

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 31 maggio 1913.

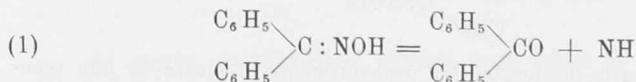
P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

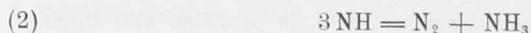
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sopra la nuova decomposizione delle ossime* ⁽¹⁾.
Nota del Socio A. ANGELI e di LUIGI ALESSANDRI.

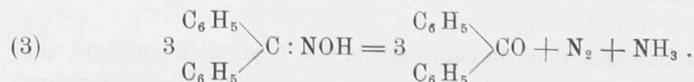
Ancora lo scorso anno venne fatto cenno in questi Rendiconti ⁽²⁾ di una interessante scissione che subisce l'ossima del benzofenone per azione del calore: alla temperatura di circa 180° essa si decompone improvvisamente con formazione di benzofenone, azoto ed ammoniacca; senza dubbio la reazione si potrà rappresentare per mezzo dell'eguaglianza:



il residuo NH fornirà successivamente azoto ed ammoniacca



tanto che la decomposizione si potrebbe anche esprimere nel seguente modo:



Per decidere con sicurezza se la reazione segua la (1) oppure la (3) sarebbe necessario misurare la velocità con la quale essa si compie; la (1)

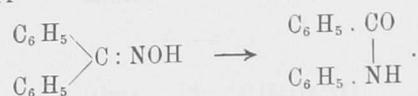
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., fasc. 2, pag. 83.

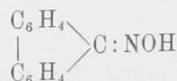
sarebbe monomolecolare, la (3) trimolecolare e perciò la costante permetterebbe di stabilire quale delle due si debba preferire.

Ma questo procedimento non è applicabile nel caso nostro, giacchè si tratta di decomposizioni che si compiono in modo rapidissimo, tanto da diventare in alcuni casi quasi esplosive.

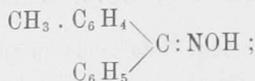
Che però, come spesso avviene, essa segua in una prima fase l'andamento di una reazione monomolecolare è reso molto probabile anche dalla stretta analogia che la nuova decomposizione presenta con la trasposizione di Beckmann, nella quale il residuo NH, invece di staccarsi dalla molecola, va a porsi fra il carbonile ed il gruppo aromatico; in entrambi i casi ricomparisce il gruppo carbonilico primitivo:



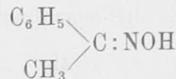
Questa reazione si ripete, come noi abbiamo trovato, per l'ossima del fluorenone



e del p. tolilfenilchetone



non si verifica invece, oppure solamente in modo male apprezzabile, per l'ossima dell'acetofenone



che bolle in gran parte inalterata. Ma probabilmente si tratta di una eccezione soltanto apparente, dovuta al fatto che la temperatura di decomposizione è situata al disopra della temperatura d'ebollizione, aggiungendo infatti all'acetofenonossima una seconda sostanza inerte, la paraffina, allo scopo di determinare un innalzamento del punto di ebollizione, allora anche in questo caso, sebbene in minor copia, si può notare la formazione di acetofenone assieme all'azoto che si sviluppa.

La nuova decomposizione da noi osservata non è priva di analogie, anzi diremo subito che essa rassomiglia in modo sorprendente ad una decomposizione che l'idrossilammina stessa può subire e che molti anni addietro fu studiata da Berthelot (¹)



(¹) Compt. rend. 83, 473; 110, 830.

Perciò le decomposizioni finora studiate delle ossime, acidi nitronici e nitroderivati si potranno riassumere a questo modo:



Nel primo caso il gruppo NH dà azoto ed ammoniaca, nel secondo il nitrossile NOH fornisce protossido d'azoto.

