

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

del solido. Questo è ordinariamente molto piccolo, ma a ciò rimedia la possibilità di ripetere un numero considerevole di volte l'operazione e di misurare la variazione totale del volume.

• Non credo difficile modificare l'apparecchio in modo da potervi introdurre il solido. Il fondo di A e B potrà farsi mobile, da adattarsi a vite se l'apparecchio è in metallo, a smeriglio se è in vetro; la chiusura può esser resa solida e ermetica con un mastice conveniente. Da notare è però che le pareti del fondo o tappo che chiude A. non debbono essere troppo spesse, (più di quello che è necessario per praticarvi la vite o la smerigliatura) affinché le variazioni di volume di esse pareti siano possibilmente piccole.

• Osserverò finalmente che quest'apparecchio per la sua semplicità e comodità, può servire facilmente come manometro di cui si può variare la sensibilità, usando liquidi diversi e col mezzo della ripetizione, e che non ha bisogno di essere campionato. Si potrebbe anche usare osservando la variazione di volume di A. ed operando solo a intervalli nel modo sopraindicato.

• Spero di potere fra breve costruire o far costruire questo apparecchio e determinarne il grado d'esattezza, applicandolo alla misura dei coefficienti di compressibilità dei liquidi e dei solidi più comuni •.

Fisica. — *Sulle tensioni parziali e sulle pressioni osmotiche delle miscele di due liquidi volatili.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Sulla condizione che determina la posizione del primo nodo nelle onde elettriche studiate dal Lecher.* Nota del dott. E. SALVIONI, presentata a nome del Corrispondente RÖTTI.

Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione del cloruro di cianogeno sulla fenilidrazina* (1). Nota di GUIDO PELLIZZARI e DEODATO TIVOLI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

• Dopo le belle ricerche di Bladin sopra i derivati del cianogeno colla fenilidrazina, ci parve interessante di studiare quale sia il comportamento di questa base col cloruro di cianogeno. Per l'indole stessa della reazione

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Catania.

erano da aspettarsi prodotti ben differenti da quelli descritti dal Bladin; giacchè se in questo caso la fenilidrazina si comportava come l'ammoniaca o le amine primarie, doveva dare per sostituzione dell'idrogeno basico col gruppo CN, un prodotto paragonabile alla cianamide.

* Colla fenilidrazina però, a differenza delle rammentate basi, si offriva il caso di un corpo contenente due atomi d'azoto con idrogeno basico, e quindi vi era la possibilità della sostituzione di più di uno di questi atomi d'idrogeno col radicale cianogeno. L'esperimento mostrò invece che un solo gruppo CN entra nella fenilidrazina, e si poté poi dimostrare con certezza che la sostituzione avviene nel gruppo NH_2 formandosi l'*anicianamide*.



* La reazione si eseguisce sciogliendo la fenilidrazina nell'etere e facendovi gorgogliare il cloruro di cianogeno che, per purificarlo da tracce di cloro che potrebbe contenere, fu fatto prima attraversare un tubo ad U pieno di trucioli di rame. Il cloruro di cianogeno preparato col metodo di Drechsel (1) si svolgeva riscaldando a b. m. la soluzione acquosa e se ne regolava l'efflusso con un rubinetto di vetro. Il pallone contenente la soluzione eterea della fenilidrazina era tenuto in un bagno di acqua fredda per impedire il riscaldamento. Appena le bollicine di cloruro di cianogeno, dopo scacciata l'aria dall'apparecchio, attraversavano la soluzione, venivano subito assorbiti e precipitava del cloridrato di fenilidrazina in piccole laminette lucenti bianche od appena gialline. Il tubo adduttore del gas occorre che sia piuttosto largo, perchè non si otturi colla formazione di questo cloridrato. Agitando la massa assai frequentemente, si seguì a far passare il cloruro di cianogeno fino a che la soluzione eterea non acquistasse un permanente odore di questo gas. Allora fu filtrato il liquido per separare il cloridrato di fenilidrazina che, lavato con etere ed asciugato, rappresentava in peso la metà della fenilidrazina impiegata. Nella soluzione eterea rimane il derivato cercato. Questa soluzione, di un colore rossastro, evaporata spontaneamente all'aria lascia una materia di color rosso, oleosa che è l'*anicianamide*. Sopra questa base libera non abbiamo potuto fare nessuna combustione perchè si altera prontamente all'aria oppure si polimerizza per un leggero riscaldamento. È insolubile nell'acqua, molto solubile in etere, alcool e benzina. Abbiamo perciò cercato di formare qualche sale che meglio si sarebbe prestatto all'analisi.

