

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

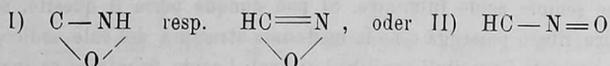
1912

ripartizione è sensibilmente costante, e però è dimostrato che in soluzione solida nello stagno il cadmio ha la stessa grandezza molecolare che nelle soluzioni liquide, e quindi è monoatomico. Come avviene di solito, i cristalli separati si impoveriscono maggiormente di cadmio per le concentrazioni più forti, ciò che è dimostrato dalla diminuzione del coefficiente di ripartizione coll'aumentare della concentrazione. Notiamo ancora, che le nostre esperienze vengono a confermare i dati di Stoffel su questa lega ternaria, ed in genere, i risultati dell'analisi termica.

Nella parte sperimentale di questo lavoro siamo stati validamente coadiuvati dal laureando sig. Carlo Marani.

Chimica. — *Sulla tautomeria dell'acido fulminico* (1). Nota del dott. F. CARLO PALAZZO, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

Nel 1899, Ley e Kissel (2), studiando il *fulminato mercurico* dal lato della conduttività elettrica, stabilirono con una serie di misure, che esso non è elettrolito; in accordo con ciò la soluzione acquosa reagisce neutra, e non dà le reazioni dell'ione mercurico. Di conseguenza, per un acido HCNO, il quale, corrispondendo nella sua struttura al fulminato mercurico, deve essere un acido estremamente debole, era da pensarsi, che l'idrogeno, invece di essere unito all'ossigeno, costituisse un gruppo immidico, o un gruppo metenilico. Ley e Kissel, difatti, furono indotti ad ammettere « dass die Knallsäure C:N.OH, analog anderen Oximen, tautomer im Sinne der Formeln:



reagiren kann, und das Quecksilbersalz von diesen Formeln abzuleiten ist». Nondimeno, tale supposizione è rimasta isolata, nè si è mai pensato a ravvicinare l'acido fulminico ai pseudo-acidi, ciò che poteva anche essere una conseguenza delle vedute di Ley e Kissel.

Più recentemente, io stesso, studiando alcuni interessanti composti di addizione dell'acido fulminico (3), venivo per questa via ad un convincimento simile a quello di Ley e Kissel; e, messe in rapporto le mie vedute con quelle dei suddetti Autori, e con le conoscenze intorno ai pseudo-acidi, scorgevo una ragionevole dimostrazione per la tautomeria dell'acido fulminico; ciononostante, mi sono astenuto finora di esporle, desiderando di appoggiare quell'insieme di considerazioni con qualche fatto sperimentale veramente notevole.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Berichte, 32, 1357.

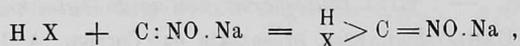
(3) Cfr. specialmente Gazzetta, 39, II, 249 (1909).

Questo nuovo appoggio io credo ora di poterlo trovare nella reazione del fulminato sodico con l'acido azotidrico ⁽¹⁾, nella quale è fuori dubbio che l'acido fulminico interviene tanto con la struttura di carbil-ossima, quanto ancora con quella, desmotropa, di formo-nitril-ossido normale $H.C \equiv N = O$.

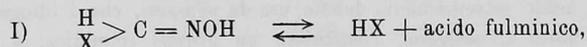
Epperò, prima di chiarire questo punto, mi propongo di esporre in succinto le considerazioni teoriche di cui ho fatto testè cenno.

1. — Tautomeria dell'acido fulminico in soluzione acquosa.

