

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

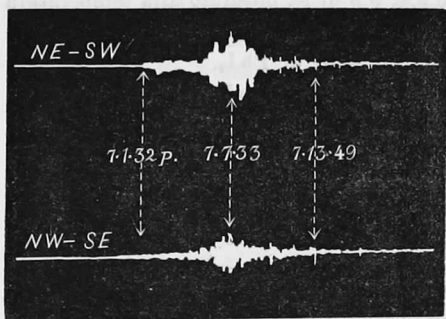
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« avviene non già per un'influenza magnetica, ma per una semplice scossa meccanica comunicata al centro di gravità dell'ago pendente da un sottilissimo filo. Per rischiarare in avvenire un tal dubbio, penso di far preparare un lungo pendolo con grossa palla di piombo, il quale possa conservare le vibrazioni ricevute per un'intera giornata ed indicarle urtando in alcuni corpi leggeri dai quali sarà circondato. Se gli apparati magnetici mostreranno dei movimenti che non siano comuni col pendolo suddetto, confesserò di buon grado esser falsa la mia opinione ».

« Il nuovo sismometrografo del Collegio Romano rappresenta ad un dipresso il pendolo, a cui accenna il Carlini, reso però grafico e moltiplicatore; ed ha realmente comprovata la giustezza delle idee che quel grande astronomo aveva intuite in quei tempi, quando ancora erano assai scarsi i fatti intorno a questo argomento. È vero che a fianco del sismometrografo non si trovano per ora strumenti magnetici registratori; ma le indicazioni concordantissime ottenute in alcuni osservatori magnetici all'estero, stanno a riempire questa lacuna.

« Termino la presente Nota col riportare, come un saggio del modo di



funzionare del nuovo sismometrografo, il diagramma dal medesimo somministrato in occasione del terremoto di Samotracia (Turchia) della sera del 9 febbraio 1893, mentre le tracce ottenute nel sismometrografo Brassart, tanto a Roma, quanto all'Osservatorio geodinamico di Rocca di Papa, sono al confronto addirittura insignificanti — Avverto che le ore sono espresse in t. m. Roma ».

Chimica. — *Sopra alcuni sali della fenilidrazina e dell'α-metilfenilidrazina* (1). Nota di SIRO GRIMALDI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« È noto che la fenilidrazina, base monoacida, è capace di combinarsi cogli acidi formando dei sali in generale ben cristallizzati. Fra i sali dovuti alla sua combinazione cogli idracidi degli alogeni, Fischer, sia per neutralizzazione della base coll'acido cloridrico (2), sia per decomposizione del fenilidrazinsolfonato potassico coll'acido cloridrico (3), ha ottenuto il cloridrato di

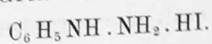
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Siena.

(2) Ann. 190, 83.

(3) Ann. 190, 75.

fenilidrazina $C_6H_5.NH.NH_2.HCl$, e Balbiano il bromidrato $C_6H_5.NH.NH_2.HBr$ per l'azione della fenilidrazina sulla bromocanfara (1). La fenilidrazina dà anche l'iodidrato ed il fluoridrato, che io ho ottenuto operando come segue.

Iodidrato di fenilidrazina.



Preparai l'iodidrato di fenilidrazina facendo gorgogliare acido iodidrico gassoso, per mezzo di un tubo a larga apertura, in una soluzione eterea alquanto concentrata di fenilidrazina pura (p. eboll. $233-234^\circ$), mantenendo freddo il tutto con semplice corrente di acqua, ed agitando continuamente; l'iodidrato si separò in laminette colorate esternamente in giallastro. Finita la reazione, dopo qualche tempo raccolti su di un filtro la massa cristallizzata, la lavai ripetutamente, ma rapidamente, con etere fino a completa decolorazione e quindi l'asciugai nel vuoto fino a peso costante.