Azione del calore sulla benzofenonossima. — L'ossima del benzofenone fonde a 141° senza alterarsi, ma continuando a scaldare verso 180° presenta una subitanea e rapida decomposizione con sviluppo vivacissimo di gas e di vapori pesanti e leggero imbrunimento del liquido. Operando in contatto dell'aria il gas che si svolge colera in azzurro una cartina amidojodurata (1): riscaldando invece l'ossima in atmosfera di anidride carbonica si svolge azoto puro, come ci ha comunicato il chiarissimo prof. Roberto Salvadori, cui porghiamo qui i nostri ringraziamenti, e che ha analizzato col metodo di Bunsen il gas che così si sviluppa. In ambedue le condizioni di esperimento verificammo la presenza di ammoniaca e di sali ammoniacali in notevole quantità.

La determinazione quantitativa del gas medesimo presenta difficoltà sperimentali per la rapidità e la violenza con cui si compie la decomposizione e perchè rimane sempre inalterata una parte dell'ossima, dipendentemente anche dalla quantità che si adopera: alcuni saggi di decomposizione hanno escluso però che una parte della benzofenonossima sfugga alla reazione isomerizzandosi a benzanilide (trasposizione di Beckmann).

Non ostante furono eseguiti alcuni esperimenti riscaldando a fiamma diretta su rete metallica in un palloncino una quantità esattamente pesata di ossima (gr. 0.3 ca. per volta), in corrente di anidride carbonica: il gas veniva poi raccolto in un azotometro di Schiff. In tali condizioni ottenemmo intorno al 68% dell'azoto che si dovrebbe svolgere secondo l'eguaglianza:



Tale rendimento, reso minore anche dal fatto che qualche piccola bolla di gas sfuggì attraverso il tubo di gomma laterale dell'azotometro per la

(1) È da ricordare in proposito come anche decomponendosi spontaneamente all'aria a temperatura ordinaria la benzofenonossima dà acido nitrico assieme al benzofenone. Cfr. Hollemann (Recueil de travaux chimiques de Pays-Bas, 13, 429).

violenza dello sviluppo gassoso, dimostra sempre però che la reazione procede realmente in massima parte nel modo indicato.

Notiamo subito qui che nelle esperienze con le altre ossime trovammo più sicuro raccogliere il gas dentro una bottiglietta allungata a collo non molto largo, ripiena di soluzione concentrata di potassa caustica e rovesciata in un bagno pure di potassa, e munire il tubo di sviluppo, che s'innalzava alquanto sopra al collo della bottiglia, di alcune grosse bolle di sicurezza. In tal modo non si ebbero nè disperdimenti di gas, nè pericolosi risucchi del liquido nel palloncino, una volta avvenuta la decomposizione.

Riscaldando infine l'ossima mescolata intimamente con un po' di ossido di rame si trovò che, la temperatura non essendo salita oltre 145°, comincia a svilupparsi gas vivacemente ma con regolarità e lo sviluppo continua anche lasciando raffreddare il fuso sotto 140°: questo fatto spiega molto bene l'anormale andamento della combustione per determinare l'azoto, osservato da Angeli ⁽¹⁾ per questo composto.

Con polvere di argento ottenuta per riduzione e con ferro ridotto con idrogeno non avemmo tale abbassamento nella temperatura di decomposizione. Il cloruro rameoso invece abbassa il punto di decomposizione assai il disotto del punto di fusione, talchè mescolandolo all'ossima (in proporzioni non determinate) osservammo che si aveva la decomposizione già alcuni gradi sopra a 100°.

Decomposizione del sale d'argento della benzofenonossima. — Poichè l'abbassamento del punto di decomposizione notato in presenza di ossido di rame può esser dovuto alla formazione intermedia di un sale di rame della ossima stessa, tentammo di prepararlo per mutua decomposizione di una soluzione alcoolica del sale sodico dell'ossima con una soluzione acquoso-alcoolica di solfato di rame in quantità equimolecolari. Il precipitato di fiocchetti azzurro chiaro venne accuratamente lavato con acqua, alcool ed etere, ma l'ossima si era rigenerata quasi totalmente per idrolisi e calcinando il sale di rame esso anneriva svolgendo soltanto in piccola quantità vapori di benzofenone.

