

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVII.

1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

in grande abbondanza, subordinatamente vi è il feldspato, rappresentato anche dal plagioclasio con geminazione polisintetica. Non manca la mica oscura, ma predomina la muscovite. Sono scarsissimamente rappresentati gli altri minerali. Somiglia macroscopic. perfettamente alle arenarie grossolane eoceniche. Rari. *Eocene*.

25. *Arenaria giallastra*, a grana sottile, ad abbondante cemento calcareo. Frequentissime, al microsc., le sezioni di foraminifere indecifrabili. Anche questo ciottolo presenta piccoli fori indubbiamente prodotti da molluschi marini terebranti. Somiglia alle simili rocce dell' Eocene e del Miocene. Rari. Probabilmente *Eocene*.

26. *Arenaria grigia*, a grana più minuta della precedente; del resto nulla di notevole. Non rari. *Epoca?*

27. *Arenaria oscura*, compatta, a grana sottilissima, con poco cemento nel quale non manca il calcare che fa effervescenza all'acido cloridrico. La punta d'acciaio appena vi lascia una traccia. Al microsc. si osservano infiniti granuli di quarzo e poco cemento, in modo che la roccia potrebbe anche chiamarsi quarzite; ma la natura clastica è evidente. Somiglia a rocce analoghe paleozoiche e più alle eoceniche della Toscana. Raro nel fosso del Crocifisso (Torgiano). *Eocene?*

28. *Conglomerato*. Un ciottolo di conglomerato ad elementi cristallini con cemento spatico. Si scorgono frammenti di rocce cristalline, di cristalli di feldspato, di quarzo ecc. Rarissimo. *Epoca?*

In un'altra prossima Nota procurerò di indagare, per quanto è possibile, il luogo di origine dei *ciottoli esotici* che ho cercato di descrivere.

**Geologia.** — *Sull'esistenza dello zancleano nell'Alta Valle Tiberina*. Nota del prof. A. SILVESTRI, presentata dal Socio TARAMELLI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sul comportamento dell'acetilene con alcuni ossidanti* <sup>(1)</sup>. Nota di A. BASCHIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'azione degli ossidanti sopra i composti contenenti il triplo legame non è ben nota in tutti i particolari. Io, per incarico ricevuto dal prof. Ciamician, ho studiato l'ossidazione dell'acetilene con diversi reagenti.

Ho tentata l'azione del permanganato potassico, dell'acido cromico e dell'acido nitrico sopra l'acetilene; e mentre le due prime mi hanno fornito

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

risultati conformi in gran parte a quelli già ottenuti dal Berthelot<sup>(1)</sup>, col- l'unica differenza che non potei riscontrare l'acido acetico, più volte isolato dal predetto autore; l'acido nitrico invece mi ha dato risultati, i quali, al- meno per quanto a me consta, non erano ancora stati ottenuti.

Infatti, ossidando l'acetilene in opportune condizioni con acido nitrico della densità 1,52, ho ottenuto parecchi prodotti, di cui alcuni sono di na- tura acida, altri di carattere neutro.

Tra i primi ho potuto isolare ed identificare il nitroformio ( $C(NO_2)_3H$ ) che analizzai allo stato di sale potassico ed ammonico, constatando per cia- scuno di essi le caratteristiche indicate da Schischkoff<sup>(2)</sup>, da v. Meyer<sup>(3)</sup> e più recentemente da Hantzsch<sup>(4)</sup>.

Il *nitroformio* costituisce la parte più importante delle sostanze acide formatesi nell'ossidazione, quando si prescinda dall'anidride carbonica che si svolge sempre in copia nella reazione.

Gli altri acidi che accompagnano il nitroformio sembrano essere di na- tura molto più complessa; sono solidi e una parte notevole di essi cristal- lizza dal benzolo in aghi giallo-chiari, fondenti a 145°-150°; sembra tuttavia che una frazione della miscela subisca per l'ebollizione col benzolo una de- composizione parziale con sviluppo di acido cianidrico.

Dai *prodotti neutri* ho potuto isolare principalmente due sostanze: l'una, che si forma in scarsa quantità, è liquida, si può distillare nel vuoto, a 15 mm. di pressione bolle a 92°, e si presenta come un olio giallo chiaro di odore aromatico, insolubile nell'acqua di cui è più pesante.