All'analisi dette i seguenti risultati:

- I gr. 0,2074 di sostanza fornirono gr. 0,2253 di CO_2 e gr. 0,0857 di H_2O .
 II gr. 0,09215 di sostanza fornirono c. c. 9,5 di N, misurato alla temperatura di 13° e alla pressione di mm. 731,14.
 III gr. 0,3516 di sostanza fornirono gr. 0,3456 di PbI_2 .
 IV gr. 0,3700 di sostanza fornirono gr. 0,3630 di PbI_2 .

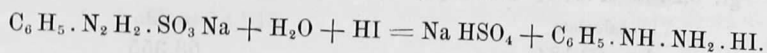
Da cui per %:

calcolato per	trovato			
$C_6H_5.NH.NH_2.HI$	I	II	III	IV
C = 30,508	29,623	—	—	—
H = 3,813	4,586	—	—	—
N = 11,864	—	12,087	—	—
I = 53,815	—	—	54,039	53,938
	100,000			

Preparai inoltre questo sale neutralizzando direttamente la fenilidrazina con una soluzione molto concentrata di acido iodidrico, preparata di recente e scolorata. Avvenne un notevole elevamento di temperatura seguito dalla separazione di una materia voluminosa, cristallina. Sciolsi questa materia nell'acqua, dalla quale, coll'evaporazione lenta a bagno maria, si depose in cristalli colorati da iodo libero. Allora ne feci una soluzione in poco alcole a caldo e sopraversai tal soluzione in abbondante quantità di etere petrolico. Col riposo si formò un precipitato costituito da lamelle cristalline sottili, bianche e splendenti.

(1) Gazz. chim. ital. XVI, 138.

« Finalmente preparai questo sale decomponendo il fenilidrazinsolfonato sodico coll'acido iodidrico in base all'equazione:



A tale scopo mescolai, in ciascheduna operazione, gr. 21 di fenilidrazinsolfonato sodico disciolto nell'acqua con gr. 30 di soluzione acquosa al 50 % e recente di acido iodidrico. Si svolse notevole quantità di calore; finita la reazione scaldai a bagno maria fino a completa evaporazione del liquido, e ripresi più volte il residuo secco con alcoole assoluto bollente. La soluzione alcolica concentrata e filtrata abbandonò per lento raffreddamento laminette cristalline lievemente colorate in giallo, le quali ricristalizzandole nell'alcoole e lavandole con etere di petrolio divennero affatto scolorate.

« I prodotti di queste preparazioni presentano lo stesso punto di fusione ed identici caratteri di quello analizzato.

« L'iodidrato di fenilidrazina cristallizza in laminette bianche e splendenti, ed alcune volte anche in aghi. È facilmente solubile nell'acqua fredda, e molto più solubile nella calda dando soluzioni neutre. La presenza di alcuni sali, quali l'ioduro di potassio, l'ioduro di sodio, l'ioduro di ammonio aumentano la solubilità dell'iodidrato di fenilidrazina nell'acqua. È però solubilissimo nell'alcoole a temperatura ordinaria, e la soluzione alcolica concentrata a caldo abbandona per raffreddamento il sale bianco e ben cristallizzato in sottili laminette lucenti o in aghi. È solubilissimo pure nell'acetone, dal quale colla evaporazione spontanea si depone in bellissimi cristalli. È pure solubile nell'etere, insolubile nell'etere petrolico, nella benzina, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio e nella soluzione concentrata di acido iodidrico. A 120-122° prima fonde e poi si decompone.

« L'iodidrato di fenilidrazina si altera facilmente e anche nell'oscurità si colora a poco a poco in giallo liberandosi iodo; anche le sue soluzioni si colorano facilmente all'aria, e la colorazione si manifesta più celermente sotto l'azione della luce o del calore. Alcuni acidi minerali e soprattutto l'acido nitrico, i vapori nitrosi, il cloro, il bromo lo decompongono facilmente con liberazione di iodo. Le basi energiche, quali la potassa e la soda, lo decompongono anche a freddo con svolgimento di ammoniaca. La sua soluzione acquosa riduce rapidamente anche a freddo le soluzioni dei sali d'argento, d'oro, di platino, di rame e di mercurio, ed analogamente al cloridrato di fenilidrazina conserva la proprietà di formare idrazoni coi chetoni e colle aldeidi, e cogli zuccheri riduttori gli osazoni.