Il sale d'argento al contrario si ottiene con ottimo rendimento e, analogamente a quanto fu già osservato per altri sali d'argento ⁽²⁾, allo stato di secchezza ed all'oscuro si conserva assai bene ed a lungo, ma umido si

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., fasc. 2°, pag. 83.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 2° sem., fasc. 1°, pag. 12, e antecedenti. Abbiamo da aggiungere in proposito che anche il sale d'argento della benzoilaldeide, che noi abbiamo avuto occasione di esaminare, è, come gli altri, stabile se venga seccato rapidamente e conservato secco ed all'oscuro, mentre umido rapidamente si decompone: ciò contrariamente a quanto asseriscono L. Claisen e L. Fischer (Berl. Ber., XXI (1888), pag. 1135).

decompone a temperatura ordinaria con svolgimento gassoso, come venne già accennato da uno di noi ⁽¹⁾.

Gr. 3,6 di benzofenonossima vennero aggiunti alla soluzioni di gr. 0,40 di sodio in 20 cc. di alcool assoluto e nel liquido si versò agitando in ghiaccio la soluzione di gr. 3,1 di nitrato d'argento in 10 cc. d'alcool e tanta acqua da tenerlo disciolto a freddo. Il sodio venne preso in tal modo in quantità un po' più piccola della equimolecolare calcolata per evitare la formazione di ossido d'argento.

Precipitarono fiocchi appena colorati, che mantenuti in ghiaccio non imbrunivano sensibilmente: venne riconosciuto anzi opportuno lasciarli un poco a sè in tali condizioni perchè si rendessero più cristallini. Essi vennero poi asciugati rapidamente alla pompa, lavati con un po' d'alcool assoluto ed infine con acqua.

L'alcool di lavaggio depose alquanti cristalli di benzofenonossima e, disciogliendo notevolmente anche il sal d'argento, si ebbe in esso una notevole riduzione metallica.

Una porzione del sale, impastata con acqua in modo che non vi rimanesse aderente dell'aria, fu introdotta sotto una campanella piena di mercurio; un'altra sospesa in acqua distillata venne lasciata a sè in recipiente coperto ma non perfettamente chiuso.

Il gas, che si raccolse lentamente sotto la campanella mentre il sale d'argento anneriva, dopo alcune settimane venne travasato in altra campanella, su acqua, e convenientemente saggiato risultò essere azoto: il prof. Salvadori ripeté l'esperienza e confermò che si ottiene azoto puro.

La porzione di sale d'argento sospesa in acqua il giorno seguente era già annerita, resa pastosa e galleggiava essendo tutta rigonfiata da bolle gassose: nell'aria soprastante trovammo vapori nitrosi saggiando con una cartina amidojodurata. Dopo 5 giorni venne decantata l'acqua ed il residuo fu lavato ripetutamente con etere solforico sino a che rimase puro argento metallico.

La soluzione eterea dette per evaporazione un olio che riprendemmo con alcool e soluzione alcalina di idrossilammia. Cacciato poi l'alcool dopo aver bollito qualche tempo a ricadere, rendendo acido il residuo ottenemmo una sostanza che, purificata con ligroina ed un po' di nero animale, si presentò in cristalli incolori col p. f. 141°.

gr. 0,2079 di sostanza dettero cc. 13,3 d'azoto a 24°,5 e 746 mm.

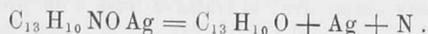
In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}NO$
N	7.20	7.10

Bollita con acido solforico la sostanza dette benzofenone ed idrossilammia: la sua identità con la benzofenonossima fornisce la prova che nella decomposizione del sale d'argento si rigenera benzofenone.

⁽¹⁾ Ibidem, luogo sopracitato.

