

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

« Questo metodo può essere conveniente per determinazioni di calore di vaporizzazione di miscugli di liquidi appunto per la ragione ora detta; come pure per determinazioni di detta grandezza a pressioni e temperature differenti di una stessa sostanza.

« Infine mi sembra pure possa sopra lo stesso principio aversi un metodo di misura dei coefficienti di conduttività esterna nei diversi gas e vapori. È mio intendimento di tentare appunto tutte queste applicazioni, a misura che me lo consentiranno i mezzi di laboratorio.

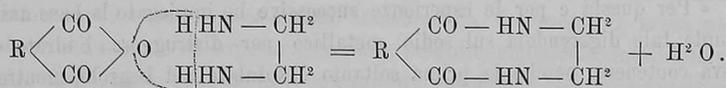
« Il detto metodo di misura del calore di vaporizzazione, per la sua facile applicazione riuscirà al certo utile in tutte quelle industrie in cui per il calcolo degli apparecchi di riscaldamento si ha bisogno di determinare il calore di vaporizzazione di liquidi di composizione ignota o mal definita ».

Fisica. — *Se i nubi temporaleschi sono sempre grandinosi. Grandine anomala.* Nota di CARLO MARANGONI, presentata dal Socio BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione dell'etilendiammina sulle anidridi di acidi bibasici.* Nota di F. ANDERLINI, (1) presentata dal Corrispondente NASINI.

« In una Nota precedente ho riferito sopra alcuni composti ottenuti per azione delle ortodiammine aromatiche sulle anidridi di acidi bicarbossilici; in quell'occasione ho accennato ad uno studio che avevo intrapreso sulle stesse anidridi coll'etilenediammina, la quale, da quanto sto per esporre apparisce che si comporta in modo analogo alle basi aromatiche e che si ottengono in condizioni simili dei prodotti dello stesso genere. Così avviene la diretta addizione di due molecole delle sostanze poste a reagire alla temperatura ordinaria e successivamente la formazione di un primo prodotto di condensazione per la perdita di una molecola di acqua secondo lo schema:



« Facendo intervenire l'azione del calore si ottengono dei prodotti di condensazione diversi a seconda delle anidridi; fra esse la ftalica fornì un

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica dell'Università di Padova.

corpo che fa riscontro ad un composto ottenuto da A. T. Mason (1) facendo reagire l'etilenediammina coll'acido succinico, scaldando sopra il suo punto di fusione il prodotto di addizione che si forma dapprima, che per perdita di due molecole di acqua si trasforma nel composto a cui assegnò la formula $C^2 H^4 (CO)^2 N - CH^2 - CH^2 - N(CO)^2 C^2 H^4$ che è l'etilenedissuccinimide.

« È presumibile che l'identico composto si formi partendo dall'anidride succinica e che analogamente la malica e la ftalica abbiano a reagire similmente; io però mi limitai per ora a studiare il derivato ftalico che più mi interessava, e poi perchè, stando alle poche esperienze eseguite, ho rilevato che le prime due anidridi si comportano diversamente quando sieno poste nelle stesse condizioni, specialmente l'anidride malica, come risultò anche a proposito dei derivati delle basi aromatiche, e sarà quindi necessario moltiplicare il numero delle esperienze per giungere allo scopo.

« Senza dubbio l'etilenediammina e le anidridi in questione danno luogo a delle condensazioni complicate, perchè la eliminazione di acqua può avvenire da più molecole dei componenti, come accade colle diammine aromatiche, per effetto del calore; inoltre i veicoli esercitano una grande influenza sull'andamento delle reazioni, perchè, a cagion d'esempio, se l'anidride ftalica e l'etilenediammina si fanno agire in soluzione nell'alcole si forma un composto insolubile nei solventi ordinari che non ha punto di fusione, ma si decompone pel riscaldamento. Ciò del resto si spiega facilmente ponendo mente al fatto che l'anidride ftalica dà luogo alla formazione dell'etere corrispondente abbandonando a sè la soluzione dell'anidride nell'alcole alla temperatura ordinaria, quindi la reazione, che si compie in più fasi, deve avvenire fra l'etere e la diammina ed il risultato finale è probabilmente una imide ftalica complicata forse da sostituzioni e condensazioni. Qualche cosa di analogo deve avvenire anche con l'anidride succinica e maleica perchè anche esse danno per tale via dei corpi insolubili e non fusibili. Volendo evitare possibilmente ogni complicazione ho quindi fatto uso di un solvente affatto inerte che fu il benzolo puro, anidro.