« Coll'ioduro di potassio forma un sale doppio in proporzioni equimolecolari e coll'ioduro di magnesio in proporzione di due molecole per una di esso; difatti l'iodidrato di fenilidrazina e di potassio ha corrisposto alla formula $C_6H_5 \cdot N_2KHI_2$ e quello di fenilidrazina e di magnesio alla formula $2(C_6H_5 \cdot N_2), MgH_2I_4$.

gr. 0,2113 di iodidrato di fenilidrazina e di potassio fornirono all'analisi
gr. 0,2435 di PbI_2 da cui per $C_6H_5N_2KHI_2$

calcolato	trovato
I = 63,184	63,355

gr. 0,1927 di iodidrato di fenilidrazina e di magnesio fornirono gr. 0,2433
di PbI_2 cioè per $2(C_6H_5N_2), MgH_2I_4$

calcolato	trovato
I = 68,463	69,414

Fluoridrato di fenilidrazina.



• Preparai questo sale sia per neutralizzazione diretta della fenilidrazina coll'acido fluoridrico, sia per doppia decomposizione fra il cloridrato di fenilidrazina ed il fluoruro di argento.

• Per neutralizzazione diretta della fenilidrazina coll'acido fluoridrico, feci una soluzione alcolica al 10 % di fenilidrazina previamente distillata (bollente a 233-234°) ed in capsula di platino la neutralizzai esattamente con una soluzione non troppo concentrata di acido fluoridrico. Si verificò un notevole riscaldamento producendosi un abbondante precipitato giallognolo cristallino. Questo precipitato fu raccolto su di un filtro e sottoposto a rapidi lavaggi con alcoole assoluto, col che divenne perfettamente scolorato; quindi fu disciolto a caldo in circa 6 volumi di alcoole assoluto e la soluzione fu filtrata a caldo. Si depose col raffreddamento il fluoridrato di fenilidrazina in cristalli splendidi, di aspetto madreperlaceo, che raccolsi su di un filtro, lavai ripetutamente prima con alcoole assoluto e poi con etere, quindi asciugai fra carta bibula, e finalmente seccai nel vuoto in presenza di acido solforico fino a peso costante. Il fluoridrato di fenilidrazina sufficientemente puro si conserva assai bene senza colorarsi, quando si mantenga difeso dall'umidità e dalla luce.

• Riguardo ai metodi analitici adottati, la valutazione del fluoro la eseguii allo stato di fluoruro di piombo e di fluoruro di calcio. Per la precipitazione del fluoro allo stato di fluoruro di piombo disciolsi in acqua fredda il fluoridrato di fenilidrazina od i suoi doppi sali, che più sotto descriverò, ed alla soluzione aggiunsi la quantità necessaria di acetato di piombo neutro, pure disciolto in acqua fredda. Ottenni così il fluoruro di piombo in forma di precipitato bianco che raccolsi su filtro tarato, lavai prima con acido acetico diluito, in cui vi è insolubile, e poi con acqua, quindi seccai a 100° e pesai. I risultati ottenuti con questo metodo sono stati abbastanza esatti come si rileva dai seguenti dati. Difatti:

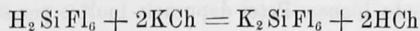
gr. 0,7294 di fluoridrato di fenilidrazina fornirono all'analisi gr. 0,6921 di $PbFl_2$.

« Da cui per $C_6H_5.NH.NH_2.HFl$.

calcolato	trovato
$Fl = 14,843$	14,717

« Eseguii pure la determinazione del fluoro col metodo di Penfield (1), che ha dato buoni risultati anche ai professori Piccini e Mauro nelle loro ricerche sui fluossisali di molibdeno, di titanio e di vanadio. A tale scopo mescolai gr. 0,2605 di fluoridrato di fenilidrazina con un eccesso di polvere di vetro e di bicromato potassico in un pallone di mezzo litro circa e munito di un tubo alla Welter; aggiunsi un eccesso di acido solforico concentrato e scaldai fra 150-160° a bagno d'olio per il corso di una giornata. L'acido cloridrico formatosi per l'azione del fluoruro di silicio sul cloruro potassico richiese c. c. 6,97 di soda N/10. Come indicatore impiegai l'alizarina.