Se, mettendosi dal punto di vista di Nef ⁽²⁾, si ammette che gli acidi minerali agiscano sul fulminato di sodio senza liberarne acido fulminico, e cioè, per semplice addizione all'atomo di carbonio bivalente:



si deve non pertanto convenire, che, nelle condizioni in cui si formano la cloroformossima di Nef e le varie formossime sostituite da me ottenute, l'eccesso di acido impiegato reagisce sul composto di addizione, mettendo in libertà la corrispondente formossima. Ora, nella soluzione acquosa di tali ossime si stabilisce sempre, secondo mie precedenti esperienze, l'equilibrio:



sicchè, in pratica, la soluzione di fulminato aggiunta di eccesso di acido contiene sempre acido fulminico. Si può dunque porre il quesito, se l'acido fulminico libero possenga o no la medesima struttura del sale sodico, tenendo sempre presenti i possibili equilibrii ai quali l'acido fulminico va incontro per la sua natura di composto non saturo ⁽³⁾. Intanto, considerando i fenomeni di dissociazione da un punto di vista il più generale possibile, non appare lecito supporre, che essi abbiano luogo sempre in un solo senso; sembra invece doversi ammettere, che abbiano luogo simultaneamente delle dissociazioni in vario senso, e che perciò non si abbia solo una sostanza (non satura) in equilibrio con un'altra (satura), ma invece un'intera serie di sostanze, non sature e sature, tutte in equilibrio fra loro.

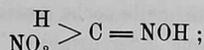
Questo modo di vedere, applicabile in tesi generale ad ogni composto non saturo, si può, nel caso dell'acido fulminico, avvalorare ancora con il

⁽¹⁾ Cfr. Palazzo e Marogna, *Giornale di Scienze naturali ed economiche di Palermo* (novembre 1912).

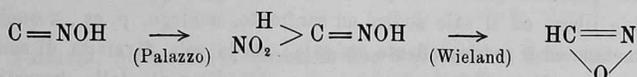
⁽²⁾ *Annalen*, 280, 314 (1894).

⁽³⁾ Parlando di composti non saturi e di composti saturi, intenderò sempre riferirmi, in questa Nota, rispettivamente a composti con carbonio bivalente, e con carbonio tetra-valente.

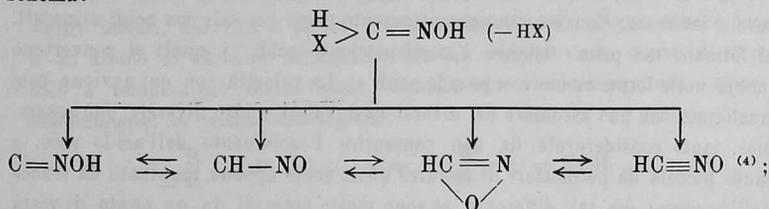
seguinte dato di fatto. Dalla reazione del fulminato sodico con l'acido nitroso, io ottenni l'acido metil-nitrolico, o nitro-formossima (1):



da questo prodotto, derivato della carbil-ossima, si può eliminare acido nitroso; tuttavia, il composto HCNO da esso rigenerato non è sempre il medesimo. Nella decomposizione in soluzione acida, si forma acido fulminico (2), nell'azione degli alcali si forma invece un composto isomero, il formo-nitrilossido di Wieland (3). Si può dunque realizzare, attraverso l'acido metil-nitrolico, la trasformazione della carbil-ossima in un isomero:



E siccome nella dissociazione di composti saturi i reattivi agiscono in sostanza da catalizzatori, così, già nella pura soluzione acquosa dell'acido metil-nitrolico e delle altre formossime sostituite sono da prevedersi delle dissociazioni in vario senso, il che equivale a considerare per l'acido fulminico un *equilibrio fra parecchie forme desmotrope*, p. es. nel senso dello schema:



(1) Questi Rendiconti, 16, I, 545 (1909).

(2) Berichte, 40, 418 (1907).

(3) Berichte, 42, 803 (1909).