* Il *picrato di anicianamide* $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2\text{H}_2\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{NO}_2)_2$ si prepara aggiungendo alla soluzione eterea della base frescamente preparata, una soluzione di acido picrico nell'etere. Il liquido acquista un colore giallo aranciato, e dopo un certo tempo si depono in piccoli cristallini giallo aranciati disposti in mammelloni rotondeggianti. Fu raccolto, lavato

(1) Journ. für prakt. chem. t. VIII p. 327.

con etere e quindi, benchè fosse assai puro, fu ricristallizzato dall'alcool, da cui si ottiene in forma di bellissimi aghetti sottili fusibili con decomposizione a 198°.

gr. 0.2526 di sostanza dettero gr. 0.3970 di anidride carbonica e gr. 0.0680 di acqua.

gr. 0.164 di sostanza dettero 32,5 c.c. d'azoto a 20° e 763^{mm} cioè 30,4 c.c. d'azoto a 0° e 760^{mm} = gr. 0.03813.

e sopra 100 parti:

trovato	calcolato
C = 42,86	43,09
H = 2,99	2,76
N = 23,25	23,20

Questo sale è molto solubile in alcool e benzina specialmente a caldo, discretamente in cloroformio, pochissimo nell'etere e nell'acqua.

Il cloridrato di anilcianamide si ottiene facendo passare in eccesso una lenta corrente di acido cloridrico secco, attraverso alla soluzione eterea della base. Si separa in forma di una polvere bianca che fu raccolta sul filtro e lavata molte volte coll'etere. Seccata nel vuoto sulla calce ed acido solforico, seguita per molto tempo a perdere di peso, giacchè oltre all'umidità abbandona anche dell'acido cloridrico. Per quest'ultimo fatto ci fu impossibile avere numeri concordanti nella valutazione del cloro. Dosandolo dopo venti giorni che la sostanza era nell'essiccatore, si trovò Cl = 30,6 per %, mentre dopo due mesi il cloro era scemato fino a 28,2 per % e seguitava ancora a perdere di peso. Analizzando invece la sostanza pochi giorni dopo ottenuta e disseccata, si ebbero, per la valutazione del cloro, numeri assai prossimi a 34 per %. Noi crediamo perciò che l'anilcianamide, come la cianamide, formi un sale con due molecole di acido cloridrico pel quale si calcola Cl = 34,46 per %. Questo sale però perde lentamente una parte del suo acido cloridrico. Come per la cianamide, così con questa base non si ottengono il cloroplatinato e il cloro-aurato. Si ha invece riduzione del metallo e si sente odore di cloruro di cianogeno e di mandorle amare. Questo cloridrato è insolubile in etere e benzina, pochissimo solubile in cloroformio e molto in alcool.

Azione dell'acqua sulla anilcianamide.

Nell'acqua il cloridrato di anilcianamide si scioglie benissimo, ma dopo un momento si separa dalla soluzione una sostanza ben cristallizzata che fu raccolta, lavata e ricristallizzata dall'alcool. Essa non contiene più acido cloridrico, il quale tutto rimane nell'acqua. Fonde a 170-171° e fu

riconosciuta essere la *fenilsemicarbazide* che Fischer⁽¹⁾ ottenne col cloridrato di fenildrazina e cianato potassico e che uno di noi⁽²⁾ poté ottenere anche per azione dell'urea sulla fenildrazina.

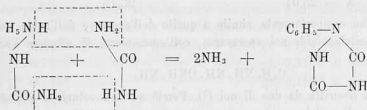
I. gr. 0,299 di sostanza dettero gr. 0,607 di CO₂ e gr. 0,163 di H₂O

II. gr. 0,1959 di sostanza dettero 47 c.c. d'azoto a 20° e 757^{mm} ossia 43,6 c.c. a 0° e 760^{mm} corrispondenti a gr. 0,05469

e su 100 parti:

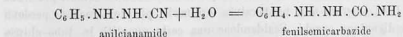
	trovato	calcolato
C =	55,36	55,62
H =	6,05	5,95
N =	27,91	27,81.

