bruna
α -Metilindolo	Violetta
β -Metilindolo	Roseo-sporca
n-Metilindolo	Azzurra
Pirrolo	Rosso-vino
Carbazolo	Rossa
Tetraidrocarbazolo	Violetta

⁽¹⁾ È mia intenzione a questo scopo studiare nel prossimo anno accademico gli spettri d'assorbimento di questi prodotti di addizione.

⁽²⁾ Loc. cit.

⁽³⁾ Vedine un'applicazione pratica, questi Rendiconti, vol. XVI, 2^o, 764.

Questa reazione cromatica, che non ho studiato ulteriormente, può essere impiegata qualche volta con vantaggio (1).

Per ciò che si riferisce alla salificazione cogli acidi minerali, bisogna osservare che gli idrazoni di aldeidi e chetoni grassi danno dei sali abbastanza stabili non colorati (2). Gli idrazoni dell'aldeidi aromatiche, che non sono stati ancora studiati sotto questo punto di vista, e le proprietà basiche dei quali sono profondamente modificate, si comportano cogli acidi minerali assai differentemente. Essi sono capaci di dare dei sali; ma questi sali sono più o meno *intensamente colorati* dal giallo al giallo-bruno. I cloridrati, che sono i più accessibili, si ottengono facendo passare una corrente di acido cloridrico secco nella soluzione eterea secca degli idrazoni, sotto forma di una polvere cristallina. I cloridrati, seccati fuori del contatto dell'aria, si mantengono inalterati, cedono più o meno facilmente l'acido nel vuoto, e vengono immediatamente idrolizzati dall'acqua. Scomponendo il cloridrato del benzalidrazone a freddo con carbonato sodico, non sono riuscito a trovare traccia del β -idrazone di Thiele (3) come si poteva credere avvenisse dal caso analogo nelle ossime

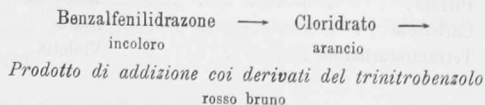
Gli idrazoni danno anche dei sali colorati coll'acido bromidrico, iodidrico, e solforico; col cloruro ferrico danno un sale colorato in verde-scuro.

Tra la colorazione dei cloridrati e la costituzione delle aldeidi di partenza non pare vi sia una relazione molto stretta:

Aldeide di partenza	colore dell'idrazone	colore del cloridrato dell'idrazone
Benzaldeide	bianco	arancio
Anisaldeide	"	giallo
Piperonalio	"	"
Ald. cinnamica	giallo	arancio
m-Nitrobenzaldeide	rosso	"

Il che indica che molto probabilmente le cause che generano la colorazione dei cloridrati sono differenti da quelle che generano la colorazione degli idrazoni.

Se ora si considera lo schema



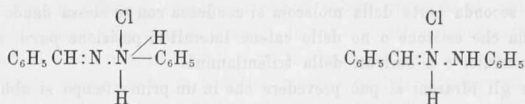
(1) Vedine un'applicazione pratica, questi Rendiconti, vol. XVII, 1°, 730.

(2) F. Schmidt, Annalen d. Chemie, 352, 305.

(3) J. Thiele e H. Pichard, Berichte 31, 1249.

si può pensare che la colorazione intensa di questi ultimi prodotti di addizione sia una conseguenza da una parte dell'*alocromia* degli idrazoni, e dall'altra della natura stessa dei nitroderivati (1).

Questa *alocromia* ricorda quella delle tri-, e tetraarilidrazine (2) e delle triarilamine (3). La costituzione dei cloridrati degli idrazoni non può essere quella di un semplice sale d'ammonio



poichè tale costituzione porterebbe ad un sale incolore, come sono incolori i sali della difenilamina e delle basi di Schiff (4).

Molto probabilmente bisognerà prendere in considerazione una struttura chinoida. Ciò è reso molto probabile anzi dal contegno degli idrazoni rispetto all'acido cloridrico gassoso a caldo. Facendo passare una corrente di HCl secco nella soluzione toluenica secca bollente del benzalidrazone, il precipitato arancio del cloridrato, acquista quasi subito una colorazione verde. Questo precipitato è formato da diverse sostanze *clorurate*, che non si riesce a separare: l'analisi del precipitato, che si può cristallizzare dall'acido acetico e fonde a 225°, porta alla formula $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{Cl}_2$. Non è impossibile si tratti di sostanza non pura.

