

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

ed in una conica, o in tre rette se P è su N^6 . In questo secondo caso degenera però anche la superficie. Vedremo in una Nota, che farà seguito alla presente, come costruire con facilità la curva doppia e come scriverne con rapidità le equazioni •.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati delle fenilendiammine* (1).
Nota di PIETRO GUCCI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

• Fino dal 1887 ho descritto la *solfocarbonilfenilendiammina* (2) corrispondente alla formula $C_6H_4(NH)_2CS$, fino allora sconosciuta, che ottenni con ottimo rendimento facendo reagire in tubo chiuso a 150° il solfuro di carbonio sulla *m*-fenilendiammina.

• Ho voluto studiare ora l'azione del solfuro di carbonio anche sull'*orto*- e sulla *p*-fenilendiammina, collo scopo di preparare direttamente le altre due solfocarbonilfenilendiammine o fenilensolfouree che vogliono chiamarsi.

Solfocarbonil-orto-fenilendiammina o o-fenilensolfourea.

• Questo composto fu già ottenuto dal Lellmann (3) per via indiretta, partendo dal cloridrato di *o*-fenilendiammina e solfocianato di ammonio e decomponendo poi col calore il solfocianato di fenilendiammina con essi preparato. Richiese poi decolorazione con carbone animale e ripetute cristallizzazioni nell'alcool acquoso.

• Fu ottenuto anche dal Billeter e Steiner (4) insieme ad altre sostanze nella reazione del cloruro di tionile sopra la *o*-fenilendiammina.

• Io ho potuto preparare tale composto allo stato di chimica purezza, direttamente e con un rendimento, si può dire, teorico, adottando il processo sopra accennato con cui ottenni il composto corrispondente della *m*-fenilendiammina.

• Introdussi in un tubo di vetro gr. 3 di *o*-fenilendiammina di recente preparata (p. eboll. $251-252^\circ$; p. fus. $102-103^\circ$), la sciolsi in un poco di alcool assoluto e vi aggiunsi circa gr. 2,5 di solfuro di carbonio (calcol. gr. 2,13). Chiusi il tubo alla lampada e scaldai nell'acqua bollente.

• Dalla miscela liquida, in capo a due ore, cominciò a separarsi il composto formando al fondo del tubo una massa cristallina semitrasparente e scolorata.

• Non avvertii separazione di composti intermedi come nel caso della fenilendiammina-*meta* (5).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico di Roma.

(2) Gazz. chim. ital. XVII, p. 523 (1887).

(3) Ann. 221, p. 9.

(4) Ber. 20, 231.

(5) Gazz. chim. ital. loco cit.

« Dopo sei ore, non vedendo più aumentare la massa cristallina, sospesi il riscaldamento e rammollii l'affilatura del tubo. Uscì con forza l'idrogeno solforato. La reazione era finita e difatti nel tubo, richiuso e nuovamente scaldato per più ore, non si accumulò più idrogeno solforato. Allora estrassi il prodotto, lo macinai sotto dell'alcool ordinario e lo raccolsi su filtro, aspirando colla pompa; poi l'asciugai fra carta e lo seccai a 100°. Pesava gr. 3,7 (quant. calcol. gr. 4, 1).

« Il composto così preparato, a 292-294° si rammollisce prendendo una colorazione giallo-rossastra e fonde a 296-297° formando un liquido dello stesso colore che, però, raffreddando, si rapprende subito in massa cristallina appena giallastra.

« La fenilensolfourea del Lellmann fonde a 290° e quella preparata da Billeter e Steiner a 298° e ambedue con decomposizione.

« Fuso rapidamente non imbrunisce come fa la fenilensolfourea del Lellmann (1), ma dà un liquido perfettamente scolorato che col raffreddamento si consolida subito in massa cristallina bianchissima, la quale poi fonde alla stessa temperatura della sostanza non precedentemente fusa.