Essendo di speciale interesse identificare la *fenilsemicarbazide* ottenuta in queste condizioni, non ci siamo contentati dei soli dati analitici e del punto di fusione, ma abbiamo voluto ripetere la reazione colla quale Pinner⁽³⁾ ottenne il *fenilurazolo* colla *fenilsemicarbazide* ed urea a seconda dell'equazione



• Perciò una parte della sostanza in questione con due parti di urea furono riscaldate a bagno di acido solforico per circa sei ore fra 160 e 180°. Il prodotto purificato per varie cristallizzazioni dall'acqua ci dette il *fenilurazolo* fusibile a 262°.

• La trasformazione dell'anilcianamide in *fenilsemicarbazide* dovuta all'azione dell'acqua in presenza dell'acido cloridrico, corrisponde perfettamente al passaggio della cianamide in urea, e siccome si conosce la costituzione della *fenilsemicarbazide*, così questa reazione ci mette in grado di stabilire con sicurezza la posizione del gruppo CN nell'anilcianamide.



(1) Liebig's, Ann. 190 p. 113.

(2) Pellizzari, Gazz. chim. 16, p. 102.

(3) Berichte 21 pg. 1220.

Azione dell'idrogeno solforato sull'anilcianamide.

* Si sa che la cianamide sciolta nel solfidrato ammonico si trasforma in solfurea, perciò abbiamo voluto tentare sopra la nostra cianamide sostituita la stessa reazione; la quale doveva condurre alla *fenilsemiotiocarbazide* (1).



* Una certa quantità di cloridrato di anilcianamide fu sciolta in alcool e quindi si aggiunse poco a poco del solfidrato ammonico, avendo cura di raffreddare la mescolanza. Alle prime porzioni il liquido s'interbidava, ma aggiungendone ancora si ottiene una soluzione limpida giallo-aranciata, che lasciata in riposo depone lentamente dei cristallini giallognoli. Cristallizzati un paio di volte dall'alcool si ottennero dei prismetti bianchi fusibili a 201° e che mostravano tutti i caratteri della fenilsemiotiocarbazide.

gr. 0.165 di sostanza dettero 35.8 c.c. d'azoto a 26°.5 e 766^{mm} corrispondenti a 32.9 c.c. d'azoto a 0° e 760^{mm} ossia gr. 0.04127.

trovato %	calcolato
N = 25,01	25,15

* Per un comportamento simile a quello dell'acqua e dell'acido solfidrico sull'anilcianamide noi speravamo, coll'ammoniaca, di ottenere l'anilguanidina



sostanza già descritta da uno di noi (2). Perciò ad una soluzione alcoolica di cloridrato di anilcianamide aggiungemmo poco a poco dell'ammoniaca alcoolica. Si separò subito del cloruro ammonico, ed evaporando il liquido si ottenne una sostanza ben cristallizzata fusibile a 185° che non è l'anilguanidina, ma rappresenta invece un polimero dell'anilcianamide, cioè la

Dianilidiciandiamide.

* Essa si ottiene meglio e direttamente dalla soluzione eterea dell'anilcianamide come si ha dalla preparazione, quando si evapori il solvente a b. m. Rimane nel matraccio una sostanza solida ben cristallizzata un po' rossastra; la quale ricristallizzata ripetute volte dall'alcool si presenta in bei cristalli trasparenti leggermente rosei fs. con decomposizione a 185°. Scaldati per breve tempo a 100°, oppure alla temperatura ordinaria più lentamente, perdono di peso e diventano opachi. Scaldandone una certa quantità in tubo chiuso e ripiegato, abbiamo potuto verificare che contengono alcool di cristallizzazione.

(1) Fischer, Annalen 212-324; Pellizzari, Gazz. chim. it. 16, 203.

(2) Pellizzari, Gazz. chim. it. 21, 339.

- I. gr. 0,1579 di sostanza seccata a 100° dettero 43,1 c.c. di azoto a 20° e 762^{mm} corrispondenti a 40,2 c.c. a 0° e 760^{mm} ossia gr. 0,05042.
 II. gr. 0,2852 di sostanza seccata a 100° dettero CO₂ = gr. 0,660 e H₂O = gr. 0,1366.
 III. gr. 0,2761 di sostanza seccata a 100° dettero CO₂ = gr. 0,6361 e H₂O = gr. 0,1316.

e in parti centesimali:

	trovato			calcolato per C ₈ H ₅ NH.NH.CN.
	I	II	III	
C =	—	63,11	62,83	63,15
H =	—	5,32	5,29	5,26
N =	31,92	—	—	31,58

• Benchè i dati analitici corrispondano all'anilcianamide, noi sospettammo subito che si trattasse di un polimero, giacchè soltanto col riscaldamento avevamo ottenuto questa sostanza solida, mentre per evaporazione a freddo della soluzione eterea si ottiene l'anilcianamide sotto forma di un liquido sciropposo incristallizzabile.