Nel toluolo da cui si separa la sostanza verde si riscontrano molte sostanze fra le quali ho potuto caratterizzare il *deidrobenzalfenilidrazone* ed il *dibenzaldifenilidrotetrazone* di Minunni. Analoghi risultati si ottengono se si tratta il benzalfenilidrazone con acido cloridrico concentrato. Immediatamente si ha la colorazione arancio del cloridrato: riscaldando con precauzione, l'idrazone si scioglie completamente ed infine si sente l'odore della benzaldeide; contemporaneamente si separa una sostanza bruna, che sciolta in alcool impartisce a questo una colorazione verde-scuro e che è identica a quella che si ottiene per azione dell'acido cloridrico gassoso a caldo sulla soluzione toluenica dell'idrazone. Se ora si considera il modo di

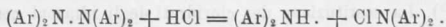
(1) Analoghe considerazioni non si possono fare evidentemente per i composti di addizione dei polinitroderivati aromatici con gli indoli carbazoli diarilamine e composti aromatici a catena laterale propenilica (G. Bruni, G. Ch. I., vol. 34, 2°, 474) tutti egualmente colorati; sarà necessario confrontarne lo spettro d'assorbimento per decidere se la loro costituzione sia o no simile a quella dei composti d'addizione cogli idrazoni aromatici: ciò che mi propongo di fare nel prossimo anno scolastico, come ho detto più sopra.

(2) Heinrich Wieland, Berichte 39, 1499; 40, 4260; 41, 3478; St. Gambarjan, Berichte 41, 3507.

(3) Wieland e Reischke, Berichte 41, 3673.

(4) Hantzsch e Schwab, Berichte 34, 829.

comportarsi delle tetraarilidrazine rispetto agli acidi si vede che tra questo contegno e quello degli idrazoni si può stabilire un parallelismo completo. Nelle tetraarilidrazine si ha (loc. cit.) per azione dell'acido cloridrico, una acidolisi:



La seconda parte della molecola si condensa con se stessa dando luogo, a seconda che esistono o no delle catene laterali in posizione *para*, a composti fenazinicici o a derivati della trifenilamina.

Per gli idrazoni si può prevedere che in un primo tempo si abbia una acidolisi ed in un secondo tempo una condensazione: non essendo però ancora ultimato lo studio di questa reazione ogni previsione va fatta con le più ampie riserve.

Intanto debbo far notare che tutti gli idrazoni aromatici cogli acidi, e specialmente all'aria, e meglio in presenza di ossidanti si colorano più o meno facilmente in verde (¹). Potrebbe anzi darsi che in questa reazione oltre la condensazione fenazinicica si abbia un'ossidazione. Una soluzione di benzal-fenilidrazone in acido solforico conc. diventa verde-azzurra per piccole quantità di acido nitrico e nitrati, come la difenilamina.

La parte sperimentale sarà pubblicata altrove.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico (Comportamento della piperidina sciolta in cicloesano)* (²). Nota di L. MASCARELLI e A. COSTANTINO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella prima Nota su questo argomento (³), uno di noi ammetteva, che il separarsi di parte del corpo sciolto assieme col solvente nell'atto in cui questo gelava, fosse la causa dei valori anormalmente elevati del peso molecolare trovati col metodo crioscopico per alcune sostanze allora sperimentate. Questo era stato ammesso senza darne la dimostrazione, ma semplicemente osservando, che tutte le sostanze usate mostravano una certa analogia di costituzione col solvente (cicloesano): analogia che, come si sa, produce in molti casi la formazione di soluzione solida tra corpo sciolto e solvente (⁴).

(¹) Vedi p. es. E. Fischer, *B.* 22, 3218; R. Auwers e R. Müller, *B.* 41, 4230. Tutti gli apparecchi dove si è lavorato con idrazoni aromatici acquistano dopo un certo tempo una colorazione verde-azzurra, specialmente in presenza di vapori di ac. nitrico, cloro, ecc.

(²) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(³) Mascarelli, *Rend. R. Accad. Lincei*, 16, I, 942 (1907).

(⁴) Riguardo alle osservazioni fatte dal prof. Paternò alla mia prima Nota « *Il cicloesano come solvente crioscopico* » mi rimetto a quanto in proposito ha fatto notare il