

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

che è quella della o-toluilenftalidiamide.

I gr. 0,1342 di sostanza diedero gs. 0,3502 di CO² e gr. 0,0618 di H²O.

II gr. 0,0836 di sostanza diedero c. c. 8 di N misurato a 14° e 759^{mm} di press.

« In 100 parti:

	trovato		calcolato per C ¹⁵ H ¹² O ² N ²
	I	II	
C	71,16	—	71,42
H	5,19	—	4,76
N	—	11,10	11,11

« Il punto di fusione della o-toluilenftalidiamide, non si presenta netto, essa incomincia a rammollirsi a 140°, a 170° si gonfia svolgendo gas e sulle pareti del tubo capillare resta una sostanza solida che fonde intorno a 230° in un liquido giallo ».

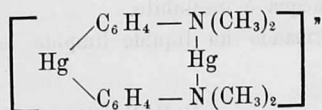
Chimica. — *Sopra alcuni sali della fenilidrazina e dell'α-metilfenilidrazina.* Nota di SIRO GRIMALDI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Basi mercuriammoniche derivate dalla dimetilnilina.* Nota di L. PESCI, presentata a nome del Corrispondente G. CIAMICIAN.

I.

« Facendo reagire l'ossido di mercurio sopra l'acetato di dimetilnilina, oppure trattando l'acetato mercurico con dimetilnilina, si ottiene un prodotto cristallino il quale rappresenta l'acetato di un diammonio complesso corrispondente alla formola

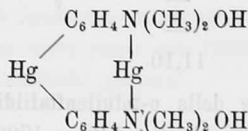


« Le esperienze che verrò man mano esponendo dimostrano difatti che in questo radicale vi hanno due atomi di mercurio, i quali occupano posti ben distinti in quanto l'uno di essi trovasi legato ai due atomi di azoto e funziona come il mercurio de' composti mercuriammonici, mentre l'altro atomo

si trova inserito in due nuclei benzolici come nel mercurio-difenile. Le stesse esperienze dimostrano che i posti rispettivi del mercurio e dell'azoto nella catena aromatica, sono in posizione *para*.

« Perciò propongo per questo diammonio la denominazione: *para-mercurio-difenilentetrametilmercuriodiammonio*.

Idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio.



« L'acetato di questo diammonio, stemperato nell'acqua e trattato con potassa caustica fornisce una sostanza cristallizzata in prismetti microscopici aventi apparentemente forme trimetriche.

« Questa sostanza si scioglie pochissimo nell'acqua fredda, alla quale comunica però reazione alcalina gagliarda. Si scioglie facilmente nell'acqua bollente. Per azione del calore ingiallisce a 150° e fonde a 179° in un liquido bruno.

« Analisi. Calcol. p Cto. C 28,49 H 3,26 N 4,15 Hg 59,35. Trovato C 28,23 H 3,51 N 4,25 Hg 59,25.

« *Acetato*. L'ossido giallo di mercurio, aggiunto a piccole porzioni ad uno sciolto acquoso concentrato di acetato di dimetilanilina, si discioglie facilmente, ma ad un dato momento la massa si rapprende in poltiglia cristallina composta di sottili aghi scoloriti.

« Questo prodotto fu ottenuto anche facendo reagire sull'acetato mercurico la dimetilanilina.

« Gr. 66 di acetato mercurico furono sciolti in 400 c. c. di alcool di 50 C°: a questa soluzione si aggiunsero gr. 50 di dimetilanilina sciolti in altrettanto di alcol forte. Il liquido, dapprima limpido, si trasformò in capo a pochi minuti in densa poltiglia di sottili aghi.

« Questa sostanza si scioglie facilmente nell'alcool bollente e per raffreddamento se ne separa ben cristallizzata. Si scioglie nel benzolo, nel clorofornio, nell'acido acetico. Nell'acqua è insolubile.

« Fonde a 162° formando un liquido limpido leggermente colorato di giallo.

« Analisi. Calcol. per Hg

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\
 | \\
 \text{Hg} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2
 \end{array}$$

p Cto C 31,66
H 3,43 N 3,69 Hg 52,77. Trov. C 31,54 H 3,55 N 3,84 Hg 52,91.

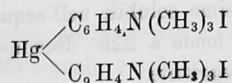
« *Cloruro*. Questo sale fu preparato aggiungendo una soluzione di cloruro di sodio allo sciolto acetico dell'acetato; oppure trattando lo sciolto alcolico dello stesso acetato con soluzione parimente alcolica di cloruro di calcio. Cristallizza dall'alcol bollente in belle lamine esagonali brillanti scolorite. Si ottiene pure ben cristallizzato per raffreddamento della soluzione benzolica bollente. È insolubile nell'acqua. Alla luce si altera.

