

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

precedente; però la zona equatoriale di grande frequenza si conservò la stessa per mese e trimestre, cioè da 0° a $\pm 30^\circ$, e le facole presentano egualmente due massimi di frequenza nelle zone ($\pm 10^\circ \pm 20^\circ$). La frequenza delle protuberanze per zone risulta eguale nei due emisferi, come nel trimestre precedente. Le protuberanze continuarono a presentarsi sempre numerose dall'equatore fino a $\pm 50^\circ$, mentre furono assai scarse o mancarono alle latitudini più elevate.

Nessuna eruzione metallica fu osservata in questo trimestre, nè protuberanza alcuna degna di menzione speciale.

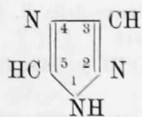
Matematica. — *Sulla successiva proiezione di una varietà quadratica su sè stessa.* Nota di A. DEL RE, presentata dal Socio F. SIACCI.

Fisica. — *Descrizione di alcuni semplici apparecchi per la determinazione del peso molecolare dei corpi in soluzione diluita.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio BLASERNA.

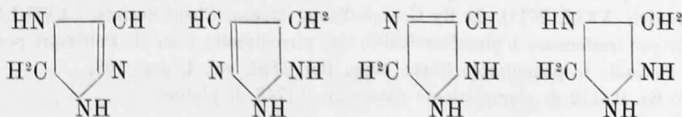
Queste due Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'idrogenazione dei pirrodiazoli(2.4).* Nota preliminare di A. ANDREOCCI e di N. CASTORO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

L'addizione di due o di quattro atomi d'idrogeno all'anello del pirrodiazolo(2.4)



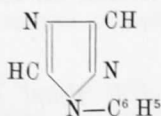
in teoria, conduce a tre *pirrodiazoline* oppure ad una *pirrodiazolidina*



tutte ipotetiche, delle quali non si conoscono neppure i derivati, soltanto si possono considerare come biidro-pirrodiazoli i pirrodiazoloni, e come te-

traidro gli urazoli, quando si attribuisce loro la tautomera forma carbonilica in luogo di quella ossidrilica.

Uno di noi fece alcune ricerche sulla riduzione dei pirrodiazoloni: così distillando con polvere di zinco il fenil(1)metil(3)pirrodiazolone(5) ottenne anche una sostanza (1) che dava la reazione di Knorr delle pirrazoline (2) come se fosse la corrispondente pirrodiazolina, però essendo in piccola quantità non riuscì ad isolarla; idrogenando il fenil(1)metil(2)pirrodiazolone(5) con sodio ed alcool ottenne i prodotti di spezzamento della molecola, cioè *anilina e metilammina* (3); e con il pentasolfuro di fosforo passò dai pirrodiazoloni ai pirrodiazoli (4). Ora noi abbiamo ripreso lo studio dell'idrogenazione dei pirrodiazoli, e comunichiamo i risultati ottenuti dall'azione del sodio ed alcool etilico sul fenil(1)pirrodiazolo(2.4)



Gr. 20 del detto pirrodiazolo sciolto in un litro di alcool assoluto fu fatto reagire con 50 gr. di sodio, in apparecchio a ricadere comunicante con un tubo raffreddato con acqua e neve, e con due apparecchi ad assorbimento contenenti ac. cloridrico diluito. La reazione, incominciata a temperatura ordinaria, proseguì con quella di ebollizione dell'alcool pel calore sviluppatosi. Per evaporazione a b. m. delle acque acide contenute negli apparecchi di assorbimento si ottenne un cloridrato, cristallino, incolore, volatile completamente senza annerire, che dava con potassa e cloroformio intensissima la reazione di W. Hofmann delle ammine primarie; ed analizzato, allo stato di cloroplatinato, risultò un miscuglio di cloridrati di metilammina e di ammoniaca (5)

(1) A. Andreocci, Istituto chimico della R. Università di Roma. *Ricerche eseguite nell'anno scolastico 1890-91*, p. 418.

(2) Liebig's Annalen CCXXXVIII, p. 148; Berl. Berich. XXVI, p. 100.

(3) Loco citato, pag. 438.

(4) L'Andreocci generalizzò l'azione riducente del pentasolfuro di fosforo estendendola ai pirrazoloni(5) di Knorr (Rend. R. Acc. dei Lincei. Seduta 5 aprile 1891, vol. VII, p. 269); più tardi fu applicata da L. Knorr e P. Dunden (Berl. Berich. XXV, 766; XXVI, 103) per trasformare un pirrazolidone nel corrispondente pirrazolo; da O. Widman (Berl. Berich. XXVI, 2615), da By George Young (Journ. Chem. Society, LXVII-LXVIII, p. 1063) per trasformare i pirrodiazoloni(3) in pirrodiazoli; e da G. Pellizzari per convertire l'urazolo in pirrodiazolo (Gazz. chim. ital. 1894, vol. I, pag. 508).

(5) Gr. 0,4112 di cloroplatinato danno gr. 0,1743 di platino.