In una esperienza eseguita facendo sviluppare il gas dal sal d'argento sotto una campanella in bagno idropneumatico, il rendimento in azoto raggiunse approssimativamente il 40 % del calcolato secondo l'eguaglianza:



Decomposizione del sale argentario della piperonalossima. — Questa decomposizione, già da noi presa in esame per quel che riguardava i prodotti solidi dalla scissione (¹), venne ripetuta operando in tutto nel modo descritto sopra per la benzofenonossima e trovammo che anche in questo caso, fuori del contatto dell'aria, si sviluppa lentamente azoto puro ed in notevolissima quantità.

Azione del calore sulla fluorenonossima. — L'ossima del fluorenone venne da noi purificata cristallizzandola da benzolo bollente e fondeva a 194°: mantenendo il fuso a tale temperatura dopo alcuni istanti si osserva svolgimento gassoso.

Scaldando in tubo d'assaggio, all'aria, si ha una decomposizione subitanea e rapida con svolgimento di gas, di vapori rossicci e pesanti, di tracce di vapori nitrosi e di notevole quantità d'ammoniaca: però nel caso di questa ossima anche riscaldando in atmosfera di anidride carbonica, il gas che si svolge rende azzurra una cartina amidojodurata.

Per la determinazione quantitativa del gas operammo la decomposizione in corrente d'anidride carbonica, raccogliendo il gas medesimo dentro una bottiglia nel modo prima descritto e lo travasammo infine, dopo averlo sbattuto con la soluzione di potassa, in una campanella graduata su acqua.

Gr. 0,5 di sostanza dettero così cc. 16,4 di gas (saturo di vapor d'acqua) a 12° e 769 mm.

Introducendo nella campanella una soluzione concentrata di solfato ferroso il liquido imbrunì assai fortemente a contatto del gas, indicando la presenza in esso di ossido d'azoto NO. Sbattemmo allora il gas con soluzione via via rinnovata di solfato ferroso fino a costanza di volume gassoso: questo divenne infine di cc. 11,8 a 11°,5 e 764 mm.

Il rendimento in azoto, che può esser calcolato con questi ultimi valori, poichè col procedimento descritto erano stati eliminati gli ossidi d'azoto, è del 58 % relativamente all'azoto che dovrebbe svilupparsi secondo l'eguaglianza:



Furono eseguite così alcune altre esperienze con risultati assai concordanti ed infine bollimmo con ligroina i residui rimasti nei palloncini e nei tubi annessi, nei quali il gas svolgendosi aveva trascinato in piccola quantità vapori di sostanze, che vi si erano condensati. Rimasero indietro solo

(¹) Questi Rendiconti, vol. XIX (1910), 1° sem., fasc. 12°, pag. 784.

un po' di resina bruna e di ossima inalterata e de' sali ammoniacali formati nella scissione; la soluzione dette per raffreddamento pochi cristalli in parte di ossima inalterata, in parte d'una sostanza diversa che per l'esigua quantità non fu potuta esaminare: si trattava forse d'un prodotto di riduzione del chetone poichè, come abbiám detto, in questo caso una parte dell'ossigeno si stacca come ossido d'azoto.

Cacciato infine dalla soluzione benzinica il solvente, l'olio residuo fu ripreso con etere di petrolio e dette una sostanza cristallina gialla, che purificata ripetutamente con il solvente medesimo fuse ad 83°, anche mescolata al fluorenone di partenza. Onde meglio caratterizzare il chetone così rigenerato lo bollimmo con idrossilamina in soluzione alcalina e ne ottenemmo l'ossima con tutti i caratteri ed il punto di fusione della fluorenonossima.

Azione del calore sulla p. tolilfenilchetossima. — La mescolanza delle due ossime stereoisomere, che si formò bollendo il p. tolilfenilchetone con soluzione alcalina di idrossilamina ⁽¹⁾, venne cristallizzata da ligroina e si presentò in aghetti incolori, che nel tubetto pel punto di fusione rammollivano a 113°, fondevano a 120° ca. in liquido torbo, che si chiarificava verso 130°. Continuando a scaldare il fuso, alcuni gradi sopra a 200° si ha una decomposizione con sviluppo gassoso del tutto analoga a quella della benzofenonossima, ma operando con quantità maggiori di sostanza, sempre in contatto dell'aria, essa assume una violenza anche maggiore, sempre con sviluppo di vapori nitrosi.

