

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

giorno. In un caso e malgrado la presenza dell'acqua, dopo due giorni di riscaldamento mi raggiunse l'1 per 100 dell'iodio totale in reazione.

• Da quanto ho esposto per il fatto che da un miscuglio di solfuro d'etile e solfuro d'amile si forma la trietilolfina; mentre da un miscuglio di solfuro di etile e solfuro di metile si forma la dimetiletil e la trimetilolfina, io credo che piuttosto che una tendenza al composto trimetilico si debba dire che si formano a preferenza quelle solfine che contengono un numero minore d'atomi di carbonio ».

Chimica. — *Ricerche sopra i composti mercurio-anilici* ⁽¹⁾. Nota di LEONE PESCI, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAN.

• Colla denominazione di composti mercurio-anilici sono conosciute diverse sostanze che si ottengono per azione dell'anilina sopra i sali mercurici.

• Alcuni autori considerano queste sostanze come prodotti di addizione dell'anilina ai sali mercurici; altri invece le considerano come sali di una metallamina ipotetica, la *mercuriodifenildiamina*



• Ho intrapreso una serie di ricerche allo scopo di stabilire la loro costituzione ed ho cominciato tentando di preparare la sopra indicata metallamina col fare reagire l'ossido mercurico, allo stato nascente, sull'anilina.

• In queste condizioni si forma un composto ben cristallizzato che, per il suo modo di comportarsi di fronte agli acidi, dimostra di essere il prodotto di combinazione di una nuova amina, la *mercuriofenilamina* $\text{C}^6\text{H}^5\text{HgN}$, con anilina; la quale ultima funziona molto verosimilmente come anilina di cristallizzazione.

Azione dell'anilina sull'ossido di mercurio allo stato nascente.

• A 500 grammi di una soluzione acquosa satura di anilina purissima ⁽²⁾ si aggiunsero 20 cc. di una soluzione di soda caustica al 30 pcto. e poscia tanta acqua da ridonare limpidezza alla massa. In questa miscela si fecero cadere a goccia a goccia, agitando vivamente, 50 cc. di una soluzione di sublimato

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico-farmaceutico della R. Università di Parma.

⁽²⁾ L'anilina che servi per queste ricerche fu preparata dalla acetanilide pura, mediante saponificazione.

corrosivo al 6 pcto. Compinta questa aggiunta si introdussero nella massa altri 20 cc. di liscivia di soda ed altri 50 cc. di soluzione di sublimato, operando come sopra è detto e ripetendo alternativamente queste aggiunte fino ad avere impiegato in totale per i 500 grammi di soluzione di anilina 80 cc. di liscivia e 200 cc. di soluzione mercurica.

• Si ottenne una polvere cristallina che fu raccolta sopra filtro e lavata con acqua leggermente anilinata fino a che il liquido di lavamento dimostrò di non contenere più cloro.

• Il prodotto, seccato sopra l'acido solforico, si presenta in forma di ottaedri microscopici, scoloriti, trasparenti, dotati di forte reazione alcalina di sapore caustico.

• All'analisi diede:

	I	II	III	IV	V	VI
C pcto.	39,50	39,69	—	—	—	—
H "	3,48	3,62	—	—	—	—
N "	—	—	7,85	—	—	—
Hg "	—	—	—	49,30	49,12	49,37

• Queste cifre corrispondono alla formola $4C^6H^3HgN, 5C^6H^7N$ per la quale si calcola:

C pcto.	39,78
H "	3,38
N "	7,73
Hg "	49,11

• I solventi ordinari, all'infuori dell'acqua, decompongono questa sostanza alla temperatura ordinaria, trasformandola in un prodotto bruno.

• L'acqua alla temperatura del bagno maria ne scioglie ragguardevole quantità, assumendo forte reazione alcalina. La soluzione, per raffreddamento, abbandona diversi prodotti che, per colore, variano dal giallo chiaro al bruno scuro. Quando la sostanza è in quantità ragguardevole rispetto all'acqua, essa si trasforma, per effetto del riscaldamento, in una polvere nera.

• L'acqua contenente 2 pcto. di anilina, ed 1 pcto. di potassa caustica, scioglie il prodotto in certa copia, operando a circa 80°, e l'abbandonò poi, per raffreddamento, cristallizzato in belle tavole quadrate.