« All'analisi fornì i seguenti risultati:

I. gr. 0,1647 di sost. dettero c.c. 26,25 di azoto misurato a t 10° e B749,7 corr.

II. gr. 0,2094 di sost. bruciati col metodo di Carrius dettero gr. 0,3249 di BaSO₄.

« Dai quali dati deducendo la composizione centesimale e comparandola con quella calcolata per la formula C₆H₄(NH)₂CS si ha:

	calcolato	trovato
C ₇ %	56,00	—
H ₆ "	4,00	—
N ₂ "	18,66	18,79
S "	21,33	21,31
	<hr/>	
	100,00	

« Il peso molecolare cercato col metodo di Beckmann corrisponde colla detta formula; infatti

concentrazione (solv. alcool assol.)	innalzam. termom.	Coefficiente d'innalzamento
1,547	0,123	0,0795

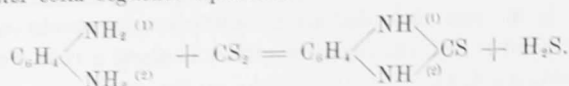
Peso molecolare per C₆H₄(NH)₂CS.

calcolato	trovato
150	145

(1) Ann. 221, p. 10.

• Cristallizzato nell'alcool, si presenta in tavole quadrate iridescenti e affatto scolorate.

• La sua formazione dalla *o*-fenilendiammina e solfuro di carbonio può rappresentarsi colla seguente equazione:



Solfocarbonil-para-fenilendiammina o p-fenilensolfourea.

• Anche questo composto fu ottenuto per la prima volta dal Lellmann (1), però molto impuro ed insieme alla tiocarbamide ed alla difenilparafenilenditiourea decomponendo col calore fra 200-250° la difenilparafenilenditiourea che preparava facendo reagire l'essenza di senapa colla *p*-fenilendiammina. I numeri che ne furono ricavati dall'analisi elementare differiscono assai da quelli calcolati per la formula $C_6H_4(NH)_2CS$ (il C di 0,85 % in più), e il Lellmann stesso attribuisce la causa delle materie estranee all'alta temperatura a cui il composto stesso si forma e alla sua insolubilità in tutti i solventi per cui non può esser depurato.

• Lo descrive come una sostanza bruniccia che fonde a 270-271°. Aggiunge però che colla sublimazione arrivò ad ottenerlo bianco e col p. fus. a 279°; ma, decomponendosi la più gran parte di esso, non potè raccoglierne una quantità sufficiente per l'analisi.

• Io sono riuscito col mio metodo sopra descritto ad ottenere anche questa solfocarbonilfenilendiammina, o fenilensolfourea direttamente, pura e con buonissimo rendimento.

• Condussi l'esperienza come ho descritto per l'altra; solo partii da gr. 2,5 di fenilendiammina ed usai come solvente una quantità maggiore d'alcool perchè la fenilendiammina-*para* vi è meno solubile anche della *orto*. La reazione avviene lentamente anche a freddo con svolgimento d'idrogeno solforato.

• La sostanza così preparata forma una polvere bianca, apparentemente amorfa, leggera, insolubile in tutti i solventi ordinari.

• Bollita per un certo tempo e a più riprese con alcool e poi raccolta su filtro e seccata a 100°, pesava gr. 3,1 (quant. calcol. gr. 3,4). Fonde a 279° come quella sublimata del Lellmann decomponendosi.

• All'analisi elementare dette i seguenti risultati:

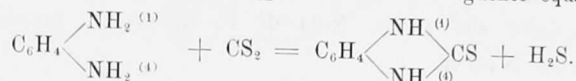
- I. gr. 0,2119 di sost. bruciati con cromato di piombo dettero gr. 0,4359 di CO_2 e gr. 0,0790 di H_2O .
- II. gr. 0,1531 di sost. dettero c.c. 24,5 di azoto misurati a t 10,9 e B748,7 corr.
- III. gr. 0,2071 di sost. bruciati col metodo di Carrius dettero gr. 0,3215 di $BaSO_4$.

(1) Ann. 221, 28-30.

* Per cui per $C_6H_4(NH_2)_2CS$.

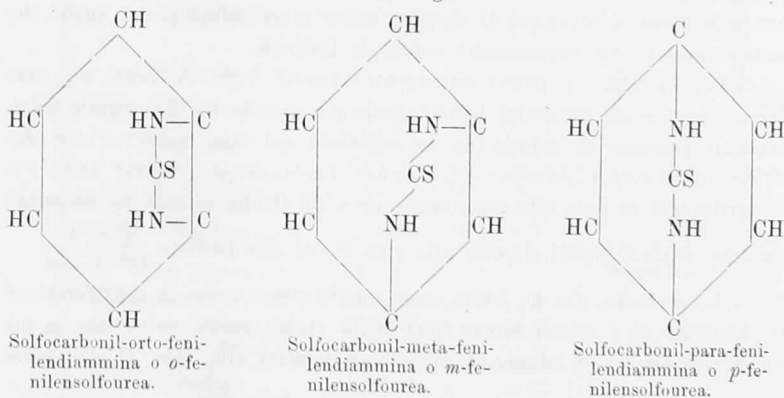
	calcolato	trovato
C	56,00 $\frac{o}{o}$	56,10
H	4,00	4,14
N	18,66	18,80
S	21,33	21,32
	100,00	100,36