« *Analisi*. Calcol. p Cto Hg 56,26. Trov. 56,62.

II.

Azione dell'ioduro di metile sopra l'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio.

« Trattando l'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio con ioduro di metile, si forma ioduro di *para-mercuriodifenilenesametildiammonio*



(iodometilato di para-mercuriodimetilanilina).

« Gr. 60 di idrato, stemperati in circa 150 gr. di alcool metilico, furono addizionati di gr. 90 di ioduro di metile. La base a tutta prima si disciolse, poi si separò una polvere gialla. Si lasciò la massa a sè per ventiquattro ore, poi si fece bollire per qualche tempo in apparecchio a ricadere. Si ricuperò il ioduro di metile eccedente; si ricuperò pure l'alcool metilico, ed il residuo fu seccato all'aria.

« Era una sostanza polverosa, gialla, disseminata di minuti cristalli aghiformi. Non fu analizzata. Essa era molto parzialmente intaccata dall'idrogeno solforato. Trattata a lieve calore con uno sciolto molto diluito di solfidrato di bario, imbrunì e si rapprese in una massa composta di aghi scoloriti e di fiocchetti di solfuro di mercurio.

L'acqua bollente sciolse la sostanza cristallina e l'abbandonò poi per la massima parte, per raffreddamento, in forma di massa scolorita composta di sottilissimi aghi flessibili.

« Questo composto è pochissimo solubile nell'acqua fredda: si scioglie discretamente nell'alcol bollente: è insolubile nel cloroformio e nel benzolo.

« Non è alterato dalla potassa caustica neppure a temperatura dell'ebollizione.

« Esposto all'azione del calore si comporta in modo variabile, secondo che il riscaldamento è rapido o lento. Scaldando lentamente si ha ingiallimento

a 218° e fusione a 230°. Scaldando rapidamente, la fusione avviene a temperatura più bassa.

* Analisi. Calcol. per Hg $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I} \end{array} \right.$ p Cto C 29,83 H 3,59
N 3,87 Hg 27,62 I 35,08. Trov. C 29,89 H 3,79 N 3,90 Hg 27,85 I 34,43.

Itrato di para-mercuriodifenilenesametildiammonio. Trattando il descritto ioduro, sospeso nell'acqua con ossido d'argento, si ottiene un liquido scolorito, fortemente caustico, il quale assorbe con avidità l'anidride carbonica dell'aria. Questo liquido, evaporato in atmosfera di idrogeno, si decompone ed abbandona una sostanza grumosa bianca solubile negli acidi.

* *Cloruro.* Lo stesso ioduro trattato con cloruro d'argento, in presenza dell'acqua fornisce un liquido scolorito il quale per evaporazione lascia una sostanza incolore cristallizzata in aghetti sottili solubilissimi nell'acqua, solubili nell'alcol.

* *Cloromercurato.* La soluzione di cloruro, trattata con cloruro mercurico, fornisce un precipitato cristallizzato in lamine solubili facilmente nell'acqua bollente, pochissimo solubili nell'acqua fredda. Il prodotto cristallizzato dall'acqua bollente fonde a 225° decomponendosi e trasformandosi in una massa verdastra spumeggiante.

III.

* Il comportamento dell'idrato di para-mercuriodifeniletetrametilmercuriodiammonio di fronte all'ioduro di metile è una prova della natura ben distinta dei due atomi di mercurio contenuti in questa base. Il ioduro alchilico agisce soltanto sopra il mercurio mercuriammonico, che viene sostituito da due metili, mentre si produce ioduro mercurico, il quale resta combinato all'ioduro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio formandone il iodomercurato.

* Una prova poi chiara e diretta della natura del descritto ioduro, si ha nel fatto che sostituendo con idrogeno il mercurio rimasto, si ottiene ioduro di trimetilfenilammonio.

* Tale sostituzione fu facilmente operata per mezzo del solfuro di sodio.

* Il ioduro para-mercuriodifenilenesametildiammonio fu sciolto alla temperatura del bagno maria in una soluzione di solfuro sodico al 50 p Cto. Si scaldò fino ad avere un lievissimo intorbidamento. La massa lasciata raffreddare, abbandonò delle belle lamine scolorite, splendenti, che furono raccolte sopra filtro. Il liquido separato da queste lamine, trattato con nitrato d'ammonio fornì un abbondante precipitato di solfuro di mercurio (1).

(1) È noto che il solfuro di mercurio in presenza dei solfuri alcalini si scioglie negli alcali caustici e che i sali ammoniacali lo riprecipitano completamente da queste soluzioni

« Il prodotto cristallino così ottenuto, fu fatto più volte cristallizzare dall'acqua bollente.