« In base all'equazione:



per $C_6H_5.NH.NH_2.HFl$

calcolato	trovato
$Fl = 14,843$	15,251

Il risultato ottenuto è abbastanza soddisfacente, benchè sempre superiore al calcolato, a causa di tracce di biossido di zolfo, sensibili alla carta di bicromato potassico ed all'odorato, le quali accompagnano il fluoruro di silicio, nonostante l'eccesso di bicromato potassico impiegato.

« Quanto al carbonio, idrogeno, ed azoto:

I gr. 0,1909 di sostanza bruciata con cromato di piombo fornirono gr. 0,3934 di CO_2 e gr. 0,1304 di H_2O .

II gr. 0,2641 di sostanza bruciata con cromato di piombo fornirono gr. 0,5431 di CO_2 e gr. 0,1700 di H_2O .

III gr. 0,1802 di sostanza fornirono c. c. 35 di N misurato alla temperatura di 13°,5 ed alla pressione di mm. 727,01.

« Da cui per %:

calcolato per	trovato		
$C_6H_5.NH.NH_2.HFl$	I	II	III
C = 56,250	56,197	56,078	—
H = 7,031	7,582	7,145	—
N = 21,876	—	—	21,885

« Il composto conseguito non è quindi altro che fluoridrato di fenilidrazina $C_6H_5.NH.NH_2.HFl$ analogo per composizione al cloridrato $C_6H_5.NH.NH_2.HCh$, al bromidrato $C_6H_5.NH.NH_2.HBr$, ed all'iodidrato $C_6H_5.NH.NH_2.HI$ da me descritto.

(1) Chem. News. XXXIX, 197.

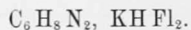
« Per la doppia decomposizione impiegai le quantità equimolecolari di fluoruro di argento e di cloridrato di fenilidrazina.

« In ciascheduna operazione mescolai in capsula di platino gr. 43,20 di cloridrato di fenilidrazina disciolto in abbondante quantità di acqua con gr. 48,90 (o meglio con un leggiero eccesso) di fluoruro di argento cristallizzato ($\text{AgFl}, 2\text{H}_2\text{O}$) disciolto nell'acqua. Agitai frequentemente la mescolanza con una spatola di platino. La reazione avvenne con notevole sviluppo di calore ed al tempo stesso si separò il cloruro di argento in forma di precipitato voluminoso. Terminata la reazione evaporai fino a secco a bagno maria e dal residuo estrassi per ripetuti trattamenti con alcoole assoluto bollente il fluoridrato di fenilidrazina. Dall'estratto alcolico filtrato si depositò questo sale per raffreddamento in laminette splendenti ed iridescenti, leggermente colorate in giallo. Allora lo depurai per ripetute cristallizzazioni nell'alcoole bollente e successivi lavaggi con etere o con ligroina, e così giunsi ad avere un composto perfettamente bianco. Potei depurarlo inoltre per successive soluzioni in alcoole e precipitazioni con etere o con etere di petrolio.

« Il fluoridrato di fenilidrazina prodotto in quest'altro modo presentò lo stesso aspetto e le stesse proprietà di quello analizzato.

« Il fluoridrato di fenilidrazina cristallizza in lamelle bianche, di splendore madreperlaceo, untuose al tatto, ed alcune volte anche in aghetti bianchi e lucenti. Si scioglie in proporzione di circa 10 % nell'acqua fredda, maggiormente nella calda e le soluzioni sono neutre alle carte. Alcuni sali, quali ad esempio i fluoruri di potassio, di sodio, d'ammonio ne aumentano la solubilità nell'acqua. Nell'alcoole è molto più solubile a caldo che a freddo; insolubile nell'etere, nell'etere petrolico e nell'acido fluoridrico concentrato. Per l'azione di moderato calore sublima riproducendo le stesse forme cristalline. Come l'iodidrato viene decomposto dalla potassa e dalla soda anche a freddo con svolgimento di ammoniaca. La soluzione acquosa del fluoridrato di fenilidrazina possiede una energica azione riduttrice; difatti, anche a freddo, riduce le soluzioni dei sali di rame, d'argento, d'oro, di platino e di mercurio. Rispetto ai chetoni e alle aldeidi agisce come il cloridrato di fenilidrazina dando idrazoni. Col glucosio fornì l'osazone in aghi gialli sottili, fondenti a 205° ecc. come il fenilglucosazone.