Gr. 0,5 di sostanza vennero decomposti nelle condizioni e nell'apparecchio già descritti per l'ossima del fluorenone, e dettero cc. 11 di gas non assorbito da potassa e saturo d'umidità, a 9° e 761 mm. di pressione. Anche in questo caso il gas conteneva ossido d'azoto NO, che venne assorbito col solfato ferroso: il suo volume si ridusse infine a cc. 9,4 nelle medesime condizioni di umidità, temperatura e pressione. L'azoto così è ottenuto è il 50 % di quello che si dovrebbe ottenere dalla sostanza presa secondo l'eguaglianza:



Nel palloncino e nei tubi annessi si riscontrarono sali ammoniacali e l'olio residuo ripreso con etere di petrolio dette cristalli che, asciugati su piastra porosa, purificati dallo stesso solvente e ben seccati nel vuoto, fusero a 56°-57° come il p. tolilfenilchetone di partenza: mescolati con questo fusero ancora alla stessa temperatura mostrandosi così del tutto identici ad esso.

Azione del calore sulla desossibenzoïnossima e sull'acetofenonossima. — Anche nel caso del desossibenzoïn, bollendolo con idrossilamina in soluzione alcalina, si ottengono due stereoisomeri. Noi sperimentammo su prodotto cristallizzato da alcool, che fondeva a 96°-97° assai vicino cioè alla

⁽¹⁾ Cfr. A. Hantzsch, Berl. Ber., XXIII (1890), pag. 2325.

temperatura a cui fonde l'ossima già preparata e descritta da altri ⁽¹⁾. Esso bolliva però quasi inalterato: tanto che, anche insistendo a scaldarlo in correate di anidride carbonica, il gas non assorbito da potassa è pochissimo; aggiungendogli il doppio del suo peso di paraffina (p. f. 56°) e scaldandolo nelle medesime condizioni il volume di gas raccolto fu maggiore, ma il rendimento ancora scarso.

Quanto all'acetofenossima A. Janny ⁽²⁾ osservava già che, mentre in stato di purezza essa non ha odore, quando si conservi finisce per mandar l'odore caratteristico dell'acetofenone ciò che indicherebbe una incipiente alterazione, ed aggiunge che non si può distillare senza una notevole decomposizione: di tutto questo ci è stata confermata la giustezza dalle nostre osservazioni.

Abbiamo provato allora a riscaldare questa ossima dopo averla intimamente mescolata con un po' di ossido di rame e trovammo che la decomposizione diviene in tal modo assai notevole. Anche il cloruro rameoso ⁽³⁾ aggiunto nelle proporzioni di un decimo del peso d'ossima, ne agevola la decomposizione in modo, che scaldando verso 190° si potè osservare svolgimento di gas con tracce di vapori nitrosi, ed accertare la presenza d'ammoniaca col reattivo di Nessler.

La determinazione quantitativa del gas che si svolge da una mescolanza di gr. 1,0 di ossima e gr. 0,1 di cloruro rameoso, scaldata in corrente di anidride carbonica in bagno d'olio nel solito apparecchio, dette però un rendimento in azoto di poche unità per cento rispetto al calcolato secondo l'equazione:



Così pure gr. 2 d'ossima mescolati con gr. 4 di paraffina nelle medesime condizioni dettero vari centimetri cubi di gas ma ancora con scarso rendimento.

Per migliorare quest'ultimo sarebbe stato necessario insistere nel riscaldamento più di quanto lo permettevano le condizioni di queste esperienze. La formazione del chetone in questi casi veniva svelata dall'intenso odore caratteristico dell'acetofenone.

Decomposizione spontanea di alcune delle ossime prese in esame. — Nel corso di queste esperienze abbiamo osservato che, lasciando all'aria appena coperti dalla polvere alcuni campioni di benzofenonossima, questi, per quanto non ancora ben purificati, si sono mantenuti inalterati per lunghissimo tempo.