(4) L'esistenza di un composto di tale struttura è stata alcuni anni fa sospettata da Grigorowitsch (Zentralblatt, 1906, I, 743), e da Wieland (Berichte, 40, 418, 1667-1907), ma indipendentemente da ogni considerazione sugli stati di equilibrio sopra discussi. Il primo di questi Autori è d'avviso, che le formule di Ley e Kissel rispondono, meglio di quella di Nef, alle proprietà dei fulminati, ma inclina più specialmente per la formula con carbonio tetravalente $\text{H} \cdot \text{C} = \text{N}$, a fianco della quale, appunto, pone l'altra di formo-

nitril-ossido normale. Wieland, invece, riferendosi alle esperienze di Ley e Kissel, osserva, che la formula $\text{H} \cdot \text{C} = \text{N}$ è da escludersi per l'acido fulminico, poichè essa compete al

formonitril-ossido da lui ottenuto nella scissione alcalina dell'acido metil-nitrolico (cfr. a pag. 40 della monografia *Die Knallsäure*, pubblicata nel vol. XIV della Sammlung chemischer u. chem. Techn. Vorträge), e, d'altro canto, considera il formonitril-ossido normale come corpo eminentemente labile.

e tale equilibrio dev'essere preso in considerazione anche se in pratica non sia possibile riconoscere le singole forme, per il fatto che una prevale molto fortemente sulle altre, o perchè, nelle poche reazioni (per lo più di addizione) da noi applicate, esse non siano differenziabili l'una dall'altra.

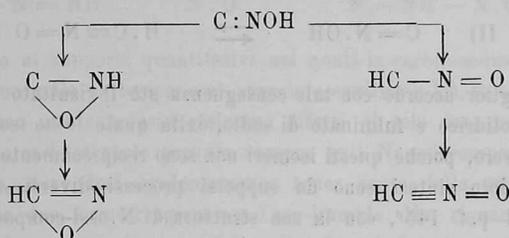
2. — L'acido fulminico come pseudo-acido.

Come ho accennato in principio, le osservazioni di Ley e Kissel sul fulminato mercurico sarebbero state già sufficienti a caratterizzare l'acido fulminico come pseudo-acido. Certo, le scarse conoscenze sull'acido fulminico libero non potevano (come non possono neanche oggi) permettere di stabilire fra l'acido libero ed il sale sodico un confronto, analogo, p. es., a quello fra il nitrometano ed il corrispondente *aci*-sale; ma la sola diversità di contegno fra fulminato sodico e fulminato mercurico, sotto l'aspetto della dissociazione elettrolitica, avrebbe potuto benissimo condurre ad accettare la tautomeria supposta da Ley e Kissel, e ad interpretarla come quella particolare sorta di isomeria (« isomeria di jonizzazione ») che appunto si riscontra nei pseudo-acidi.

Ora, applicando all'acido fulminico le conoscenze che si sono acquistate sui pseudo-acidi, si può trarre a suo riguardo un'ulteriore conclusione di notevole interesse. Com'è noto, nel trattamento degli *aci*-sali con acidi minerali, si formano nel primo istante i corrispondenti acidi, i quali si convertono poscia nelle forme isomere « pseudo-acidi ». La velocità con cui avviene tale trasformazione può assumere nei diversi casi valori molto diversi; può essere, cioè, tanto considerevole da non consentire l'isolamento dell'acido vero, o tanto piccola da permettere di estrarre quest'acido appena inquinato da tracce dell'isomero; ma tali differenze, se sono molto notevoli da un punto di vista pratico, non hanno alcun valore sotto l'aspetto teorico, avendosi in ciascun caso degli equilibri fra le due forme isomere, i quali si vanno continuamente spostando, con velocità più o meno grande, a favore del pseudo-acido.

Per conseguenza, è ovvio immaginare nel caso della carbil-ossima dei fatti analoghi. Invero, anche lasciando ingiudicata la questione, se nel trattamento del fulminato sodico con un idracido questo agisca solamente addizionandosi, come pretende Nef, e non, come sembra invece più verosimile, decomponendo in pari tempo il sale nel senso di scacciare la carbil-ossima, in ogni caso, quest'ultima si libera dal suo prodotto di addizione, nel senso dello schema I) (pag. 714), e, per quello che si è detto sulla struttura dei fulminati (dissociati elettroliticamente — sale sodico —, o indissociati — sale mercurico), deve allora ritenersi che essa, appena generata, cominci a trasformarsi nel corrispondente pseudo-acido. Naturalmente, sulla struttura di questo è solo l'esperienza che può dare indicazioni precise; difatti, la teoria

lascia prevedere parecchie forme. Così, dalla struttura di carbil-ossima, o di isonitroso-composto, possono dedursi, rispettivamente, la struttura di iso-ossima e quella di nitroso-metilene, ambedue già indicate da Ley e Kissel, e da ciascuna di queste, ulteriormente, una struttura di formonitril-ossido:



Tuttavia, fra queste 4 forme, le due a sinistra si presentano già meno probabili delle altre: l'una (iso-ossima) non chiarirebbe in modo semplice i rapporti dell'acido fulminico con le diverse formaldoxime sostituite; e l'altra rappresenta il formo-nitril-ossido di Wieland, che finora non si è mai ottenuto direttamente dai fulminati, ma per altra via.

Delle altre due forme, quella di nitroso-metilene, anch'essa indicata da Ley e Kissel, potrebbe forse avvalorarsi oggi col fatto, ben dimostrato da numerosi lavori di J. Schmidt (1), che nella serie alifatica esistono, e possono venire isolati, dei veri e propri nitroso-composti, con gruppo nitroso legato a un atomo di carbonio secondario. Ma tali composti sono capaci di esistere solo a temperature molto basse, trasformandosi a temperatura ordinaria, rapidamente, in isonitroso-composti:



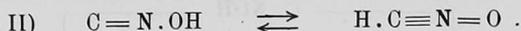
e del resto conviene anche osservare, che questo notevole carattere d'instabilità potrebbe essere, nel nitroso-metilene, ancora più accentuato dalla presenza di un atomo di carbonio bivalente. Per ciò, mentre il rapporto del nitroso-metilene alla carbil-ossima può veramente considerarsi della stessa natura di quelli che corrono fra pseudo-acidi e acidi, si deve d'altronde ritenere molto probabile, che il carattere di labilità, comune a tutti i nitroso-composti alifatici, si manifesti in questo singolo caso con la isomerizzazione in composto saturo, cioè, in formonitril-ossido normale.

3. — La forma tautomera $\text{H.C} \equiv \text{N} = \text{O}$.

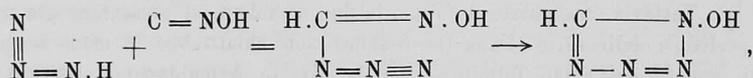
Mentre, per i motivi addotti nel paragrafo primo, si deve ammettere nella soluzione acquosa di acido fulminico un equilibrio fra molteplici forme

(1) Berichte, 35, 36, 37, 42 (1902-1909).

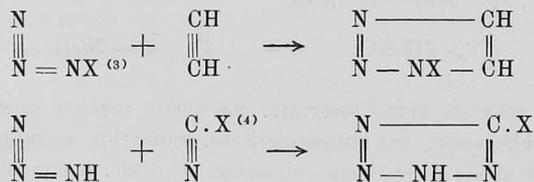
desmotrope, non sature e sature, le considerazioni ora svolte farebbero supporre a questo riguardo, che, fra le varie forme di pseudo-acido, prevalga quella di formonitril-ossido normale, cosicchè, praticamente, l'equilibrio sarebbe da rappresentarsi con lo schema:



Nel miglior accordo con tale conseguenza stà il risultato della reazione fra acido azotidrico e fulminato di sodio, dalla quale io ho isolato due ossi-tetrazoli. Invero, poichè questi isomeri non sono reciprocamente trasformabili, così, per la loro sintesi sono da supporre processi diversi. Mentre l'ossi-tetrazolo dal p.f. 145°, con la sua struttura di N.ossi-composto, rispecchia la genesi dalla carbil-ossima:



l'isomero fusibile a 156°, per il semplice fatto di contenere invece un gruppo immidico, mostra che si è prodotto in modo sostanzialmente diverso. Sotto questo riguardo, la sintesi dell'*iso*-ossi-tetrazolo rammenta quelle di parecchi composti triazolici e tetrazolici (1) nelle quali è ormai da ritenere che l'acido azotidrico si unisca sin da principio non per un solo atomo di azoto, come nel caso di sostanze con carbonio bivalente, ma simultaneamente per due, nel senso, cioè, degli schemi (2):



epperò, dal modo stesso di addizionarsi dell'acido azotidrico viene a risultare per l'acido *ps.* fulminico una struttura analoga a quella dei composti acetilenici e cianici, la struttura, cioè, sopra indicata, di formonitril-ossido nor-

