

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

d'altra parte, essendo  $c^2 = 1$ , si ricava  $c|Dc = 0$ . Ora l'identità

$$(c^2)(Dc)^2 = [c \cdot Dc]^2 + [c|Dc]^2$$

tenendo conto dell'annullarsi dei due termini del secondo membro, dà  $(Dc)^2 = 0$ , onde  $c = \text{costante}$ .

Si ha così una condizione sotto cui si può invertire la proposizione sui Wronskiani. Sarebbe interessante trovarne delle altre, a causa dell'importanza di questi determinanti in Analisi.

**Geodesia.** — *Sulla teoria delle proiezioni quantitative.* Nota di V. REINA, presentata dal Socio V. CERRUTI.

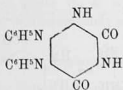
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Azione dell'idrazodicarbonamide sul solfato di idrazina.* Nota di A. PURGORRI<sup>(1)</sup>, presentata dal Socio CANNIZZARO<sup>(2)</sup>.

È noto come Pinner<sup>(3)</sup> dapprima per azione della fenilidrazina sull'urea, ottenesse una sostanza triazotata, che chiamò fenilurazolo e che appartiene, come lo mostrò in seguito il prof. Pellizzari nei suoi bei lavori sull'urazolo, alla serie del triazolo.

Lo stesso fenilurazolo fu ottenuto poi da Skinner e Ruhemann<sup>(4)</sup> per azione del biureto sulla fenilidrazina; e Pinner<sup>(5)</sup> che ottenne anche l'orto ed il paratolilurazolo, nella stessa Memoria a pag. 1225 dice, che per il riscaldamento della fenilsemicarbazide a 160° si ha sviluppo di ammoniacca ed una sostanza a cui spetta la composizione di  $C^7H^6N^2O$ .

Ritornando sullo stesso argomento<sup>(6)</sup>, alla sostanza  $C^7H^6N^2O$  assegna una formola doppia dandole la seguente costituzione



e chiamandola difenilurazina.

(1) Presentata nella seduta del 5 giugno 1897.

(2) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Pavia.

(3) Ber. 20, 2358.

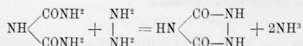
(4) " " 3372.

(5) " " 21, 1219.

(6) Ber. 21, 2329.

Il Pellizzari poi<sup>(1)</sup> facendo agire l'urea sui sali d'idrazina ottenne come composto intermedio l'idrazodicarbonamide, che per ulteriore riscaldamento perdendo una molecola di ammoniaca formò l'urazolo.

Analogamente a Skinner e Ruhemann che, per azione del biureto sulla fenilidrazina ottennero il fenilurazolo, il Pellizzari ottenne ancora l'urazolo facendo agire il biureto sul solfato d'idrazina. La reazione è rappresentata dalla seguente equazione:

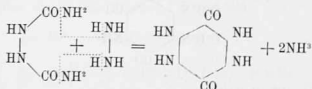


Se noi ora confrontiamo la formola del biureto con quella dell'idrazodicarbonamide, vi possiamo agevolmente scorgere una certa analogia o relazione



Infatti nell'idrazodicarbonamide i gruppi  $-\text{CONH}^2$  sono uniti a due gruppi imidici e questa differisce appunto dal biureto per contenere un  $=\text{NH}$  in più. E poichè nell'azione del biureto sull'idrazina sono i gruppi ammidici che reagiscono perdendo i due  $-\text{NH}^2$  sotto forma di ammoniaca a spese di due atomi d'idrogeno dell'idrazina, si poteva ritenere con qualche fondamento, che l'idrazodicarbonamide dovesse forse reagire con l'idrazina analogamente al biureto; appunto perchè i due gruppi  $-\text{CONH}^2$  si trovano collegati, nell'idrazodicarbonamide in condizioni molto simili a quelle in cui si trovano nel biureto.

Qualora la reazione avvenisse nel senso indicato, si dovrebbe ottenere un composto analogo all'urazolo, contenente un  $=\text{NH}$  in più e costituito da una catena esagonale a 4 atomi di azoto e due di carbonio come meglio lo dimostra il seguente schema:



Se l'idrazodicarbonamide reagisse come nell'equazione suesposta, si avrebbe una sostanza appartenente evidentemente alla serie dei composti tetrazinici, e soprattutto presenterebbe delle relazioni con la difenilurazina di Pinner sopra menzionata.

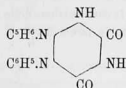
(1) Gazz. chim. ital., vol. 24 I, pag. 499.