« Analisi. Calcol. per $C_6H_5(CH_3)_3NI$, p Cto C 41,06 H 5,32. Trov. C 41,79 H 5,89.

« Una parte di questo prodotto fu trattato con cloruro d'argento onde ricavarne cloruro di trimetilfenilammonio. La soluzione di questo cloruro trattata con sublimato corrosivo, fornì lunghi aghi scoloriti che fatti cristallizzare dall'acqua bollente fondevano a 187-188° con decomposizione. Il cloromercurato di trimetilfenilammonio fonde appunto a quella temperatura (1).

« Dalla stessa soluzione di cloruro si preparò il cloroplatinato il quale era in forma di tavole rombiche di colore giallo-rosso. Questo sale fu purificato mediante cristallizzazione dall'acqua bollente.

« Analisi. Calcol. per $[C_6H_5(CH_3)_3NCl]_2PtCl_4$ p Cto Pt 28,89. Trov. 28,82.

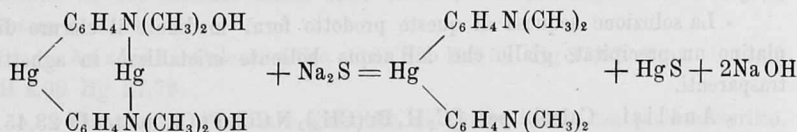
IV.

« Le posizioni rispettive del mercurio e dell'azoto nel para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio e quindi nel para-mercuriodifenilenesametilammonio, furono stabilite mediante le esperienze seguenti.

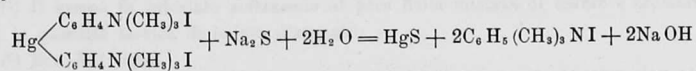
Azione del solfuro di sodio sopra l'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio.

« Facendo reagire in quantità equimolecolari il monosolfuro di sodio e l'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio, questo perde il mercurio mercuriammonico, che si separa sotto forma di solfuro di mercurio, e si trasforma in *para-mercuriodimetilanilina* $Hg[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

« La reazione ha luogo secondo l'equazione:



(Volhard, Ann. 255, 252). Nella sopra esposta reazione si ha formazione di idrossido di sodio



(1) Hübner, Tolle u. Athenstädt. Ann. 224, 352.

« Gr. 30 di base finamente divisa, furono stemperati in circa 150 c. c. di acqua ed addizionati di c. c. 26.7 di uno sciolto contenente monosolfuro di sodio nella proporzione del 13 pCto. Si scaldò al bagno maria per alcune ore. Si ottenne una sostanza grigia che fu raccolta, lavata, seccata e trattata con benzolo bollente. Questo solvente separò dei fiocchi neri di solfuro di mercurio e disciolse una sostanza scolorita che abbandonò poi ben cristallizzata in aghi splendenti per raffreddamento. Il prodotto fu fatto nuovamente cristallizzare dello stesso solvente.

« Esso perde all'aria benzolo e sfiorisce. È poco solubile nell'alcol e nell'etere; si scioglie bene nel cloroformio. Fonde a 169°.

« Analisi. Calcol. per $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ pCto C 43,64 H 4,55 Hg 45,45. Trov. C 43,30 H 4,60 Hg 45,37.

« Questa sostanza corrisponde esattamente alla para-mercuriodimetilamina descritta da Schenk e Michaelis (1).

Azione del bromo

sopra il cloruro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio.

« Il cloruro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio trattato con bromo in quantità corrispondenti a quattro atomi di questo per una molecola di cloruro, perde, sotto forma di bromuro, il mercurio il quale viene sostituito dal bromo e si produce cloruro di *para-bromotrimetilfenilammonio*.

« Gr. 2,7 di cloruro sciolti in alcol etilico furono addizionati della quantità teorica di bromo. Si ottenne un liquido leggermente colorato di giallo che fu evaporato sul bagno maria. Il residuo fu stemperato in acqua e trattato con idrogeno solforato allo scopo di decomporre il bromuro di mercurio formatosi. Separato il solfuro di mercurio, si evaporò nuovamente e si ottenne una sostanza cristallizzata in belle lamine rombiche, scolorite, solubilissime nell'acqua.

« La soluzione acquosa di questo prodotto fornì mediante il cloruro di platino un precipitato giallo che dall'acqua bollente cristallizzò in aghetti trasparenti.

« Analisi. Calcol. per $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}]_2$ Pt Cl₄ pCto Pt 23,45. Trov. 23,11.

« La stessa soluzione acquosa addizionata di ioduro di potassio fornì un precipitato bianco il quale cristallizzò dall'acqua bollente in prismi scoloriti, opachi, fusibili a 185° con decomposizione e produzione di una sostanza che si sciolse nell'alcol comunicandogli una colorazione violetta.