• L'acqua contenente 15 pcto. di potassa caustica, nelle stesse condizioni di temperatura, diede una parziale decomposizione ed uno sciolto il quale, per raffreddamento, depositò delle tavole esagonali.

• Questi prodotti cristallini furono lavati con acqua anilinata, seccati sopra l'acido solforico ed analizzati.

« Per la sostanza cristallizzata in tavole quadrate si ebbero i numeri seguenti:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C pcto.	38,98	39,06	38,87	—	—	—	—
H »	3,49	3,44	3,52	—	—	—	—
N »	—	—	—	7,53	—	—	—
Hg »	—	—	—	—	50,15	50,05	50,05

« Queste cifre corrispondono alla formola $6C^{\circ}H^{\circ}HgN, 7C^{\circ}H^{\circ}N$ per la quale si calcola:

C pcto.	39,05
H »	3,30
N »	7,59
Hg »	50,06

« Per la sostanza cristallizzata in tavole esagonali si ebbero i risultati seguenti:

	I	II	III	IV	V
C pcto.	38,15	37,93	—	—	—
H »	3,46	3,53	—	—	—
N »	—	—	6,92	—	—
Hg »	—	—	—	52,07	52,03

« Per $C^{\circ}H^{\circ}HgN, C^{\circ}H^{\circ}N$ si calcola:

C pcto.	37,50
H »	3,13
N »	7,29
Hg »	52,08

« Questi prodotti si comportano coi solventi come quello cristallizzato in ottaedri; posseggono anche essi forte reazione alcalina, sapore caustico.

Mercuriofenilamina e suoi sali.

« Le descritte combinazioni aniliche della mercuriofenilamina, trattate debitamente cogli acidi, producono dei sali di mercuriofenilamina.

« Operando sui prodotti stemperati in acqua ed aggiungendo acidi molto diluiti, si avverte al primo contatto dei reagenti, un forte odore di anilina; e quando l'acido fu aggiunto in quantità tale da aversi reazione neutra alle carte di tornasole, il liquido si mostra ancora fortemente alcalino rispetto alla eliantina (1) ed emana tuttora odore di anilina. La qual cosa dimostra alla evidenza che quei prodotti sono effettivamente combinazioni molecolari

(1) L'eliantina è sensibile all'anilina.

dell'anilina colla mercuriofenilamina. Difatti essendo quest'ultima dotata di forte alcalinità, nelle sopraindicate condizioni viene sola salificata; l'anilina resta in libertà. E si può cogliere il momento preciso in cui tutta la metalamina fu salificata, valendosi appunto come indicatore del tornasole sul quale questa base agisce, ma non agisce l'anilina.

• *Acetato di mercuriofenilamina.* Neutralizzando nel modo descritto una delle combinazioni aniliche della mercuriofenilamina con acido acetico diluito, si ottiene una soluzione la quale, abbandonata a sè, depone dei nitidi prismi scoloriti o leggermente colorati di giallo, trasparenti, molto rifrangenti, insolubili nell'acqua, nell'alcool, nell'etere, solubili facilmente nell'acido acetico concentrato o diluito, solubili nella soluzione acquosa di acetato di anilina.

• Questo prodotto fu seccato all'aria ed analizzato,

	trovato					calcolato per $C^6H^2HgN, C^2H^4O^2$
	I	II	III	IV	V	
C pcto.	27,32	—	—	—	—	27,35
H •	2,83	—	—	—	—	2,56
N •	—	4,25	4,24	—	—	3,99
Hg •	—	—	—	56,90	57,40	56,98

• Questo sale fu ottenuto anche mettendo a reagire una delle indicate combinazioni aniliche con una soluzione acquosa discretamente concentrata di acetato di anilina. La combinazione anilica si disciolse provocando separazione di anilina. Si filtrò, si diluì fortemente con acqua e si abbandonò il liquido limpido a sè. Si separarono i cristalli dell'acetato, i quali, lavati e seccati, diedero all'analisi:

C pcto.	27,35
H •	2,68

• La produzione dell'acetato in queste condizioni conferma ancor meglio l'opinione sopra esposta relativamente alla natura dei prodotti basici più volte indicati.

• *Mercuriofenilamina.* L'acetato di mercuriofenilamina finamente diviso, sospeso nell'acqua, trattato con una soluzione molto diluita di potassa caustica si discioglie, aggiungendo al liquido limpido una soluzione di potassa caustica al 30 pcto. si separano ben tosto delle laminette scolorite, dotate di splendore madreperlaceo, le quali raccolte su filtro, lavate con acqua e seccate all'aria divengono opache.

