

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

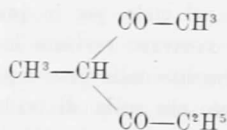
suoi avversari. Ad esempio, egli lasciò scritto la seguente sentenza che: « Quanto agli effetti naturali, che o sensata esperienza ci pone avanti gli occhi, o che, le necessarie dimostrazioni ci concludono, non abbiano in senso alcuno ad essere revocati in dubbio per luoghi della Scrittura, che avessero mille parole diverse stiracchiate; poichè, a mio credere, non ogni detto della Scrittura è legato ad obblighi così severi, come ogni effetto della natura ».

« Ora, a mio credere, questa sentenza, altamente filosofica, valeva da sola a rivelare la manchevolezza di base per la teologia cattolica, ed additava insieme un principio fondamentale di una novella filosofia, apertamente rivoluzionaria per quei tempi, dirò anzi, ben più rivoluzionaria delle speculazioni teologiche di Lutero e di Calvino, le quali, se giovarono a metter freno alle intemperanze della Curia Romana, certo non giovarono allo svolgimento della filosofia razionale e positiva ».

Chimica. — *Sul fenil-etil-dimetil-pirrazolo.* Nota del Corrispondente L. BALBIANO (1).

« Nella Nota *Sopra una nuova serie di composti del platino derivanti dai pirrazoli* (Rend. Line. Vol. VII, 2° sem., p. 26), mi sono proposto di tentare la preparazione di un pirrazolo tetrasostituito, per istudiare il comportamento del suo cloroplatinato sotto l'azione del calore; riferisco ora brevemente le esperienze fatte ed i risultati ottenuti.

« Ho preparato l'acetilpropioniletano dissimetrico



col metodo proposto da L. Claisen (Berl. berich. T. 22, p. 1016) facendo reagire il sodio sopra una miscela di etere acetico e di dietilacetone. Ho isolato il β -dichetone mediante il composto ramico, che ricristallizzato dalla miscela di benzina e ligroina fondeva a 192° e dava all'analisi:

	trovato	calcolato C ¹⁴ H ²² O ² Cu
C	53,07	52,99
H	6,90	6,94.

« Da 100 gr. di dietilacetone ho ottenuto 14 grammi di composto ramico puro, che decomposto colla quantità richiesta di acido solforico diluito, diede il β -dichetone libero. Alla soluzione eterea del dichetone aggiunsi una soluzione eterea contenente la quantità calcolata (gr. 9,4) di fenilidrazina;

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico dell'Università di Roma.

la reazione incominciò subito, indicata dall'eliminazione di acqua, e si lasciò in riposo alla temperatura dell'ambiente durante 24 ore, perchè si completasse. Dopo si agitò con soluzione diluita di acido ossalico per eliminare la piccola quantità di fenilidrazina che non avesse reagito, e si distillò l'etere.

• Il residuo etero, olio colorato in rosso-giallo, si distillò frazionatamente. La temperatura salì rapidamente a + 270, passando prima alcune gocce di dicheone inalterato, e siccome si avvertiva un leggero sviluppo di ammoniacca, si proseguì la distillazione a pressione ridotta.

• Alla pressione di mm. 75 di mercurio, il composto distillò tutto alla temperatura di 150°. Ottenni in tal modo circa 12 gr. di pirrazolo tetrasostituito. All'analisi diede il seguente risultato:

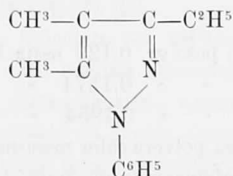
gr. 0,1744 sostanza, gr. 0,5001 CO², gr. 0,1239 H²O.

gr. 0,1888 " Azoto c. c. 22,1 alla temp. di 7°,2 ed alla pressione di 748^{mm}.

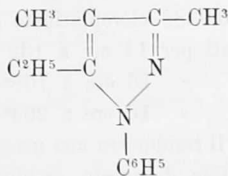
• In 100 parti :

	trovato	calcolato per C ¹³ H ⁶ N ²
C	78,15	78,00
H	7,89	8,00
N	14,1	14,00.

• Il Ifenil-etil-dimetil-pirrazolo, che può essere rappresentato da una delle formole di costituzione



1-fenil-3etil-4-5dimetil-pirrazolo.



1fenil-3-4dimetil-5-etil-pirrazolo.