Fluoridrato di fenilidrazina e di potassio.



« Preparai questo sale impiegando le quantità equimolecolari di fluoridrato di fenilidrazina e di fluoruro potassio. Disciolsi gr. 11,60 di fluoruro di potassio in capsula di platino con circa un litro di acqua e nella soluzione versai a poco per volta gr. 25,60 di fluoridrato di fenilidrazina polverizzato favorendo la reazione col calore. Ottenni una soluzione limpida, che lasciata

a sè stessa, nel corso di 24 ore abbandonò un copioso deposito cristallino, che separai dal liquido per decantazione, lavai rapidamente con acqua, spremi alla pompa, asciugai fra carta e dissecai nel vuoto.

« La composizione di questo sale corrisponde alla formula $C_6H_8N_2, KHFl_2$; difatti all'analisi:

I gr. 0,1645 di sostanza fornirono gr. 0,2175 di $PbFl_2$.

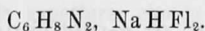
II gr. 0,1837 di sostanza fornirono gr. 0,2410 di $PbFl_2$.

« Da cui per $C_6H_8N_2, KHFl_2$

	trovato	
	I	II
calcolato		
Fl = 20,430	20,507	20,438

« Il fluoridrato di fenilidrazina e di potassio cristallizza in laminette bianche e splendenti che facilmente si colorano all'aria. È facilmente solubile nell'acqua e la sua soluzione è neutra.

Fluoridrato di fenilidrazina e di sodio.



« Il fluoridrato di fenilidrazina trattato nelle stesse condizioni col fluoruro di sodio mi dette il corrispondente sale doppio espresso dalla formula $C_6H_8N_2, NaHFl_2$; difatti:

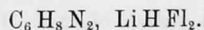
gr. 0,2122 di sostanza fornirono gr. 0,3053 di $PbFl_2$.

« Da cui per $C_6H_8N_2, NaHFl_2$

	trovato	
calcolato		
Fl = 22,352		22,314

« È un sale che cristallizza in lamelle bianche e splendenti, solubili nell'acqua e facilmente alterabili all'aria.

Fluoridrato di fenilidrazina e di litio.



« Col fluoruro di litio ed il fluoridrato di fenilidrazina, trattati come ho descritto per gli altri sali doppi, ottenni il fluoridrato di fenilidrazina e di litio corrispondente alla formula $C_6H_8N_2, LiHFl_2$; difatti all'analisi:

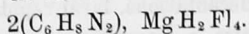
gr. 0,2352 di sostanza fornirono gr. 0,3775 di $PbFl_2$.

« Per $C_6H_8N_2, LiHFl_2$

	trovato	
calcolato		
Fl = 24,675		24,894

« Cristallizza in lamelle bianche e splendenti, solubili nell'acqua, facilmente alterabili all'aria.

Fluoridrato di fenilidrazina e di magnesio.



« Il fluoridrato di fenilidrazina dà, analogamente all'iodidrato, un sale doppio di fenilidrazina e di magnesio, che ottenni mescolando in soluzione acquosa e fredda i due sali nelle proporzioni calcolate secondo la formula $2(C_6H_5N_2), MgH_2Fl_4$. La composizione del sale corrispose a questa formula stessa; difatti:

I gr. 0,1592 di sostanza fornirono gr. 0,2485 di $PbFl_2$.

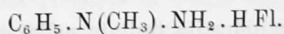
II gr. 0,2117 di sostanza fornirono gr. 0,3264 di $PbFl_2$.

