

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

un concetto, per quanto approssimato, della concentrazione dei fosfati; e quando questi vengano direttamente determinati, il rapporto fra il potere neutralizzatore dell'urina (valore sperimentalmente trovato), e quello di una soluzione d'acido fosforico alla stessa concentrazione che nell'urina (valore calcolato) costituisce un elemento per la valutazione della concentrazione complessiva degli altri acidi e basi dell'urina.

3° Il potere neutralizzatore dell'urina è notevolmente (circa 4 volte) più elevato di quello di una soluzione di fosfati considerati alla stessa concentrazione che nell'urina. Ciò dipende dal fatto della presenza di altri acidi liberi nell'urina, e probabilmente anche dalla presenza in essa di sostanze ordinariamente considerate come anelettroliti, e che potrebbero invece essere degli elettroliti debolissimi, forse con caratteri anfoteri.

Chimica. — *Ricerche sui seleniti asimmetrici*. Nota di L. MARINO e V. SQUINTANI ⁽¹⁾, presentata dal Socio R. NASINI.

Per azione dell'acido selenioso sul biossido di piombo uno di noi ⁽²⁾ ottenne un sale $Pb_2Se_2O_7$, che per le considerazioni allora esposte doveva ritenersi come derivante dall'acido selenioso asimmetrico.

È questo l'unico dato sperimentale che autorizza a ritenere come probabile la formola tautomera asimmetrica per l'acido selenioso, se si prescinde dalla incidentale osservazione di E. Divers e S. Hada ⁽³⁾ i quali avendo ottenuto etilselenito di ammonio da ammoniaca alcoolica e soluzione alcoolica di anidride seleniosa accennarono che il loro composto per il modo di formazione e per le proprietà rassomigliava all'etilsolfito di ammonio di costituzione solfonica.

Poichè nel caso dell'acido selenioso la forma stabile è quella simmetrica ci sembra che altri dati sull'esistenza dei derivati della nuova forma tautomera si posson solo ottenere dallo studio di quei composti del selenio nei quali esiste preformato il gruppo SeO_3 .

Allo scopo quindi di proseguire in questa direzione la nostra ricerca abbiamo fatto reagire l'anidride seleniosa sulla piperidina, ed abbiamo ottenuto un nuovo composto che si presta come prodotto di partenza, alla formazione di altri, nei quali date le ricerche finora eseguite sembra che il gruppo selenonico non sia affatto modificato.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

⁽²⁾ L. Marino, Atti R. Accad. Lincei, 1908.

⁽³⁾ E. Divers e S. Hada, Journ. of Chem. Soc. Trans., LXXV, 537, 539.

PREPARAZIONE DEL COMPOSTO $C_5H_{10}NH_2SeO_2$.

Quando l'anidride seleniosa si aggiunge alla piperidina in assenza completa di acqua e di altri solventi, si ha una assai energica reazione durante la quale la massa resinifica e si precipita selenio rosso. È conveniente quindi procedere nel modo seguente:

Disciolti 10 gr. di piperidina purissima in 20-25 cc. di benzolo anidro, si aggiungono dopo raffreddamento con ghiaccio gr. 10 di anidride seleniosa sublimata di recente e perfettamente secca, agitando a brevi intervalli fino a che l'anidride non sia completamente scomparsa. Incomincia subito a formarsi una massa cristallina voluminosa la quale benchè deposta nel fondo lascia vedere nettamente quando la reazione deve considerarsi finita.

Il liquido sovrastante si colora dopo varie ore in rosso rubino per tracce di selenio che restano disciolte nel benzolo e tanto più quanto maggiori sono le tracce di acqua che si trovano presenti. Ad evitare quindi una riduzione è necessario che la piperidina oltre ad essere purissima, sia lasciata sul sodio per qualche ora e che l'anidride seleniosa, la quale com'è noto è molto igroscopica, venga sublimata con precauzioni speciali affine di assicurarne la perfetta secchezza. Ottenuta per azione dell'acido nitrico sul selenio purissimo l'anidride si scalda nell'apparecchio a sublimazione prima lentamente fino ad eliminazione completa dell'acido nitrico e poi da ultimo più fortemente in corrente di ossigeno. Compiuta la sublimazione si fa passare direttamente una certa quantità di prodotto nel recipiente ben secco ove deve reagire e rapidamente si pesa. Per aggiunta della quantità equimolecolare di piperidina la reazione incomincia subito e in 8-10 ore è completa.