⁽¹⁾ Victor Meyer e L. Oelkers, *Bel. Ber.*, XXI, pag. 1295.

⁽²⁾ *Berl. Ber.*, XV (1882), pag. 2778.

⁽³⁾ Comstock (*American chem. Journ.*, 19, 491) descrive un composto di due molecole di acetofenonossima con una di cloruro rameoso, che ottiene in cristalli dai componenti in soluzione di toluolo: esso si formerà certamente come termine intermedio anche nel caso nostro.

D'altra parte campioni di prodotto puro e chiusi in ambiente d'aria limitato si sono trasformati assai rapidamente in un olio giallognolo con sviluppo di vapori nitrosi e d'acido nitrico, in tutto secondo l'osservazione di Hollemann già citata. Non troviamo però che fatti analoghi sieno stati osservati per le ossime del p. tolilfenilchetone e dell'acetofenone: dei campioni d'entrambe, puri e chiusi con turacciolo di sughero in tubo d'assaggio si son trasformati dapprima con lentezza ed infine assai rapidamente in olii giallognoli con abbondante sviluppo di vapori nitrosi.

La causa di tali decomposizioni spontanee, che sembra sfuggire per ora all'indagine si può pensare consista nel contatto casuale con qualche catalizzatore o solido o gassoso, che abbia iniziata la decomposizione in un punto della massa con velocità dapprima inavvertibile la quale, forse per la presenza d'alcuno dei prodotti di decomposizione, diviene più rapida, determinando la totale distruzione dell'ossima. Convieni ad ogni modo conservare queste ossime in stato di gran purezza ed in recipienti in cui si abbia fatto un buon vuoto.

Geologia. — *Creta superiore da Orfella al Gebel Soda in Tripolitania.* Nota del Socio CARLO DE STEFANI e di MICHELE SFORZA.

Lo Sforza, nel suo fortunoso viaggio in Tripolitania, raccoglieva i fossili qui accennati lungo il percorso da Orfella al Gebel Soda attraverso Uadi Sofegin, Uadi Zemzen, Uadi Guerza, Uadi Zeza, Socna. I nn. 1, 4, 7, 9, 11, 13, 14, 16, 18, 19, 21, 24, 29, 31, 33, 34, 37, 41 furono raccolti a sud di Socna al Gebel Soda raggiunto sulla direzione della strada di Zughà: i nn. 5, 6, 8, 12, 22, 23, 28, 39, 40, 44 nell'Uadi Sofegin nel tratto traversato dalla linea nella direzione di Orfella e Guerza. Il n. 38 è dell'Uadi Guerza.

Le rocce sono, come quelle già notate da altri, calcari gialli o bianchi, calcari con selce e calcari con noduli limonitici.

I fossili sono stati determinati dal De Stefani. Essi appartengono tutti alla parte più alta della creta superiore, al *Maestrichtiano* e forse in piccola parte si troverà che arrivano fino al Daniano cioè al confine inferiore dell'Eocene.

Era già noto che la metà settentrionale della Tripolitania, dal piede della Cirenaica sino al confine di Tunisi, salvo un sottile orlo lungo il litorale, è costituita da terreni cretacei. Duveyrier indica il Cenomaniano presso Ahedjiren nel Hammada el Homra, e Roche più ad occidente nella regione del Thingert fino a Temassinin⁽¹⁾. Il Turoniano fu trovato da Overweg nei monti di Jefren, dal Vinassa a Msellata, da Hénig a Lebda.

(1) Recentemente il prof. ing. A. Stella trovava il Cenomaniano medio e superiore alla cascata di Ser Sciara presso Tarbuna nell'Uadi Ramle. In una alta serie di strati, cominciando dal basso, osservava: 1° Calcarea marnoso a strati con *Exogyra columba* Lamarck, *E. flabellata* Goldfuss ed Echini irregolari; 2° Calcarea marnoso compatto con