« Da cui per $2(C_6H_5N_2), MgH_2Fl_4$

calcolato	trovato	
	I	II
Fl = 23,899	24,210	23,913

« Cristallizza in lamelle bianche e splendenti, facilmente solubili nell'acqua, alterabili all'aria.

Fluoridrato di α -metilfenilidrazina.



« Saturai la α -metilfenilidrazina bollente fra 224-227° disciolta in quattro parti circa di alcoole entro capsula di platino, con una soluzione alcolica concentrata di acido fluoridrico; si separò un abbondante precipitato cristallino bianco che raccolsi su filtro, e lavai ripetutamente con etere. Le acque madri di questo sale addizionate di etere dettero molto altro sale, che pure raccolsi e lavai con etere. Disciolsi insieme le due porzioni di sale nell'alcoole assoluto e riprecipitai con etere. Il sale così ottenuto era perfettamente scolorato; allora lo raccolsi su filtro, lo spremi alla pompa, l'asciugai fra carta, e lo seccai nel vuoto fino a peso costante.

« Sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati:

I gr. 0,3628 di sostanza bruciata con cromato di piombo fornirono gr. 0,7855 di CO_2 e gr. 0,2634 di H_2O .

II gr. 0,2536 di sostanza fornirono c.c. 46 di N, misurato alla temperatura di 20° ed alla pressione di mm. 726,34.

III gr. 0,1537 di sostanza fornirono gr. 0,1321 $PbFl_2$.

« Da cui per %:

calcolato per $C_6H_5.N(CH_3).NH_2.HFl$	trovato		
	I	II	III
C = 59,154	59,042	—	—
H = 7,746	8,058	—	—
N = 19,718	—	19,799	—
Fl = 13,382	—	—	13,330
	100,000		

« Il fluoridrato di α -metilfenilidrazina cristallizza in lamelle bianche, di splendore madreperlaceo; è facilmente solubile nell'acqua e nell'alcole anche a temperatura ordinaria; è insolubile nell'etere, nella ligroina e nell'acido fluoridrico concentrato. All'aria ed alla luce col tempo si altera colorandosi in roseo. Riduce il solfato di rame, il nitrato di argento, ed i cloruri d'oro e di platino. Dalla potassa e dalla soda viene scomposto anche a freddo con svolgimento di ammoniaca ».

Chimica fisica. — *Sopra un notevole caso di accrescimento anomalo nel potere rifrangente delle basi feniliche* (1). Nota di F. ZECCHINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« Di mano in mano che va accumulandosi il materiale sperimentale sul potere rifrangente dei composti organici e più si vede che questa proprietà è ben lungi dal potersi considerare come una proprietà additiva: anche in quei casi in cui ci sarebbe da aspettarsi che la regola della somma dovesse verificarsi con esattezza si notano invece delle anomalie profonde, anomalie che non possono prevedersi nè spiegarsi colle formule ordinarie di struttura. Specialmente poi s'incontra spesso quel fatto, messo in rilievo per la prima volta dal prof. Nasini, che allorquando si uniscono insieme direttamente dei gruppi dotati di forte potere rifrangente si ha una esaltazione più o meno grande nella rifrazione e nella dispersione.

« Un notevole caso di questa esaltazione nel potere rifrangente lo presentano la monofenilammina (anilina) e la di e la trifenilammina.

« La prima di queste sostanze è già stata studiata da diversi sperimentatori (Gladstone, Brühl) e quindi io mi sono limitato semplicemente a calcolare in base alle loro esperienze il potere rifrangente rispetto alla riga D: le altre due sostanze le ho studiate in soluzione benzolica rispetto alla luce del sodio adoperando un eccellente rifrattometro totale del Pulfrich costruito dal sig. Max Wolz in Bonn. Il benzolo da me adoperato aveva le seguenti costanti ottiche:

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,56931; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0,33413.$$

« *Difenilammina* (C₆H₅)₂HN. Fu purificata per cristallizzazioni ripetute: fondeva a 54°. Furono esaminate due soluzioni:

I — percentuale 16,948; $\mu_D = 1,53054$; $d^{11}_4 = 0,92222$;

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,57528; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,33523.$$

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