è un liquido colorato in giallo d'oro, di odore aromatico, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere. La soluzione alcoolica bollente trattata col sodio dà un pirrazolino riconoscibile alla colorazione violetta che assume la sua soluzione, acidulata con acido solforico, col dicromato potassico, col cloruro ferrico e col nitrito sodico.

Cloroplatinato [C³(CH³)²C²H⁵N²C⁶H⁵HCl]² Pt Cl⁴, 2H²O.

• Il cloroplatinato si preparò sciogliendo il pirrazolo nell'acido cloridrico di media concentrazione ed aggiungendo cloruro platinico in soluzione leggermente acida. Si produsse un precipitato formato da pagliette gialle brillanti, che, ricristallizzato dall'acido, si depositò in belle laminette giallo-rosse fusibile a 175° con decomposizione, se disseccato nella stufa ad acqua. Questo

cloroplatinato contiene due mol. di acqua di cristallizzazione che non perde nel vuoto sull'acido solforico, ma la perdita avviene facilmente quando si riscalda in una stufa a vapor d'acqua.

gr. 1,0244 sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico perdettero nella stufa ad acqua gr. 0,0494 di H²O.

gr. 0,9824 sale perdettero nella stufa ad acqua gr. 0,0438.

• Ossia in 100 parti:

	trovato		calc. [C ¹² H ¹⁴ N ² HCl] ² Pt Cl ⁴ , 2H ² O.
H ² O	4,82	4,45	4,25

• Nella 1^a analisi dove la perdita raggiunse il 4,82 % s'era eliminato anche tracce di acido cloridrico e difatti

gr. 0,1822 di sale secco dettero gr. 0,0454 di platino.

Invece gr. 0,3249 di sale secco della seconda frazione dettero gr. 0,078 di platino.

• Ossia in 100 parti:

	trovato		calc. [C ¹² H ¹⁴ N ² HCl] ² Pt Cl ⁴
Pt	24,91	24,00	24,00.

• Si sottopose il cloroplatinato al riscaldamento in una stufa di V. Meyer (Berl. berich. 18-2999), operando tanto sul cloroplatinato anidro che su quello idratato.

• I risultati furono i seguenti:

I. gr. 0,9386 cloroplatinato anidro

riscaldati per 14 ore a 132°-133° perdettero di peso gr. 0,129 ossia 13,7 %

• " 16 ore a 168°-170° " " " " 0,1574 " 16,7

• " 16 ore a 204°-205° " " " " 0,1954 " 20,81

• Il residuo era una massa bruna che dava una polvere color rosso-mattone.

gr. 0,2098 di questo residuo lasciarono alla calcinazione gr. 0,0654 di Pt, ossia 31,17 %.

II. gr. 3,6628 di cloroplatinato idratato riscaldati a 100°-180°-190°-230° in una stufa ordinaria di Rammelsberg perdettero di peso gr. 0,9248, ossia il 25,24 %.

• Anche in questo caso il residuo era una massa colorata in rosso-bruno, che polverizzata dava una polvere giallognola attaccaticcia.

gr. 0,2942 di questo residuo lasciarono alla calcinazione gr. 0,0926 di platino, ossia 31,47 %.

• Le due frazioni di residuo rimaste, ridotte in polvere fina, si fecero bollire con 500 c.c. di alcool assoluto. La maggior parte si disciolse, e colla distillazione della soluzione filtrata rimase una sostanza amorfa colorata in giallo-chiaro, che all'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1608 sostanza secca sull'acido solforico lasciarono gr. 0,0498 di platino
gr. 0,267 sostanza diedero gr. 0,445 CO² e gr. 0,1036 H²O.

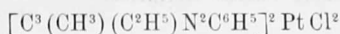
gr. 0,1996 sostanza diedero c.c. 14 Azoto alla temp. di 14°,4 ed alla pressione ridotta a 0° di mm. 754,54.

gr. 0,1722 sostanza, richiesero c.c. 5,2 soluz. $\frac{N}{10}$ di AgNO³.

« Da questi dati si calcola in 100 parti:

Pt 30,97 C 45,31 H 4,30 N 8,18 Cl 10,72.

