

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

Benzina (2-3) . . . . .	142,45
Naftalina (10-11-12) . . . . .	144,55
Paraxilene (17-18-19) . . . . .	145,37
Paraldeide (22-23-24-25-26) . . . . .	142,62
Tiofene (38-39-40) . . . . .	142,36
Anilina (135-136) . . . . .	145,46
Dimetilanilina (142-143-144-145-146). . . . .	145,61
Chinolina (150-151-152) . . . . .	146,41
di cui la media generale è . . . . .	<u>144,35</u>

e crediamo quindi che come costante dell'abbassamento molecolare si possa scegliere il numero 144.

« Con la regola di Raoult, che una molecola di una sostanza qualunque sciolta in 100 molecole di un solvente qualunque produce nel punto di congelamento del solvente un abbassamento costante di 0°.62 si calcola il valore 156,86 ».

**Chimica.** — *Sull'azione del cloridrato d'idrossilammina sul gliossale* (1). Nota di A. MIOLATI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Preparando la gliossima per azione del cloridrato d'idrossilammina sul gliossale avevo osservato nel prodotto grezzo che si otteneva, un comportamento non conforme a quello della gliossima.

« Scaldato su lamina di platino, invece di fondere, come fa la gliossima, esplodeva, e, a seconda delle diverse preparazioni, più o meno violentemente. Anche il suo comportamento col cloruro di acetile o coll'anidride acetica non era normale. Mentre la gliossima si scioglie in questi reagenti formando i prodotti acetilati e le soluzioni che così si ottengono non si alterano col riscaldamento; il prodotto diretto dall'azione del cloridrato d'idrossilammina sul gliossale scaldato con cloruro di acetile od anidride acetica si scompone violentemente, carbonizzandosi in gran parte.

« Fu appunto una di queste scomposizioni violente, che non fu per me senza conseguenze, che m'indusse a ricercare la causa di questo comportamento. E potei così trovare che, nell'azione dell'idrossilammina sul gliossale in soluzione acida, accanto alla gliossima, si forma in quantità più o meno forti un'altro composto dotato di proprietà esplosive rimarchevoli, e che si può separare approfittando della diversa sua solubilità nei solventi organici ordinari (2).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

(2) Volendo preparare della gliossima, è consigliabile di fare agire sul gliossale una soluzione neutra o alcalina di idrossilammina; in queste condizioni non ho mai osservato la formazione del composto esplosivo.

« La quantità che se ne forma, varia notevolmente a seconda della quantità di cloridrato d'idrossilamina che si impiega, della concentrazione della soluzione e della durata del riscaldamento. Ma più che altro dipende dalle due ultime circostanze, tanto che, in certe condizioni opportune, si può, partendo da quantità teoretiche di gliossale e di idrossilamina, ottenere quasi esclusivamente il composto esplosivo.

« Le condizioni più opportune per ottenerlo sono le seguenti:

« 2 Mol. di gliossale e 3 Mol. di cloridrato d'idrossilamina vengono sciolte a caldo nella minore quantità d'acqua possibile, e la soluzione così ottenuta si evapora a. b. m. finchè comincia a cristallizzare. Si lascia raffreddare e, senza tener conto di ciò che eventualmente si può separare, si neutralizza esattamente il prodotto che è fortemente acido, con una soluzione concentrata di carbonato alcalino. Con questo trattamento si separa in notevole quantità un corpo cristallino d'un leggero colore bruno. Per liberare il corpo filtrato da piccole quantità di gliossima che potrebbero esservi mescolate, lo si agita frequentemente con etere. Per purificarlo si scioglie nell'acqua bollente, da cui cristallizza in piccoli aghi bianchicci, lunghi parecchi millimetri, raggruppati talvolta a rosetta, i quali si possono ottenere presto secchi lavandoli con alcool ed etere.

« La sostanza così purificata ha dato all'analisi i seguenti risultati:

- I. gr. 0,1538 di sostanza mescolati con molto ossido di rame e bruciati lentamente con molta precauzione, diedero gr. 0,1845 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0511 di  $\text{H}_2\text{O}$  corrispondenti a 0,05031 di C e 0,005678 di H.  
II. gr. 0,1046 di sostanza diedero cc. 26,1 d'azoto misurati a  $16^\circ$  e a 745 mm.; corrispondenti a gr. 0,0308 d'azoto.

	Calcolato per $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	Trovato
C =	32.77 %	32.71 %
H =	3.52	3.69
N =	29.42	29.45

« La sostanza analizzata fondeva, se riscaldata lentamente, a  $176^\circ$  con decomposizione completa. Se i cristalli si riscaldano su lamina di platino a fiamma diretta, esplodono in modo simile al cotone fulminante senza lasciar quasi alcun residuo. Essi sono pochissimo solubili nell'acqua fredda, completamente invece nell'acqua bollente, quasi punto nell'alcool e nell'etere. Si sciolgono facilmente negli acidi e negli idrati e carbonati alcalini: e neutralizzando con precauzione queste soluzioni il composto si separa inalterato.

« Con cloruro d'acetile o anidride acetica a caldo, come fu già accennato in principio, la sostanza si scompone completamente.