Le esperienze eseguite hanno confermato le mie previsioni e la nuova sostanza si dovrà riguardare come un derivato dell' $\alpha$  tetrazina cui spetterebbe la seguente costituzione:



Questa tetrazina non è ancora conosciuta, ma di essa esistono alcuni derivati, come quelli ottenuti da Ruhemann (1) per azione del cloroformio sull'idrazine aromatiche. Fra questi il più importante è quello preparato dalla fenilidrazina identica alla n difeniltetrazolina avuta da Pellizzari (2) per il riscaldamento della formilfenilidrazina. Oltre a questi sono da menzionarsi la difenildiidotetrazina e la difeniltetrazina ottenuti da Pinner (3) per azione dell'idrazina sugli imido eteri.

Al mio composto conformemente al nome di difenilurazina dato da Pinner al composto



si potrà dare il nome di paraurazina, ma forse meglio sarebbe chiamarla paradichetoessidrotetrazina.

Pubblico i risultati delle mie prime esperienze a fine di prender data, riserbandomi di continuare in queste ricerche, sia preparando dei derivati di questa sostanza e cercare per questa via di arrivare all' $\alpha$  tetrazina, sia estendendo la reazione dell'idrazodicarbonamide alle idrazine aromatiche.

#### Ricerche sperimentali.

Il solfato d'idrazina finamente polverizzato fu mescolato con l'idrazodicarbonamide (4) impiegando pesi proporzionali ad una molecola dell'una e dell'altra sostanza.

(1) Bull. 3, tom. II, pag. 679.

(2) Gazz. chim. ital., tom. 26, vol. II, pag. 430.

(3) Ber. 27, pag. 987.

(4) L'idrazodicarbonamide fu preparato con il metodo proposto dal Pellizzari, ossia riscaldamento a 120° di un miscuglio di urea e solfato d'idrazina: metodo sotto tutti i rapporti migliore di quello fondato sull'azione del cianato di potassio sul solfato d'idrazina.

Il miscuglio posto in una bevuta fu riscaldato a bagno d'olio ad una temperatura fra 210°-215°.

A questa temperatura il miscuglio si rammollisce e forma una massa semisolida, che si rigonfia, ma non si fonde completamente.

Si sviluppa una notevole quantità di ammoniaca ed idrogeno solforato.

Si rimuove la massa con una bacchetta e quando, dopo circa 20 o 30 minuti, lo sviluppo di gas è meno copioso e la massa più non si rigonfia ed è meno pastosa, si cessa dal riscaldare.

Si lascia raffreddare e si riprende il prodotto, che è divenuto solido e duro con acqua calda riscaldando a bagno maria.

La soluzione raffreddata è leggermente torbida; viene perciò filtrata e ridotta a bagno maria a piccolo volume.

Si ottiene così per raffreddamento una massa bianca cristallizzata, che raccolta e asciugata viene nuovamente cristallizzata.

Con un paio di cristallizzazioni si ottiene un prodotto sufficientemente puro.

I cristalli polverizzati ed asciugati si fondono fra 266°-267° con sviluppo di bollicine gassose: essi presentano i seguenti caratteri.

Sono piccoli cristalli, brillantissimi, incolori, appartenenti al sistema monoclino, frequentemente riuniti fra loro in associazione parallela.

Presentano costantemente la combinazione delle forme  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  e sono sempre tabulari secondo le faccie di  $\{001\}$  e qualche volta allungati secondo  $[010]$ .

Al goniometro si ebbe:

$$(100) : (001) = 87^{\circ} 55'$$

$$\{100\} : (110) = 49^{\circ} 12'$$

$$(001) : (110) = 88^{\circ} 37'$$

e quindi dai due primi angoli:

$$a : b : c = 1,159 : 1 : 2$$

$$\beta = 87^{\circ} 55'$$

Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria. La sostanza è discretamente solubile in acqua fredda, assai nella calda, pochissimo solubile in alcool ordinario freddo, mediocrementemente nel caldo: però nell'alcool assoluto anche bollente se ne disciolgono minime quantità.

È insolubile in etere, pochissimo solubile in acido acetico bollente.

Le analisi compiute dettero i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1741 di sostanza dettero gr. 0,1313 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,056 di H<sup>2</sup>O.

II. Gr. 0,229 di sostanza fornirono gr. 0,172 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,075 di H<sup>2</sup>O.

III. Gr. 0,1276 svilupparono cc. 53,4 di azoto (raccolto in potassa al 40%) alla temp. di 14° ed alla Pressione di mm. 746,3 da cui V a 0° e 760 cc. 49,30.