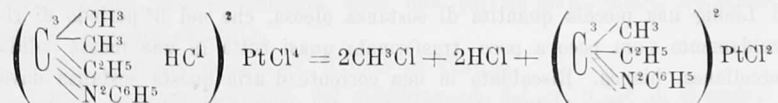
« Da questi dati analitici si dedusse, che il composto generatosi per azione del calore sul cloroplatinato di Ifenil-dimetil-etil-pirrazolo è rappresentato dalla formola



la quale richiede in 100 parti:

Pt 30,58 C 45,28 H 4,09 N 8,81 Cl 11,17.

« Questo nuovo composto differenzia dal cloroplatinato per 2 CH³Cl e 2 HCl in meno.



« Ora la perdita di 2 CH³Cl + 2 HCl corrisponde al 21,50 %, e l'esperienza mi ha dato 20,81.

« Nella seconda determinazione fatta col cloroplatinato idratato la perdita trovata fu del 25,24 %.

« Calcolato per 2H²O + 2CH³Cl + 2HCl — 24,84 %.

« Ho creduto necessario corredare il risultato interessante ottenuto, con altre determinazioni quantitative che mi hanno fatto conoscere a fondo il meccanismo di questa eliminazione.

« La prima determinazione da farsi era di dimostrare che veramente si isolava cloruro di metile e misurarlo. Perciò riscaldai una quantità pesata di cloroplatinato in un tubo di vetro chiuso ad una estremità ed all'altra unito con una pompa a mercurio. Fatto il vuoto nell'apparecchio ed adattata una campanella per la raccolta dei gas, si riscaldò lentamente e gradatamente a 150°-180°. Trascorse otto ore di riscaldamento si rifece il vuoto; ed il gas raccolto, dopo assorbimento dell'acido cloridrico coll'idrato sodico, si riconobbe essere nient'altro che azoto. Nel tubo era rimasto platino misto a sostanza carboniosa.

« Lo stesso risultato ottenni operando il riscaldamento in un'atmosfera di anidride carbonica secca. Una quantità pesata di cloroplatinato riscaldata lentamente e gradatamente per 8 ore da 150°-190° ha perduto di peso il 35,6 % ed il gas sviluppatosi, non assorbibile degli idrati alcalini, era azoto.

« Con queste esperienze rimase indiscutibilmente stabilito che la decomposizione del cloroplatinato in queste condizioni era stata profonda; che non

s'era eliminato cloruro di metile e che l'ossigeno era un elemento necessario per la trasformazione.

• Mi occupai in secondo luogo di determinare l'acido cloridrico che si eliminerebbe da un dato peso di cloroplatinato riscaldato in una corrente d'aria.

• In un tubo a disseccamento di Liebig s'introdusse gr. 0,1704 di cloroplatinato seccato all'aria e si riscaldò in bagno di limatura di ferro facendo contemporaneamente passare una lenta corrente di aria purificata e disseccata. All'uscita del tubo di Liebig era disposto un apparato condensatore contenente acqua per trattenere l'acido cloridrico.

Riscaldamento	8 ore a 100°-110°	perdita gr.	0,0254	14,8 %
-	8 ore a 140°-145°	-	0,0272	15,9 %
-	8 ore a 160°-180°	-	0,0286	16,7 %

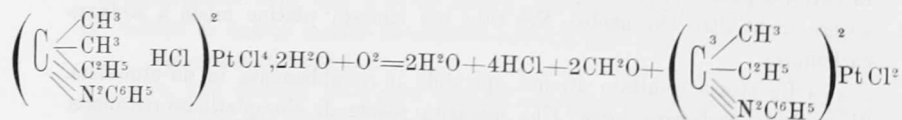
• Durante il riscaldamento s'era condensata nella parte fredda del tubo di Liebig una piccola quantità di sostanza oleosa, che nel 3° periodo di riscaldamento s'era poco a poco trasformata quasi tutta in una massa solida porcellanea bianca. Riscaldata in una corrente d'aria questa sostanza dava vapori irritanti. Si scioglieva lentamente nell'acqua, e la soluzione acquosa, addizionata di poche gocce di idrato sodico e di nitrato d'argento ammoniacale, riscaldata a bagno maria dava un bellissimo specchio di argento metallico.

• Tutte queste proprietà e reazioni mi dimostrano che la sostanza in parola è il triossimetilene, il quale secondo Butlerow (Liebig's Ann. T. 115, p. 326) si combina coll'acido cloridrico secco dando un composto oleoso. La quantità di questa sostanza era di gr. 0,0132, ossia il 7,74 %.