* La reazione può dunque rappresentarsi colla seguente equazione:



* La formazione, si può dire, diretta e quantitativa di tutte e tre le solfocarbonilfenilendiammine che avviene per la reazione del solfuro di carbonio colle fenilendiammine, com'è stato descritto, oltre offrire un modo semplice e sicuro per la preparazione di tali sostanze non lascia alcun dubbio sulla costituzione di esse.

* Le solfocarbonilfenilendiammine o fenilensolfouree potranno dunque sicuramente rappresentarsi cogli schemi seguenti:



* La facilità con cui ho potuto ottenere questi tre composti, che rispetto alla loro costituzione possono considerarsi come il prodotto del concatenamento di nuclei nelle tre posizioni *orto*, *meta* e *para*, concatenamento che si opera mediante l'azoto, mi ha fatto nascere l'idea che si potessero ottenere anche altri prodotti di simili condensazioni ed ho cominciato collo sperimentare l'azione del glicosil, sia libero, sia combinato col bisolfito di sodio, sulle fenilendiammine *meta* e *para* collo scopo di ottenere delle chinossaline isomere a quella preparata colla *o*-fenilendiammina da Hinsberg ⁽¹⁾ e colla metilen-*o*-fenilendiammina da Merz e Ris ⁽²⁾.

(1) Ann. 237, 334.

(2) Ber. 20, 1194.

• Ho ottenuto delle materie polverulente amorfe color marrone cupo, di cui quella proveniente dalla *m*-fenilendiammina dà delle soluzioni alcoliche di una tal fluorescenza da confondersi colle soluzioni alcaline di resoreinfaleina.

• Queste materie non mi hanno finora presentato composizione costante e perciò la loro preparazione, innanzi tutto, sarà oggetto di ulteriori ricerche.

Chimica-fisica. — *Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio*. Nota di F. ZECCHINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

• Per eseguire i calcoli che si riferiscono ad un mio lavoro di prossima pubblicazione sopra il potere rifrangente di molti composti organici ed inorganici del fosforo, determinati mediante un refrattometro totale di Pulfrich, fui costretto a calcolare le rifrazioni atomiche dei diversi elementi per la riga D e per la formola $\frac{n-1}{d}$. Avendo eseguito questi calcoli credo opportuno di pubblicarne i risultati, e stimo con ciò di fare cosa utile per tutti coloro che si occupano di chimica ottica e specialmente per quelli che fanno esperienze col refrattometro totale di Pulfrich.

• Per calcolare i poteri rifrangenti atomici degli elementi, mi sono attenuto al metodo usato dal Landolt nelle sue ricerche (1). Ho seguito fedelmente il processo di calcolo da lui adottato nel suo lavoro: *Ueber die Molecularrefraction flüssiger organischer Verbindungen*, Berlin 1882 (2), nel quale egli, in base alle esperienze sue e di Brühl, calcolò le rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga C, ed alla formola $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$.

• Le sostanze, che ho scelto, sono quelle stesse prese in considerazione dal Landolt, ed i calcoli furono fatti nello stesso modo, salvo che io mi son servito dei poteri rifrangenti molecolari relativi alla riga D del sodio ed alla formola $\frac{n-1}{d}$, che ho appositamente calcolato.

• Anche la disposizione delle tabelle è identica a quella del Landolt, solo che determinai anche i valori dei poteri rifrangenti atomici del bromo e dell'iodio.

• Dalle tabelle si può comprendere facilmente il modo tenuto nel dedurre i diversi valori, solo per quello di CH₂ devo far notare com'esso non sia stato calcolato, prendendo semplicemente la media delle differenze fra termini omologhi successivi di ciascuna serie, ma invece ciascun membro della serie è stato combinato con tutti gli altri e si sono così avute le differenze per CH₂ in numero di $\frac{1}{2} n(n-1)$ e quindi è stata presa la media. In questo

(1) Pogg. Ann. T. CXVII, pag. 353; CXXII, pag. 545; CXXIII, pag. 595.

(2) Liebig's Annalen. T. CCXIII, pag. 75, anno 1882.