Etilenediammina con anidride maleica.

« Per questa e per le esperienze successive ho impiegato la base anidra ottenuta tale digerendola sul sodio metallico per distruggere l'idrato che poteva contenere, perchè la prima soltanto è solubile nel benzolo, mentre il secondo non lo è e rende la soluzione lattiginosa. Il benzolo fu digerito a lungo sul potassio.

« Le due sostanze, base ed anidride maleica, vennero poste a contatto in

(1) Chem. Soc. 28 p. 10

soluzione benzolica nelle proporzioni molecolari; si formò subito un precipitato bianchissimo che venne raccolto su di un filtro, rapidamente lavato un benzolo, posto immediatamente nel disseccatore accanto all'acido solforico e sostanza grassa e praticato il vuoto. Il corpo che si forma in tal guisa è un prodotto di addizione come lo dimostra l'analisi seguente:

I 0,1928 gr. di sostanza diedero 0,3220 gr. di CO² e 0,1196 gr. di H²O
 II 0,1140 gr. " " 0,4188 gr. di CO² e 0,0760 gr. di H²O

« In 100 parti:

	trovato		calcolato per C ⁴ H ² O ² C ² H ⁴ (NH ²) ²
	I	II	
C	45,45	45,54	45,56
H	6,95	6,89	6,32

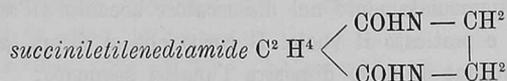
« La prima delle due analisi si riferisce alla sostanza seccata a peso costante nel vuoto tale e quale fu ottenuta, la seconda alla stessa sostanza bollita a lungo nel benzolo e poi seccata nelle stesse condizioni di prima.

« Ottenuto questo corpo nel modo descritto, quando è secco forma una massa leggera, bianchissima, assai deliquescente, solubilissima nell'alcole, solubile alquanto nell'etere, insolubile nel benzolo; scaldata in tubo capillare si gonfia verso i 50°, fra 90°-110° si decompone fondendo in un liquido limpido che assume una tinta rossa fra 120°-170°, passando per varie gradazioni di colore; più oltre si decompone totalmente. Come apparisce anche dalle analisi soltanto non perde acqua per l'ebullizione, anche prolungata, nel benzolo, soltanto mi parve modificato il modo di comportarsi al riscaldamento in tubo capillare, forse perchè coll'ebullizione sembra che assuma struttura cristallina. Scaldata con polvere di zinco dà dei vapori che producono la colorazione rossa del legno d'abete bagnato in acido cloridrico che, come è noto, è la reazione che si riguarda caratteristica del pirrolo e di alcuni suoi derivati.

Etilenediammina con anidride succinica.

« Fu ottenuto un prodotto di addizione come quello precedentemente descritto; anche questo è una massa bianchissima, deliquescente senza però liquefarsi, ma assume un aspetto gommoso, solubile nell'alcole, insolubile nel benzolo. Scaldata lentamente in tubo capillare incomincia essa pure a gonfiarsi verso 50°, si decompone fondendo intorno ai 120°, ed a 130°-140° ridiventa solida: dopo non si fonde più ma si decompone diventando bruna. A differenza del composto maleico questa perde acqua nel vuoto sull'acido solforico alla temperatura ordinaria in modo che già dopo circa 24 ore dà all'analisi dei numeri, che reputo inutile riportare, intermedi fra quelli ad

essa spettanti e quelli richiesti dal prodotto d'eliminazione di una molecola d'acqua che è la