Si ottiene in definitiva una massa cristallina incolore, la quale, lavata per decantazione con benzolo anidro per togliere l'eccesso di piperidina, si raccoglie rapidamente su filtro, e dopo eliminazione del benzolo con etere di petrolio anidro si fa essiccare nel vuoto sull'anidride fosforica. In assenza di tracce di acqua la massa cristallina è perfettamente bianca altrimenti diviene rossiccia per tracce trascurabili di selenio rosso.

Essa è in sommo grado igroscopica ed in presenza di tracce di acqua si ottiene un liquido oleoso che solo in piccolissima parte cristallizza per aggiunta di benzolo anidro e per temperature inferiori a 0° . L'eccesso di piperidina non nuoce e per quanto risulta dalle esperienze finora eseguite il sale deposto ha sempre la stessa composizione.

Per l'analisi si dosò il selenio precipitandolo dalla soluzione cloridrica con idrazina, il carbonio e idrogeno bruciando la sostanza con cromato di piombo e l'azoto mescolandola con ossido di rame.

Si ebbero così i seguenti valori:

I gr. 0,427 di sostanza diedero di CO_2 gr. 0,4472 e di H_2O gr. 0,2479 (trovato $C\% = 28,56\% = 6,44$);

II gr. 0,4188 di sostanza diedero di N cc. 24,03 (a 0° e 760°) (trovato N % = 7,17);

III gr. 0,5153 di sostanza diedero di Se gr. 0,1945 (trov. Se % = 37,76).

I valori trovati si allontanano alquanto dai valori calcolati per la formula $C_5H_{10}NH.SeO_2$, ma la differenza è dovuta esclusivamente, come risulta dalla costante corrispondenza dei rapporti in numerose analisi, a tracce di acqua che sono inevitabili data la grandissima igroscopicità. Infatti il rapporto tra carbonio e idrogeno è quello dato dalla formola, se si tien conto dell'acqua assorbita, deducibile dalla differenza fra l'idrogeno calcolato e quello trovato. Analogamente i valori per il selenio e l'azoto si corrispondono perfettamente se s'introduce la suddetta correzione.

Per le analisi qui riportate, importando l'acqua il 7,2 % si dedurrebbe dai valori ottenuti:

	Calcolato %	Trovato %		
		I	II	III
per $C_5H_{10}NH.SeO_2$				
C	30,57	30,71	—	—
H	5,60	5,60	—	—
N	7,15	—	7,17	—
Se	40,35	—	—	40,69

La sostanza fonde a 70-71° (non corr.); ma tracce di acqua possono abbassare il p. f. fino a 64-65°. Fonde in un liquido limpido da cui per raffreddamento cristallizza il composto inalterato.

Insolubile in etere, etere di petrolio, benzolo, è solubilissimo in alcool etilico e metilico, acetone. Dalla soluzione in questi solventi si depone lentissimamente selenio rosso, specie se assorbono acqua.

Per ebollizione con alcali distilla piperidina. La soluzione acquosa o alcoolica dà tutte le reazioni dell'acido selenioso.

Un prodotto analogo otteneva per il biossido di zolfo Michaelis⁽¹⁾ lasciando all'aria la tionilpiperidina, ottenuta per azione di cloruro di tionile sulla piperidina, ovvero per azione di gas solforoso sulla soluzione eterea di piperidina prodotto che egli considerava come analogo all'acido tionaminico $NH_2.SO_2H$ ⁽²⁾, lasciando però indecisa la questione se il gruppo SO_2 è il residuo dell'acido solforoso simmetrico (SO-O) ovvero dell'asimmetrico (= Se O_2).

Siccome Schumann⁽³⁾ ammise che per azione dell'anidride solforosa sull'ammoniaca secca si possano ottenere i tre composti $(NH_3)_2SO_2, NH_3.SO_2,$

(1) Michaelis, Berl. Ber., 28, I, 1015.

(2) Michaelis, Ann. der Chem. 274, 182; Schiff, Ibid., 140, 126.

(3) Schumann, Zeitsch. f. anorg. Chem. XXIII, 43 (1900).

$(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)_3$ secondo che prevale l'eccesso di una o dell'altra delle due sostanze; e siccome Divers ⁽¹⁾ ritenne che nella reazione primaria si formi solo l'amido solfito di ammonio $\text{NH}_2\text{SO}_2\cdot\text{NH}_4$ da cui gli altri due provengono per decomposizione spontanea abbiamo tentato di modificare le condizioni sperimentali in modo da assicurarci se il prodotto della reazione primaria poteva nel caso nostro esser diverso. Con replicate esperienze abbiamo potuto convincerci che esso è formato sempre da $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\text{SeO}_2$ e non da $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2\text{SeO}_2$.