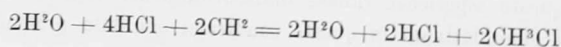
• La perdita complessiva subita dai gr. 0,1704 di cloroplatinato fu di gr. 0,0418 che corrisponde al 24,53 %.

• La quantità di acido cloridrico svoltasi e passata in soluzione, quindi dosata coll'ammoniaca $\frac{N}{100}$, fu di gr. 0,02233, ossia il 13,1 %.

• La formazione di triossimetilene, polimero dell'aldeide formica, mi permette di spiegare l'intervento dell'ossigeno atmosferico nella reazione. La decomposizione ha luogo secondo la seguente equazione:



la quale richiede per la parte volatile,



appunto la perdita del 24,84 % trovato 24,53
 per la formazione di $2\text{CH}^2\text{O}$ calcolato % 7,1 trovato 7,74

" " " "	}	2HCl	"	8,6	
		3HCl	"	12,95	" 13,1
		4HCl	"	17,2	

« In quest'ultima determinazione bisogna osservare che non sappiamo quanto acido cloridrico assorbe il triossimetilene; inoltre la massa ottenuta era evidentemente una miscela di triossimetilene e del composto di Butlerow, perchè non completamente solida.

« In una seconda determinazione fatta con gr. 0,866 di cloroplatinato seccato sull'acido solforico ho ottenuto gr. 0,1294 di HCl, ossia il 14,9 %. Anche in questo caso ottenni un sublimato, in parte solido, che riduceva il nitrato d'argento ammoniacale.

« Il residuo del sale rimasto nel tubo di Liebig era una sostanza amorfa, giallo-rossiccia, che polverizzata dava una polvere giallo-chiara. All'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,1239 sostanza dettero gr. 0,0381 di Platino.

gr. 0,1639 sostanza risultante dal riscaldamento dei gr. 0,866 di cloroplatinato dettero gr. 0,0505 di platino.

« In 100 parti:

	trovato	calc. per $(\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{N}^2)^2\text{PtCl}^4$
Pt	30,75 30,81	30,58

« Tentai di ottenere il 1fenil-metil-etil-pirrazolo dal composto platinico per riscaldamento in tubo chiuso con soluzione satura di idrogeno solforato (Rend. Acc. Lincei. Vol. I p. 371). Allo scopo ho riscaldato per 5 a 6 ore alla temperatura di 120°-130°, grammi 2 di composto con 50 c.c. di soluzione satura a 0° di gas solfidrico, ma non ebbi reazione. Si elevò la temperatura a 200°-210°; il tubo non resistette quantunque fosse chiuso colla massima cura.

« Ho provato ancora a trattare il nuovo composto con acqua regia, ed ho verificato che esso si comporta nello stesso modo degli altri dicloroplatopirrazoli sostituiti (Rend. Acc. Lincei, vol. I, 2° sem., p. 366).

« Gr. 2 di composto vennero riscaldati a bagno maria con 40 c.c. di acqua regia nel modo descritto nella mia Nota: *Sopra i composti Platopirrazolici*. Il prodotto risultante si lavò bene con acqua, che esporta appena tracce di cloruro platinico; si asciugò fra carta e si seccò sull'acido solforico. All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1364 sostanza lasciarono alla calcinazione gr. 0,0324 di platino.

gr. 0,1336 sostanza richiesero c.c. 11,2 soluz. $\frac{\text{N}}{10}$ di AgNO^3 .

« Ossia in 100 parti:

Pt	23,68	Cl	29,76
----	-------	----	-------

• Ora un composto diclorurato $(C^{12}H^{11}N^2Cl^2)^2PtCl^2$, richiede

Pt 25,12 Cl 27,54

ed un composto tricolorurato $(C^{12}H^{10}N^2Cl^3)^2PtCl^2$ richiede

Pt 23,01 Cl 33,71

• Per trasformare la miscela in un composto unico, trattai la porzione residua con altri 40 c.c. d'acqua regia. Il composto ben lavato e disseccato diede all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,1443 sostanza dettero gr. 0,0331 di platino.

gr. 0,1922 sostanza richiesero c.c. 18 soluz. $\frac{N}{10}$ di $AgNO^3$.

• Ossia in 100 parti:

	trovato	calc. $[C^{12}H^{10}N^2Cl^3]^2PtCl^2$
Pt	23,09	23,01
Cl	33,24	33,71

• Il dicloroplatometil-etilfeniltricoloropirrazolo si presenta sotto forma di una polvere giallo-rossiccia che al microscopio polarizzatore presenta una struttura cristallina. È insolubile nell'acqua e nell'alcool.