(1) Ber. XXI, 1501.

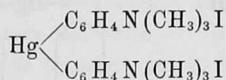
« Analisi. Calcol. per $C_6H_4Br(CH_3)_3NI$ p Cto C 31,58 H 3,80 I 37,13 Br 23,39. Trov. C 32,20 H 3,99 I 36,86 Br 23,83 (1).

« Questa sostanza corrisponde per la sua composizione e per le sue proprietà all'ioduro di para-bromotrimetilfenilammonio descritto da Würster e Beran (2).

Azione dell'ioduro di metile
sopra la para-mercuriodimetilanilina.

« Allo scopo di completare le indagini sulla costituzione di questi prodotti sperimentai la metilizzazione della para-mercuriodimetilanilina preparata col metodo di Schenk e Michaelis, facendo cioè reagire la para-bromodimetilanilina con amalgama di sodio (3).

« Ottenni, come era prevedibile, il ioduro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio (iodometilato di para-mercuriodimetilanilina)



già descritto nella II parte di questa Nota.

« Gr. 5 di mercuriodimetilanilina furono trattati con alcol metilico e ioduro di metile in apparecchio a ricadere, facendo bollire per più ore. Si distillò per ricuperare il ioduro di metile eccedente e l'alcol metilico. Il residuo trattato con acqua bollente si sciolse quasi per intero. Per raffreddamento si separò una sostanza scolorita cristallizzata in lunghi e sottili aghi flessibili.

« Il prodotto ricristallizzato dall'acqua bollente si comportò al calore esattamente come il ioduro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio ottenuto metilizzando l'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio. Le due sostanze messe nelle stesse condizioni, ingiallirono a 218° e fusero a 230°.

« Analisi. Calcol. p Cto C 29,83 H 3,59 Hg 27,62. Trov. C 29,29 H 4,08 Hg 27,78.

« Per meglio constatare l'identità di questo ioduro con quello descritto, ne trasformai una parte in cloruro e ne preparai poscia il cloromercurato. Questo cloromercurato fondeva esattamente a 225°, con decomposizione come fu già detto per il cloromercurato proveniente dall'altro ioduro.

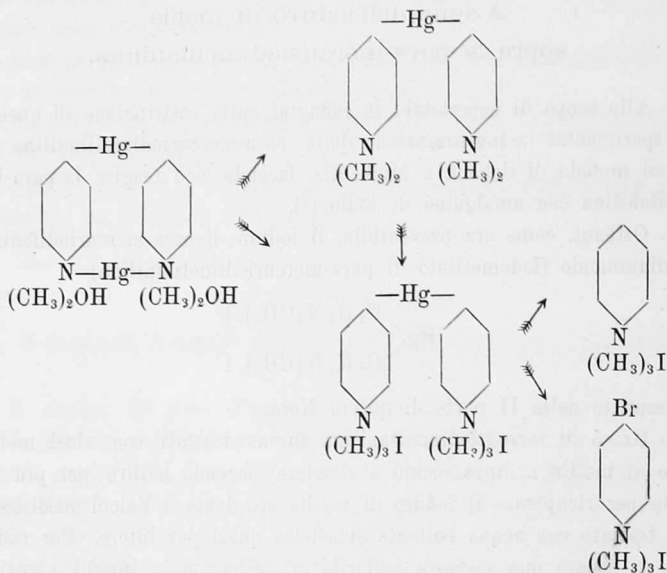
(1) Il bromo fu calcolato sottraendo al peso della miscela di ioduro e bromuro d'argento, la quantità teorica di ioduro d'argento.

(2) Ber. XII 1820.

(3) Ber. XXI, 1501.

« È inutile aggiungere che l'azione dell'ioduro di metile fu sperimentata anche sulla mercuriodimetilanilina ottenuta dall'idrato di para-mercuriodifenil-tetrametilmercuriodiammonio e che si ebbe un risultato identico.

« Le reazioni dimostrative della costituzione del para-mercuriodifenil-tetrametilmercuriodiammonio, e del para-mercuriodifenilenesametildiammonio, si possono riassumere nello schema seguente



« I fatti osservati in queste ricerche inducono naturalmente a considerare la *mercuriofenilamina* e l'idrato di *metilfenilmercuriammonio* [come composti, aventi una costituzione ben diversa da quella che fu da me a' medesimi attribuita ⁽¹⁾].

« Ho istituito delle indagini in proposito ».

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

F. DEL BECCARO. *Sul teorema di Wilson generalizzato*. Presentata dal Segretario BLASERNA.

⁽¹⁾ Rendic. Acc. Lincei, vol. I, 312, 431.