L'altra, solida, è solubile nella maggior parte dei solventi comuni: etere, alcool, acqua, benzolo, etere di petrolio, e da tutti questi si può fare cri- stallizzare. Si separa da tutti sotto forma di aghi bianco-giallastri che comin- ciano a rammollire a 116°, fondendo a 120°. È assai stabile, e scaldata su lamina di platino deflagra debolmente, lasciando abbondante residuo di car- bone; se si opera in un tubetto, si avverte nettamente l'odore di acido prus- sico. L'analisi di questa sostanza ha condotto alla formola  $C_6H_4N_4O_3$ .

Nulla si può dire per ora sulla costituzione di questo corpo; però non sembra cosa azzardata il supporre che esista qualche relazione di struttura tra esso e l'eulite  $C_6H_6N_4O_7$ , che si ha per azione dell'acido nitrico sul- l'acido itaconico<sup>(5)</sup>. È per altro probabile che la materia in questione con- tenga qualche gruppo CN, perchè bollita colla potassa alcoolica svolge am- moniac.

(1) Berthelot, Comptes rendus, LXIV, pag. 35; Ann. Supp. 5, pag. 95, e **150** pag. 374,  
" Bulletin Société chimique 1870, febbraio, pag. 193 e maggio, pag. 113;  
Berichte 1870, pag. 142.

(2) Schischkoff, Annalen **101**, pag. 213; **103**, pag. 364.

(3) V. Meyer, Ann. **180**, pag. 172.

(4) Hantzsch, Berichte XXXII, pag. 628.

(5) Beilstein, Handb. d. Org. Ch., Bd. IV, pag. 716.

Da quanto ho osservato risulta nuovamente dimostrata la tendenza che ha l'acetilene di dare prodotti condensati con reagenti vari, tendenza già nota in passato e che riceve conferma anche nel recentissimo lavoro del Band (1), il quale per azione del cloruro di alluminio sull'acetilene, ottenne composti contenenti molti atomi di carbonio.

Mi riservo di pubblicare altrove e per esteso i metodi seguiti nelle mie esperienze.

**Chimica.** — *Sul comportamento dei nitroderivati sciolti in acido formico.* Nota 2<sup>a</sup> di G. BRUNI e P. BERTI (2), presentata dal Socio G. CIAMICIAN

In questa nota riferiamo il seguito delle esperienze da noi eseguite sulla dissociazione dei nitroderivati aromatici sciolti in acido formico.

Nella Nota precedente (3) avevamo indicato come il punto più importante da risolversi per studiare la causa di questa dissociazione fosse il seguente: se la presenza di un atomo di idrogeno mobile nella molecola sia necessaria alla dissociazione del composto.

A tale scopo ci siamo proposti di studiare il comportamento delle soluzioni del trinitromesitilene  $C_6(CH_3)_3(NO_2)_3$ , nel quale non esiste più alcun atomo di idrogeno mobile confrontandolo con quello degli altri nitroderivati e segnatamente di alcuni i quali avessero ancora un atomo di idrogeno. Come corpi che presentassero tali condizioni scegliemmo il dinitromesitilene  $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$ , ed il trinitro-p-xilolo  $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_3$ .

Il trinitro-p-xilolo si dimostrò infatti assai fortemente dissociato.

Pei composti nitrici del mesitilene non ci fu però possibile risolvere la questione mediante determinazioni crioscopiche, poichè a bassa temperatura essi sono quasi affatto insolubili in acido formico, mentre lo sono discretamente a caldo. Dovemmo quindi ricorrere a determinazioni ebullioscopiche. Qui però ci fu necessario un lavoro preliminare, non essendo nota la costante molecolare d'innalzamento dell'acido formico.

Dovemmo determinare approssimativamente questa grandezza sciogliendovi sostanze presumibilmente normali come l'acido benzoico e il  $\beta$ -naftolo, e trovammo il valore  $K = 34$ .

Per quanto la cosa si potesse già *a priori* presumere certa, si volle poi verificare con nitroderivati già studiati per via crioscopica, se essi si

(1) Band. Chemiker Zeitung, pag. 628, maggio 1900.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Bologna.

(3) Rendiconti di questa Accademia, 1900, 1° semestre, pag. 273.