• Finalmente ho fatto reagire quantità equimolecolari di 1fenil-dimetil-etil-pirrazolo e cloroplatinato sodico in soluzione acquoso-alcolica, ma anche dopo una prolungata ebollizione in apparecchio a ricadere, ho avuto una piccola parziale resinificazione e riottenni la maggior parte delle due sostanze inalterate.

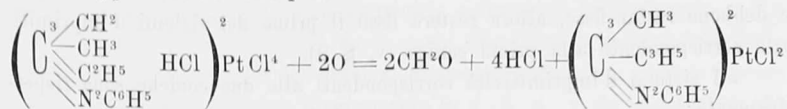
• Riepilogando i fatti descritti emergono le seguenti conclusioni.

• Un pirrazolo nel quale tutto l'idrogeno, sia metinico che imidico, è sostituito da radicali idrocarbonici, dà un cloroplatinato il quale per azione del calore si trasforma in un composto *dicloroplatopirrazolico*. Perciò anche i pirrazoli completamente sostituiti seguono la regola, da me scoperta, caratteristica di tale serie di composti.

• Per controprova ho dimostrato che il composto dicloroplatopirrazolico ottenuto dà un tricoloro-derivato, come i composti dicloroplatopirrazolici sostituiti (Rend. Acc. Lincei, I, p. 366) quando viene trattato con acqua regia.

• Il meccanismo della trasformazione in dicloroplatopirrazolo non è così semplice, come quando nel nucleo carboazotato si trova ancora idrogeno metinico. Allora si eliminano nettamente quattro molecole di acido cloridrico, mentre in questo caso non avviene semplicemente l'eliminazione di 2 mol. di acido cloridrico e 2 mol. di cloruro di metile, quantunque come somma la perdita di peso ammonti precisamente alla eliminazione di questi due composti. Ho dimostrato che per la trasformazione è necessario l'intervento dell'ossigeno perchè essa non ha luogo nel vuoto, nè in un'atmosfera di anidride carbonica, e l'ossigeno interviene per ossidare il gruppo metilene CH^2

e trasformarlo in aldeide formica. Questo modo di decomposizione dobbiamo dunque rappresentarlo coll'equazione



« È molto probabile che quest'assorbimento di ossigeno abbia luogo sotto l'influenza di una piccolissima quantità di platino, molto diviso, che per una decomposizione profonda della molecola si genera in prima fase, ed in appoggio a ciò sta il fatto che nelle diverse analisi del dicloroplatopirrazolo ho sempre trovato una quantità di platino un po' maggiore di quella richiesta dalla teoria.

	trovato		calcolato
Pt	31,47	30,75 30,81	30,58

« Nel terminare debbo esprimere i miei ringraziamenti al sig. G. De-Sanctis studente in questo laboratorio, che mi aiutò efficacemente nelle sopra-descritte ricerche ».

Matematica. — *Ricerche sugli aggruppamenti formati colle 315 coniche coordinate alla curva piana generale di 4° ordine.*

Nota II. di ERNESTO PASCAL, presentata dal Socio CREMONA.

« Questa Nota è la continuazione di quella che ho già avuto occasione di presentare all'Accademia⁽¹⁾. Nella prima Nota io mi sono fermato alle coppie di coniche *esterne* l'una all'altra, cioè non incontrantesi sulla curva di 4° ordine. Ho trovato che esistono due specie distinte di tali coppie, caratterizzate da proprietà geometriche assai singolari. In questa Nota mi propongo di classificare le varie specie di terne di coniche.

§ 4. — Gruppo di sostituzioni corrispondenti alla coppia di 1^a specie.

« Abbiamo già studiato il gruppo delle sostituzioni che lasciano inalterata una delle 315 coniche. Supponiamo ora che debba restar fissa anche un'altra conica formante colla prima una coppia di 1^a specie. Allora si ha un sottogruppo di ordine $\frac{9 \cdot 8 \cdot 8 \cdot 8}{18} = 4 \cdot 8 \cdot 8$, e l'ordine diventerà poi doppio se noi vogliamo che le due coniche possano anche scambiarsi fra loro, cioè vogliamo propriamente il gruppo corrispondente alla coppia.

(1) V. pag. 385.