Calcolato per		trovato
H ² Pt Cl ⁶ (NH ² .CH ³) ²	H ² Pt Cl ⁶ (NH ³) ²	
Pt 41,29	43,91	42,39

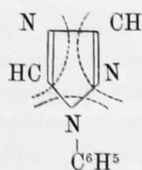
Nel tubo raffreddato con neve, si trovò un po' di alcool che teneva sciolte le suddette basi, ma non si potè riscontrare nemmeno una traccia di benzolo. La soluzione alcoolica fu concentrata per distillazione, e ridistillata, dopo aver aggiunto 400 c. m. c. di acqua, per iscacciare le basi volatili e la più gran parte dell'alcool.

I distillati riuniti, saturati con acido cloridrico e portati a secco a b. m. lasciano un residuo leggermente colorato, il quale sottoposto alla cristallizzazione frazionata, in un miscuglio di alcool ed acqua, fornì due prime frazioni che davano debolissima la reazione di Hofmann, ed all'analisi valori molto vicini a quelli calcolati per il cloruro di ammonio ⁽¹⁾. Le altre frazioni erano un miscuglio di cloridrati di ammoniaca, di metilammina e di anilina.

Ricerchammo, con risultati negativi, pure la dimetilammina.

Il liquido bruno, rimasto nel pallone ove si fece l'idrogenazione, svaporato a b. m. si divise in due strati; uno acquoso, giallognolo, che acidificato restò limpido svolgendo un leggero odore di acido cianidrico; l'altro oleoso, bruno, che estratto con etere si separò immediatamente da un composto sodico nero e catramoso, e poi distillato frazionatamente, risultò costituito da un miscuglio di anilina, di fenil (1) pirrodiazolo inalterato e di una sostanza, che dà intensissima la reazione colorata delle pirrazoline. Separammo l'anilina coll'acido acetico glaciale, trasformandola così in acetalinide ed approfittando poi della sua solubilità nell'acqua bollente. Cercammo di purificare la creduta pirrodiazolina, rinvenuta nelle ultime frazioni e nel residuo della distillazione, ma ancora non siamo riusciti ad averla sufficientemente pura per essere analizzata.

Da queste ricerche preliminari sulla idrogenazione del fenil(1)pirrodiazolo(2.4) con alcool e sodio, possiamo concludere che l'anello si spezza nel modo indicato dal seguente schema:



probabilmente per due reazioni diverse.

(1) I Frazione . . .	gr. 0,0781 danno di Ag Cl gr. 0,2082		
II " . . .	" 0,1302 " " 0,3456		
	calcolato per NH ⁺ Cl	trovato	
		I	II
Cl	66,27	65,94	65,64

1^a Per idrogenazione completa, ed allora si scinde in due molecole di metilammina ed una d'anilina.

2^a Per idrogenazione parziale ed azione dell'alcoolato sodico, in due molecole di cianuro sodico od i suoi prodotti di successiva trasformazione, ed in una molecola d'anilina. Siccome la quantità di ammoniaca, molto superiore a quella della metilammina, non si può attribuire che in piccola parte alla produzione delle materie catramose, si deve ritenere che la seconda reazione sia la predominante, anche per il fatto, che mentre negli apparecchi di assorbimento si arrestano quasi parti uguali di ammoniaca e metilammina, nelle basi trascinate dal vapor d'alcool e poi d'acqua sono invece costituite essenzialmente di ammoniaca con piccole quantità di metilammina, come se l'ammoniaca si fosse generata per una reazione secondaria succeduta a quella idrogenante del sodio.

La sostanza, che abbiamo qualche ragione per ritenerla una fenilpirrodiazolina, bolle ad una temperatura più alta del fenilpirrodiazolo, il che sarebbe in armonia con le pirrazoline, che generalmente hanno un punto d'ebollizione superiore ai corrispondenti pirrazoli.

Uno di noi (Andreocci) intende riservarsi lo studio dell'idrogenazione nella classe del pirrodiazolo(2.4) con vari riducenti, nell'intento d'isolare e studiare qualche rappresentante delle serie azoliniche, e di avere un certo numero di fatti onde confrontare il comportamento dell'anello pirrodiazolico con quello del pirrazolo, che fu pregevolmente illustrato dal prof. Balbiano nella sua Memoria: *Sulle relazioni fra pirrazolo, pirrolo e piridina*, pubblicata negli Atti della R. Accademia dei Lincei.

Chimica agraria. — *Sulla denitrificazione* ⁽¹⁾. Nota di G. AMPOLA ed E. GARINO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

La profonda ossidazione dei composti organici e minerali azotati che si trovano nel suolo, è stata da parecchi anni argomento di studio indefesso di chimici e batteriologi. Si era tentato di spiegare questo fenomeno, detto nitrificazione, per mezzo di processi chimici semplici, ma per ottenere in tale modo la trasformazione dei composti azotati in acido nitrico, occorrono o temperature elevate, o reazioni energiche, che certamente non intervengono nei fenomeni di ossidazione che si compiono nel terreno.

Dopo che Pasteur ebbe dimostrato quanta parte prendono i microrganismi nella trasformazione della materia, parecchi autori riuscirono a dare le prove sperimentali che la nitrificazione si compie pure per l'azione di germi micro-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università. Laboratorio Batteriologico della Divisione di Sanità.