« Più rapidamente si ottiene bollendo nello stesso benzolo in cui si forma il prodotto d'addizione oppure nell'alcole assoluto. È anche essa una sostanza bianca, solubile nell'alcole, igroscopica e che non presenta un punto di fusione netto quando si scalda lentamente in tubo capillare, ma ad incominciare dai 135° si rammollisce e fonde fra 160°-170°. L'analisi diede i numeri qui esposti:

0,3566 gr. di sostanza diedero 0,6568 gr. di CO² e 0,2340 gr. di H²O,

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per C ⁴ H ⁴ O ² (HN) ² C ² H ⁴
C	50,16	50,70
H	7,29	7,04

« Questo corpo dà pure la colorazione rossa del legno di abete quando si scalda con polvere di zinco.

Etilenediammina con anidride ftalica.

« Come le due precedenti anidridi la ftalica dà coll'etilenediammina un prodotto di addizione e dei prodotti di condensazione per eliminazione di più molecole di acqua da più molecole dei componenti fondamentali a seconda delle condizioni.

Prodotto di addizione.

« Si ottiene come i precedenti e presso a poco presenta gli stessi caratteri, salvo qualche differenza nei punti di decomposizione e di fusione che però non mi sembrano caratteristici, ed ha di comune col composto succinico la instabilità, perchè esso pure perde acqua nel vuoto, lentamente, e si trasforma nel primo prodotto di condensazione per eliminazione di una molecola di acqua; di modo che dopo circa 24 ore dà all'analisi dei numeri intermedi e poi finisce col trasformarsi nella



che si ottiene anch'essa più rapidamente per ebullizione nel benzolo del prodotto di addizione e la cui analisi diede i numeri seguenti:

0,1082 gr. di sostanza diedero 0,2996 gr. di CO² e 0,0602 gr. di H²O.

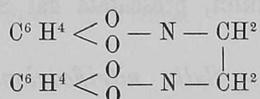
« In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6 H^4 (CO)^2 (HN)^2 C^2 H^4$
C	62,91	63,15
H	6,18	6,18

È questa una sostanza bianca, leggera, voluminosa, igroscopica, che scaldata in tubo capillare incomincia a gonfiarsi sopra i 100° e fonde a 125°; facilmente solubile nell'alcole e nell'acqua, poco o punto nel benzolo e nell'etere.

Diftaliletilendiimide $[C^6 H^4 (CO)^2]^2 \cdot N^2 C^2 H^4$

« Ottenni questo composto mescolando le soluzioni benzoliche dell'anidride e della base nelle proporzioni molecolari, ed il miscuglio formato del benzolo e del precipitato bianco, costituito del prodotto di addizione sopra descritto, venne tal quale scaldato in tubo a 100° per due ore circa; trascorso il qual tempo il precipitato scomparve, ad eccezione di una piccola quantità che fu tenuta in disparte. Eliminato il benzolo per distillazione lasciò questo un residuo che ripreso con alcole bollente, pel raffreddamento si separò in cristalli aghiformi, scolorati, che dopo qualche ricristallizzazione fondevano costantemente a 243°-244° e la cui analisi fornì numeri concordanti con la formola



« Il rendimento piuttosto scarso lascia supporre che si formi qualche altra sostanza, ma che non ho potuto identificare, avendo operato con una quantità molto limitata di materie prime.

« L'analisi condusse al risultato seguente:

I 0,1135 gr. di sostanza diedero 0,2804 gr. di CO² e 0,0426 gr. di H²O
 II 0,0784 gr. " " 5,8 c. c. di N misurato a 10° e 768^{mm} di pressione.

« In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{12} H^{12} O^4 N^2$
C	67,37 —	67,50
H	4,17 —	3,75
N	— 8,92	8,75

« La diftaliletilenediimide è poco solubile nell'alcole freddo, più a caldo, quasi insolubile nell'acqua e nell'etere, facilmente solubile invece nel benzolo anche freddo. Scaldata lentamente in tubo capillare fonde a 243°-244° ed a temperatura più elevata distilla senza alterazione apparente ».