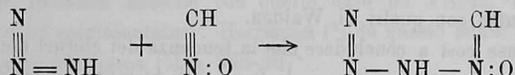
(1) Cfr. Dimroth. *Berichte*, 43, 2219 (1910); Oliveri-Mandalà. *Gazzetta*, 41, I, 59; II, 430 (1911).

(2) In questi schemi mi sembra molto opportuno rappresentare l'acido azotidrico con la formula Angeli-Thiele. Cfr. Angeli, *R. A. L.*, 16, II, 790 (1907), 20, I, 625 (1911); Thiele, *Berichte*, 44, 2522, 3336 (1911).

(3) X=H, o C₆H₅.

(4) X=Br, .CN, .COOC₂H₅.

male. Data questa struttura, la sintesi dell'*iso*-ossi-tetrazolo procede dunque secondo lo schema:



Riguardo ai rapporti quantitativi nei quali la carbil-ossima e il formonitril-ossido normale partecipano al superiore equilibrio II), le mie esperienze non permettono una conclusione sicura; difatti, il solo dato dei rendimenti, che cioè l'*iso*-ossi-tetrazolo prevale sempre sull'*N*-ossi-composto, potrebbe essere fallace, dovendosi evidentemente tener conto della velocità con cui ciascuna delle due forme reagisce con l'azo-immide. Ma, riguardo ai rapporti nei quali si formano i due ossi-tetrazoli, si può fare invece la previsione che essi varino al variare delle *condizioni di temperatura* in cui ha luogo la reazione, giacchè per il suddetto equilibrio $\text{C} = \text{NOH} \rightleftharpoons \text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{N} = \text{O}$ è naturalmente da prevedersi una stretta dipendenza dalla temperatura. Delle esperienze istituite a questo fine mi hanno in realtà mostrato che così è; mantenendosi infatti a temperatura molto bassa (-5°), la sintesi dell'*N*-ossi-tetrazolo retrocede in modo sensibile, tanto da potersene ricavare solo quantità trascurabili, mentre si avvantaggia notevolmente quella dell'*iso*-ossimero.

Le superiori vedute circa la tautomeria dell'acido fulminico vengono dunque avvalorate anche sotto questo rispetto.

Chimica. — *Sali doppi del cloruro talloso col cloruro ferrico e col cloruro di bismuto* (1). Nota di G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Le combinazioni dei cloruri alcalini coi cloruri di bismuto e di ferro, vennero già studiate per via umida da J. Remsen (3) per i sistemi col cloruro di bismuto, e da Walden (5) prima, e da Hinrichsen e Sachsel (4) poscia, per quelli col cloruro di ferro.

Dal Remsen vennero sperimentati i sistemi: $\text{NaCl} - \text{BiCl}_3$, $\text{KCl} - \text{BiCl}_3$, $\text{CsCl} - \text{BiCl}_3$, $\text{RbCl} - \text{BiCl}_3$, e da Walden i sistemi: $\text{NaCl} - \text{FeCl}_3$, $\text{KCl} - \text{FeCl}_3$, $\text{RbCl} - \text{FeCl}_3$, $\text{CsCl} - \text{FeCl}_3$. Lo studio del comportamento

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Pervenuta all'Accademia il 17 agosto 1912.

(3) Am. Chem. Journ., 14 (1892), 164.

(4) Z. f. anorg. Ch., 7, 331.

(5) Z. f. physik. Ch., 50, 81-99, 1904.