• Questo prodotto fu seccato sopra l'acido solforico ed analizzato.

	trovato						calcolato per C ⁶ H ⁵ HgN
	I	II	III	IV	V	VI	
C pcto.	24,35	24,83	24,45	—	—	—	24,74
H -	1,94	2,21	1,85	—	—	—	1,72
N -	—	—	—	4,40	4,91	—	4,81
Hg*	—	—	—	—	—	68,05	68,73

• La mercuriofenilamina è dotata di forte reazione alcalina, ha sapore caustico; è poco o punto solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool e nell'etere. Per azione del calore si decompone senza fondere.

• Si combina con facilità agli acidi e forma dei sali insolubili nell'acqua.

• I sali di mercuriofenilamina sono decomposti per opera dell'idrogeno solforato con formazione di solfuro di mercurio e del corrispondente sale di anilina.

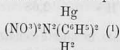
• *Azotato di mercuriofenilamina.* Trattando una soluzione di acetato di mercuriofenilamina in acido acetico diluito con una soluzione di azotato di sodio, si ottenne un precipitato bianco, fioccoso, il quale, stando a sè, si trasformò in mammelloni microscopici che furono raccolti e seccati sopra l'acido solforico.

• All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

	trovato			calcolato per C ⁶ H ⁵ HgN, NHO ³
	I	II	III	
Hg pcto.	56,04	56,34	56,91	56,50
N ³ O ³ -	15,14	14,85	15,04	15,25

• L'azotato di mercuriofenilamina è insolubile nell'acqua, solubile negli acidi minerali e nella potassa caustica.

• Corrisponde per la sua composizione alla sostanza che si ricava, insieme a nitrato d'anilina, trattando con acqua bollente il prodotto



il quale è quindi molto verosimilmente il doppio nitrato di anilina e mercuriofenilamina C⁶H⁵HgN NHO³, C⁶H⁵N NHO³.

• *Solfato acido di mercuriofenilamina.* L'acetato di mercuriofenilamina finamente diviso, stemperato in poca acqua, trattato con soluzione di acido solforico al 50 pcto. si trasforma in una massa cristallina composta di aghi

(1) Wurtz, *Diction. d. chimie*, II, 844.

microscopici, scoloriti, trasparenti, insolubili nell'acqua e nell'alcool, solubili negli acidi minerali e nella potassa caustica.

• Questo composto per opera del calore si scompone, verso 150°, senza fondere. Possiede reazione acida. Seccato sopra l'acido solforico conserva la sua forma cristallina (1).

• Risultato dell'analisi:

	petto.	trovato		calcolato per C ⁶ H ⁸ HgNSO ² H ²
		I	II	
Hg		51,31	51,59	51,41
SO ² non combinata	*	10,04	10,02	10,29
SO ² combinata	*	9,98	10,41	10,29

• *Jodidrato di mercuriofenilamina.* Ad una soluzione acetica diluita di acetato di questa base si aggiunse uno sciolto molto diluito di ioduro potassico. Si formò un precipitato fioccoso di colore giallo chiaro che fu lavato e seccato fra carta. Questo precipitato è affatto insolubile nell'acqua, nell'alcool, negli acidi e negli alcali.

• Fu seccato sopra l'acido solforico ed analizzato.

	petto.	trovato		calcolato per C ⁶ H ⁸ HgN ₂ HJ
		I	II	
Hg		47,34	47,75	47,73
J	*	30,93	30,59	30,31

• *Bromidrato di mercuriofenilamina.* Fu preparato procedendo analogamente a quanto fu detto per il sale precedente. È una polvere leggermente gialla, amorfa, insolubile nell'acqua, nell'alcool e negli acidi minerali, parzialmente solubile nella potassa e nella soda caustiche.

• All'analisi si ebbe:

	petto.	trovato		calcolato per C ⁶ H ⁸ HgN HBr
		I	II	
Hg		53,22	53,85	53,76

• *Cloridrato di mercuriofenilamina.* Questo composto fu ottenuto dalle combinazioni aniliche della mercuriofenilamina per azione dell'acido cloridrico diluito, operando nel modo già descritto. Fu preparato anche per doppia decomposizione, tra lo sciolto acetico dell'acetato ed una soluzione di cloruro di sodio.