« Con cloruro di benzoile, seguendo il metodo di Schotten-Baumann, si può ottenere un derivato benzoilico, che però non fu da me ulteriormente studiato.

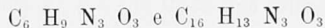
« Dei suoi derivati, venne invece preparato ed analizzato il suo cloridrato, che si può ottenere facilmente facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso nell'alcool che tiene in sospensione la sostanza, fino a soluzione completa. Per evaporazione nel vuoto si separano cristalli aghiformi sottili raggruppati a cespuglio, solubilissimi nell'acqua e che fondono presso a poco alla medesima temperatura del corpo primitivo.

gr. 0,2003 di sostanza sciolti in 50 cc. d'acqua, adoperarono 11 cc. di una soluzione  $\frac{1}{10}$  norm. di nitrato d'argento, equivalenti a gr. 0,039 di Cloro.

	Calcolato per $C_4 H_5 O_3. HCl$	Trovato
Cl ==	19.74 %	19.48

« Per azione dell'acido cloroplatinico su questo cloridrato, si può ottenere un composto platinico solubilissimo anche nell'alcool e che cristallizza dalla soluzione fortemente concentrata in bei prismi giallo-aranciati. L'analisi di questo composto non diede risultati soddisfacenti in causa del modo violentissimo con cui si scompone.

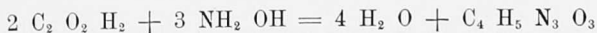
« La composizione di questa nuova sostanza ed il suo comportamento dimostrano che essa è analoga ai composti ottenuti da R. Scholl <sup>(1)</sup> per azione del cloridrato d'idrossilammina sull'isonitroso-acetone e sull'isonitroso-aceto-fenone.



« Quest'ultimo composto fu ottenuto anche da Müller e Pechmann <sup>(2)</sup> direttamente dal fenilgliosale e dall'idrossilammina.

« Il corpo da me ottenuto sarebbe il composto più semplice di questa classe, mentre i corpi ottenuti dai predetti autori rappresenterebbero i composti dimetilati e difenilati.

« La sua formazione può essere rappresentata dall'equazione:



« Anche A. Angeli <sup>(3)</sup> ottenne un composto analogo per azione dell'idrossilammina sull'isonitrosoacetopiperone  $C_{20} H_{17} O_4 N_3 O_3$ .

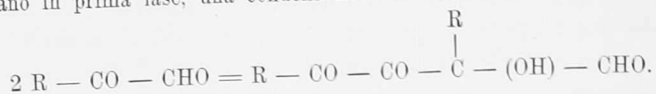
« Riguardo alla costituzione di questi composti, che hanno a comune tutti il gruppo  $(N_3 O_3)$  o più esattamente il gruppo  $C_4 H_3 N_3 O_3$ , si sa ben poco, non essendo finora stati studiati nè i prodotti di scomposizione nè quelli di trasformazione.

(1) Berichte XXIII, 3578 (1890).

(2) Berichte XXII, 2560 (1889).

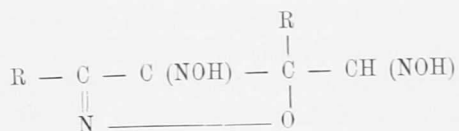
(3) Gazz. chim. Ital. XII, (2), 465.

« Però tenendo calcolo del loro modo di formazione dai gliossali mono-sostituiti o dai isonitrosochetoni, parmi si possa ammettere, che questi corpi subiscano in prima fase, una condensazione tra due molecole.

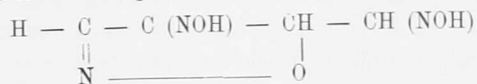


« Il corpo che così risulterebbe reagendo con tre molecole d'idrossilamina, darebbe una triossima; la quale, in causa della presenza nella molecola di un gruppo ossidrilico in posizione 3 rispetto ad uno dei tre gruppi ossimmidici, perderebbe una molecola d'acqua per dare un'anidride interna, - un « *isossazolo* ».

« I corpi che risulterebbero avrebbero, quindi, la costituzione generale:



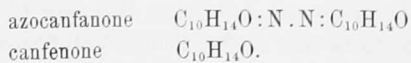
e quello preparato da me, precisamente la seguente:



« A conclusioni analoghe, sembra giunga anche il mio egregio amico, il dott. R. Scholl, in seguito agli studi che ora va facendo su di questi composti, e che condurranno certamente a stabilirne la esatta costituzione ».

**Chimica.** — *Sopra alcuni bromoderivati della serie della canfora.* Nota di A. ANGELI ed E. RIMINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

« Come uno di noi ha avuta occasione di dimostrare <sup>(1)</sup>, il monocheta-zocanfazione  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ , perdendo una parte oppure tutto il suo azoto dà origine a due nuovi composti, che secondo la nomenclatura proposta da A. von Baeyer, vennero chiamati:



« Il canfenone presenta tutti i caratteri di un composto non saturo; esso scolora facilmente il permanganato e per azione dell'idrogeno nascente

(1) Angeli, Gazzetta chimica, XXIV, 2<sup>a</sup>, pag. 44.