IV. Gr. 0,1181 fornirono cc. 49,5 di azoto (raccolto come sopra) alla temp. di 15°,5 ed alla pressione di 753 mm. da cui V a 0° e 760 mm. 45,78.

Per cui riassumendo i calcoli fatti si ha sopra 100 parti di sostanza:

Trovato		Calcolato per C <sup>8</sup> O <sup>8</sup> N <sup>4</sup> H <sup>4</sup>
I	II	
C 20,55	20,48	20,68
H 3,56	3,63	3,44
N 48,34	48,49	48,27

Allo scopo di determinare la grandezza molecolare della sostanza si fece il seguente saggio per mezzo dell'apparecchio a ebollizione del Beckmann impiegando come solvente l'acqua, e si ebbero risultati concordanti con la formola suddetta.

Sostanza gr. 0,1935

Solvente " 20,684

Innalzamento termometrico 0°,04, calcolando con la nota formola si ha:

Trovato	Calcolato
P. M. 121	116

Causa le piccole quantità di sostanza di cui disponevo, non ho potuto fare ulteriori saggi.

La paraurazina presenta delle reazioni analoghe a quelle dell'urazolo: infatti sciolta in acido solforico concentrato per aggiunta di acido nitrico dà una colorazione rosso violacea; con acido nitrico concentratissimo, senza previa soluzione in acido solforico, una forte effervescenza ed una fugace colorazione rosso viola. Anche con il cloruro ferrico, una soluzione concentrata di paraurazina, dà una colorazione rossa; però, si distingue dall'urazolo perchè con bieromato di potassio ed acido solforico, con l'acqua di bromo, e con l'ipoclarito di calcio non fornisce nessuna colorazione, ma bensì un notevole sviluppo di bollicine gassose.

Arossa debolmente la carta di tornasole e decompone a caldo i carbonati; si comporta perciò come un acido.

Riduce a freddo la soluzione ammoniacale di nitrato di argento, ma è senza azione sul reattivo cupropotassico anche a caldo. Con la soluzione di nitrato di argento da un precipitato bianco.

*Sale di Argento C<sup>8</sup> O<sup>8</sup> N<sup>4</sup> H<sup>4</sup> Ag*

È stato ottenuto trattando una soluzione di paraurazina con nitrato di argento. Il precipitato fu raccolto su filtro, lavato con acqua ed essiccato sotto la campana ad acido solforico.

È una polvere bianca pochissimo solubile in acqua, solubile in ammoniaca.

Si determinò la quantità di argento combinato e si trovò che gr. 0,5256 di sostanza fornirono gr. 0,2553 di argento; per cui su 100 parti si ha:

Trovato	Calcolato per $C^{\circ} O^{\circ} N^{\circ} H^{\circ} Ag$
Ag 48,57	48,43

La paraurazina si discioglie abbastanza bene nell'ammoniaca; ma il sale di ammonio non fu potuto analizzare perchè diseccandosi perde ammoniaca.

La soluzione però assolutamente priva di ammoniaca libera, trattata con diversi sali metallici dette dei precipitati che avevano i caratteri seguenti:

Con solfato di rame precipitato verde giallastro.

Con solfato di zinco e cadmio un precipitato bianco.

Con cloruro mercurico un precipitato bianco; con il nitrato mercurioso un precipitato bianco che imbrunisce dopo qualche tempo.

Con il solfato di cobalto un precipitato roseo; con il solfato di nickel un precipitato bianco verdastro.

Con acetato di piombo un precipitato bianco; con il nitrato di uranio un precipitato giallo e con il solfato di manganese un precipitato bianco che si forma dopo qualche tempo.

Dall'analisi del sale di argento appare che la paraurazina si comporta come un acido monobasico, ma per concludere sulla sua basicità sarà necessario preparare altri sali.

Sulla paraurazina e sull'azione dell'idrozodicarbonamide sulle idrazine aromatiche ho in corso altre ricerche che mi riservo di continuare a comunicare in seguito.

*Chimica fisica. — Sopra la conducibilità termica dei vapori rossi.* Nota di G. MAGNANINI e G. MALAGNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

*Chimica. — Sull'azione dell'acido nitroso sopra la canforosima.* Nota del dott. ANGELO ANGELI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

*Chimica. — Sul comportamento crioscopico dell'ortonitrofenol.* Nota di G. AMPOLA e C. RIMATORI, presentata dal Socio PATERNÒ.

*Chimica. — Sopra alcuni derivati del guaicol.* Nota di STEFANO DI BOSCAGNANOLE, presentata dal Socio PATERNÒ.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.