(1) Le due quantità di SO² si riferiscono alla titolazione fatta colla soda $\frac{R}{10}$ nel liquido, separata da HgS, prima in presenza di eliantina e poi di fenoltaleina. In questo modo si dosa prima la parte dell'acido solforico non salificata, poi quella totale.

• È una polvere amorfa, leggermente colorata di giallo, insolubile nell'acqua, nell'alcool e negli acidi minerali diluiti, all'infuori del solforico, parzialmente solubile nella potassa caustica.

• Fu seccato sopra l'acido solforico ed analizzato.

• Le analisi I e II furono eseguite sopra il prodotto ottenuto dalla combinazione anilica cristallizzata in ottaedri: la III fu fatta sopra il sale preparato per doppia decomposizione.

	trovato			calcolato per $C^6H^2HgN.HCl$
	I	II	III	
Hg pcto.	60,46	60,36	61,57	61,07
Cl -	10,49	10,94	11,46	10,84

• Identico a questo sale è il composto ottenuto da Förster⁽¹⁾ mescolando soluzioni alcooliche bollenti di sublimato corrosivo e di anilina; composto da questo autore indicato col nome di cloruro mercurioso fenilammonio o precipitato bianco fenilato $C^6H^2NH.HgCl$.

• *Cloridrato doppio di mercuriofenilamina e di anilina.* Il cloridrato di mercuriofenilamina, anche se preparato col metodo di Förster, si scioglie facilmente nella soluzione alcoolica bollente di cloridrato d'anilina. Per raffreddamento si separa una sostanza cristallizzata in sottili aghi scoloriti, trasparenti i quali furono purificati mediante cristallizzazione dall'alcool bollente, seccati sopra l'acido solforico ed analizzati.

• Le analisi I e II furono eseguite sopra il prodotto ottenuto dal cloridrato di mercuriofenilamina preparato per doppia decomposizione; le analisi III e IV furono eseguite sul prodotto preparato col cloridrato ottenuto seguendo il metodo di Förster.

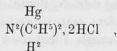
• I risultati analitici corrispondono abbastanza bene per il doppio sale $C^6H^2HgN.HCl, C^6H^2N.HCl$.

	calcolato	trovato			
		I	II	III	IV
Hg pcto.	43,76	44,10	43,93	44,07	44,09
Cl -	15,54	15,60	15,01	14,95	15,42

• Questo composto per azione del calore si decompone, oltre 150°, assumendo un coloramento rosso. Si scioglie parzialmente nell'acqua bollente; il liquido per raffreddamento depona una sostanza, cristallizzata in aghi sottili, che non fu studiata per ora. Si scioglie abbastanza facilmente nell'acido acetico caldo e per raffreddamento si separano delle tavole scolorite. Si scioglie negli acidi minerali diluiti.

(¹) Ann. d. chem. 175, 25.

* La combinazione ottenuta da Gerhardt⁽¹⁾ ed anche da U. Schiff⁽²⁾ facendo reagire insieme, a freddo, le soluzioni alcooliche di sublimato corrosivo e di anilina, combinazione rappresentata da Gerhardt colla formola $\text{HgCl}^2, 2\text{C}^6\text{H}^5\text{N}$, e da altri autori colla formola



corrisponde per le proprietà e per la composizione al doppio sale sopra descritto: è quindi ragionevole ammettere che ne abbia la costituzione. La identità fra queste due sostanze potrà essere confermata dallo studio dei prodotti che si formano per opera dell'acqua bollente.

* A stabilire con sicurezza la costituzione dei composti mercurio-anilici in genere, occorrono altre esperienze, le quali sono in corso.

* Questi studi saranno estesi ad altre amine *.

Chimica. — *Sopra alcuni nuovi composti pirazolici.* Nota di G. MARCHETTI, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisiologia. — *Ricerche sulla funzione delle capsule surrenali.* Nota di MANFREDI ALBANESE, presentata dal Socio MOSSO.

Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

F. GUARDUCCI. *Sulla risoluzione meccanica di una equazione di grado n.* Presentata dal Socio CERRUTI.

E. SCHIAPARELLI. *Una tomba inedita della VI^a Dinastia con iscrizioni storiche.* Presentata dal Socio LAMPERTICO.

(1) Gerhardt, *Traité de chim. org.* III, 86.

(2) *Compt. rend.* 56.