Come abbiamo detto il composto è solubilissimo negli alcoli e si origina molto probabilmente in soluzione l'alchilselenito di piperidonio con struttura asimmetrica. Infatti la soluzione metilalcolica mostra una conducibilità specifica assai elevata di fronte alla minima conducibilità specifica delle soluzioni alcoliche di piperidina e di SeO_2 . Diciamo poi molto probabilmente perchè impiegando come abbiamo fatto noi la piperidina in luogo dell'ammoniaca non si giunge come in quest'ultimo caso a separare il composto corrispondente all'etilselenito di ammonio, ma si ottiene invece il prodotto di semplice condensazione $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\cdot\text{SeO}_2$.

Se questo si scioglie infatti nella minor quantità possibile di alcool metilico o etilico anidro e alla soluzione raffreddata a -10° aggiungiamo etere anidro si depone lentamente una massa cristallina incolore, che lavata con altro etere anidro allo scopo di eliminare l'eccesso di alcool e fatta seccare nel vuoto su anidride fosforica, risulta all'analisi identica per composizione a quella depostasi dalla soluzione benzolica.

Difatti gr. 0,5316 diedero di Se gr. 0,2050 (determinato nel solito modo). Da qui si ha

Calcolato per		Trovato
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2\text{SeO}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\cdot\text{SeO}_2$	
Se % = 28,15	40,35	Se % 38,56

La differenza è esclusivamente dovuta anche qui alla straordinaria igroscopicità del composto.

Da questo risultato analitico non si può però dedurre l'assenza dell'alchilselenito in soluzione, giacchè potrebbe darsi benissimo che la precipitazione del composto $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\cdot\text{SeO}_2$ per aggiunta di etere anidro sia da ascrivere alla differente solubilità dei due composti. Originandosi l'uno dall'altro per aggiunta di alcool, si hanno fenomeni di equilibrio e la massa di alcool sposta in un senso o nell'altro la reazione. Noi abbiamo cercato di dimostrare in qualche modo l'esistenza di questo alchilselenito di piperidonio e tentammo di ottenere per doppia decomposizione il corrispondente alchilselenito di zinco.

(1) Divers e Masataka Ogawa, Journ. of Chem. Soc. 77. 327.

Mescolavamo a questo scopo soluzioni doppio normali in alcool metilico o etilico anidri del composto $C_5H_{10}NHSeO_2$ con soluzioni alcooliche normali di cloruro di zinco. Il precipitato bianco polverulento formatosi risultò esser del selenito di zinco.

Gr. 0,90 di sostanza diedero di Se gr. 0,3681 e di ZnO gr. 0,7326 da cui si ha

	Calcolato per $ZnSeO_3$	Trovato
Se %	41,12	40,90
Zn	33,95	33,63

Evidentemente l'alcool deve prender parte alla reazione; siccome però i rendimenti non sono quantitativi si può supporre che il selenito di zinco non sia il prodotto di una reazione primaria ma provenga invece dalla scissione di qualche complesso instabile e forse anche dallo stesso etilselenito di zinco.

Il nucleo della piperidina non viene alterato quando il composto si scioglie in alcool. Facendo infatti agire la soluzione metilalcolica di cloruro di platino con la soluzione metilalcolica del nostro prodotto, si depone una massa di cristalli aghiformi che lavati con alcool assoluto e ricristallizzati dall'acqua fondono a 197-198°.

All'analisi si ebbero valori che conducono alla formola del cloroplatinato di piperidina $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$

	C	H	N	Pt	Cl
Calcolato %	20,68	4,13	4,83	33,68	36,68
Trovato	20,33	4,44	4,90	33,83	36,33

Sebbene le difficoltà sperimentali incontrate non ci abbiano finora permesso di mostrare se un nuovo acido dalla reazione con cloruro di platino si origina, essendo il prodotto molto instabile, siamo pur nondimeno riusciti a limitarne la decomposizione per cui sarà ora possibile proseguirne lo studio.

Con varie altre sostanze contenenti il gruppo $>NH$ si hanno analoghe condensazioni e queste sono per alcuni aggruppamenti caratteristiche. continueremo quindi in questo senso la ricerca: allo scopo di mettere in evidenza le nuove relazioni fra questi composti del selenio e la serie già nota dei corrispondenti derivati dello zolfo.

Chimica agraria. — Esperienze di fabbricazione industriale di formaggio di grana con latte trasportato e centrifugato. Nota del dott. EMILIO SONCINI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.