• La determinazione del peso molecolare, l'alcool di cristallizzazione e la composizione dei sali, ci mostrarono che questo composto solido aveva formula doppia ed era perciò la *dianildiciandiamide*.

- I. gr. 0,7708 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,114 di alcool.
 II. gr. 0,7709 " " " gr. 0,1138 di alcool.
 III. gr. 0,7748 " " " gr. 0,1142 di alcool.

e su 100 parti:

	trovato			calcolato per (C ₈ H ₅ N ₂ H ₂ CN) ₂ C ₂ H ₄ O
	I	II	III	
alcool	14,78	14,76	14,73	14,74

• Il peso molecolare fu determinato col metodo crioscopico in soluzione acetica, adoprando un termometro Geissler a cinquantésimi di grado.

$$(C_8H_5NH.NH.CN)^2 \text{ mol.} = 266$$

concentrazione	abbassamento	coeff. d'abb.	mol.
1,988	0°,29	0,1459	267,3.

• La dianildiciandiamide è pochissimo solubile nell'acqua, insolubile nell'etere, molto solubile nell'alcool bollente, discretamente a freddo. Cristallizzata dall'alcool acquoso si ottiene senza alcool di cristallizzazione. Si scioglie bene negli acidi diluiti e precipita inalterata per aggiunta di potassa.

• Il *Cloridrato* si ha trattando la base coll'acido cloridrico diluito. Evaporando la soluzione, cristallizza in piccoli cristallini bianchi fs. a 222° facilmente solubili nell'acqua e nell'alcool, insolubili nell'etere e nel benzolo. Nella determinazione del cloro

gr. 0,320 di sostanza dettero gr. 0,1476 di AgCl corrispondenti a gr. 0,0365 di cloro.

trovato %	calc. per $C_{11}H_{11}N_3HCl$
Cl = 11,41	11,73.

• Il *picrato* si ottiene aggiungendo ad una soluzione acquosa del cloridrato dell'acido picrico pure sciolto nell'acqua. Precipita così in forma di minutissimi cristallini gialli, che poi dall'alcool si ebbero come aghetti di un bel colore giallo citrino fs. con decomposizione a 184°.

I. gr. 0.215 di sostanza dettero CO_2 = gr. 0,3830 e H_2O = gr. 0,0674.

II. gr. 0,240 di sostanza dettero 52,8 c.c. d'azoto a 22° 5 e 760^{mm} corrispondenti a 48,7 c.c. a 0°, 760^{mm} ossia gr. 0.06108.

e su 100 parti:

trovato	calc. per $(C_{11}H_{11}N_3).C_6H_5O(NO_2)_3$
C = 48,58	48,48
H = 3,48	3,43
N = 25,45	25,45

• Questo *picrato*, assai differente nell'aspetto e nelle proprietà da quello della anilcianamide, è solubilissimo nell'alcool, discretamente nell'acqua calda, poco nell'acqua fredda, nell'etere e nel benzolo. Scaldato sulla lamina di platino fonde e poi si decompone con violenza.

• La forma cristallina della dianildiciandiamide fu studiata dal prof. G. B. Negri; il quale gentilmente ci comunicò i seguenti risultati:

• Sistema cristallino: triclino

$$a:b:c = 0,92154:1:0,55653.$$

A = 84°.07'	$\alpha = 99°.06'$
B = 105. 29	$\beta = 73. 03$
C = 79. 43	$\gamma = 102. 24$

forme osservate: (100), (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), (101), ($\bar{1}01$), (011), (0 $\bar{1}\bar{1}$), (321).

• Combinazioni osservate in ordine di maggior frequenza:

1^a (100) (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) (101) ($\bar{1}01$) (011) (0 $\bar{1}\bar{1}$) (321) fig. 1.

2^a (100) (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) (101) ($\bar{1}01$) (011) (321) fig. 2.

3^a (100) (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) (101) ($\bar{1}01$) (011) (0 $\bar{1}\bar{1}$) fig. 3.

4^a (100) (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) (101) ($\bar{1}01$) (011).

Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3



• I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti:

Angoli	Misurati		Calcolati	n	Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie				Limiti	Medie		
100:110	57° 06' - 47° 15'	47° 10'	*	7	011:110	81° 16' - 81° 21'	81° 18½'	81° 15'	2
110:101	46.33 - 46.54	46.41	*	6	110:011	65.39 - 65.48	65.44	65.39	3
110:101	53.11 - 53.32	53.18	*	11	110:110	83.12 - 83.18	83.15	83.22	2
101:011	42.49 - 43.04	42.58	*	12	110:011		54.26	54.37	1
110:101	65.32 - 65.50	65.41	*	13	011:101		46.57	46.48	1
100:110	36.00 - 36.10	36.02	36° 12'	8	011:011		56.49	56.51	1
110:110	96.41 - 96.51	96.47	96.38	9	100:011		80.30	80.32	1
101:101	61.37 - 61.49	61.42	61.46	6	100:011		70.20	70.19	1
101:100	71.22 - 71.33	71.29	71.33	6	321:101	34.33 - 34.50	34.37	34.40	5
011:110	83.32 - 83.57	83.43	83.44	11	:110	30.53 - 31.05	30.58	31.01	4
110:101	73.16 - 73.30	73.23	73.22	6	:011	47.50 - 18.01	47.54	47.51	4
011:101	40.45 - 40.56	40.50	40.59	8	:110		65.52	65.48	1
101:110	78.20 - 78.30	78.26	78.35	4	:100		35.43	35.41	1
101:011	32.58 - 33.01	33.59½	33.04	2	:101		84.55	84.55	1

• Cristalli di dimensioni esigue, leggermente colorati in roseo molto chiaro, trasparenti, con facce piane e di un bellissimo nitore. Generalmente i cristalli sono allungati secondo [001] e prismatici, fig. 1; alcune volte tabulari secondo 110, fig. 2. Le facce predominanti e costantemente osservate in tutti i cristalli presi in esame sono: (100), (110), (110), (101), (101), (011), mentre le (321), (011), che presentano sempre facce piccolissime, sono frequenti, mancando esse rare volte. Tutte le pinacoidi nello stesso cristallo mostrano sovente facce di estensione assai differente, specialmente la (100), della quale talvolta non si riscontra la faccia parallela, fig. 2.

• Al goniometro tutte le facce riflettono immagini semplici e distinte; rare volte furono avvertite immagini duplici, dovute a polisintesi evidente dei cristalli.

• Sfaldatura secondo (110) perfettissima.

• Su tutte le facce della zona [001] i piani di massima estinzione, sono obliqui all'asse di essa.

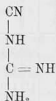
• Su la faccia 110 un piano di massima estinzione, a luce bianca forma con e verso l'angolo piano [110:100]:[110:101] un angolo di 36° ½.

• Attraverso (110) esce un asse ottico.

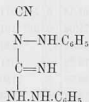
• I cristalli, estratti dal solvente, dopo un paio di giorni sfioriscono e non si prestano più all'esame.

• In quanto alla costituzione della dianildiciandiamide non possiamo che riferirci per analogia a quello che si sa sulla costituzione della diciandiamide.

• Se per essa vogliamo ammettere la formula data da Bamberger, Rathke, Smolka e Friedreich ed Emich i quali la considerano come una cianguanidina



allora la costituzione più probabile della nostra diciandiamide sostituita sarebbe la seguente :



inquantochè provenendo dalla condensazione di due molecole di anilcianamide ogni atomo di carbonio deve essere collegato ad un residuo idrazinico. — Questa diciandiamide sostituita è per ora l'unico esempio che conosciamo, giacchè tutte le altre cianamidi sostituite si triplicano dando delle melamine (1).

• È nostra intenzione di estendere l'azione del cloruro di cianogeno sopra altre idrazine •.

Chimica. — *Sulla conducibilità elettrica di alcuni acidi pirrolcarbonici ed indolcarbonici* (2). Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Corrispondente CIAMICIAN.

• Nella presente Nota comunico brevemente le misure della conducibilità elettrica di alcuni acidi pirrolcarbonici ed indolcarbonici, riserbandomi di pubblicare altrove la descrizione dettagliata delle mie esperienze.

• Mi limiterò a riportare, per ogni acido, il valore di $K = 100k$, calcolato mediante la formula di Ostwald (3).

$$k = \frac{\left(\frac{\mu_e}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_e}{\mu_\infty}\right)^v}$$

(1) Baumann, Berichte 6, 1872.

(2) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) Zeit. für Phys. Chemie II, 36 e 270.