

RICERCHE SUI PRODOTTI DI SOSTITUZIONE DELL'AMMONIACA;
PER UGO SCHIFF.

I.

*Sopra i derivati metalliferi dell'ammoniaca, dell'anilina
e della chinolina.*

Secondo lo stato attuale della scienza dobbiamo nei composti azotati ammettere l'azoto sotto forma di cianogeno ovvero in combinazione ossigenata o ammoniacale. Quest'ultimi composti oltre i sali di ammonio comprendono pure le combinazioni che ordinariamente si chiamano amidi. La classe delle amidi non solo ha un grande interesse per la chimica teorica, ma anco per la chimica applicata. Gli alcaloidi vegetali, le materie albuminoidi e salvo poche eccezioni le sostanze azotate che fanno parte del corpo animale e vegetale rientrano nella classe delle amidi. Le ricerche teoriche sui derivati dell'ammoniaca ci insegneranno a produrre artificialmente gli alcaloidi della china, dell'oppio ec. e ci forniranno la chiave per l'intendimento dei processi chimici, che nell'organismo animale si compiono.

Sono venti anni che A. W. Hofmann di nuovo richiamò l'attenzione dei chimici sui derivati dell'ammoniaca; in questo frattempo molte serie di ricerche sono state eseguite da diversi chimici su quello argomento importante e tali ricerche ora ci permettono di considerare quei corpi sotto un punto di vista più generale.

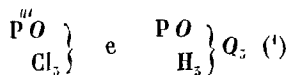
Non è sconosciuto che differenti ipotesi sono state adoperate per classificare e formulare le amidi. Abbiamo negli *Annali di Liebig* vol. CXXIII. pag. 10. dato un esame critico di questi sistemi e crediamo avere mostrato che soltanto quella ipotesi, che nelle amidi vede dell' ammoniaca in cui l'idrogeno o tutto o in parte è sostituito dai radicali, corrisponde allo stato attuale della scienza e che soltanto quella ipotesi ci permette di raccogliere le nostre cognizioni delle amidi sotto una teoria generale.

Prima nella chimica organica si ottennero basi in cui secondo la determinazione della densità dei vapori o per l'indivisibilità della formula più di un equivalente di azoto dovette ammettersi; tali basi perciò si derivarono da più di un equivalente di ammoniaca e si chiamarono amidi politipiche. Abbiamo dimostrato nella memoria testè mentovata che la derivazione da ammoniache politipiche possa pure applicarsi alle amidi della chimica minerale e offra un mezzo utile per ordinarle. In ciò che segue, ove intendiamo dare alcuni cenni sopra le nostre ricerche relative alle amidi tanto minerali quanto organiche, deriveremo dunque le amidi secondo il bisogno da una o da parecchie molecole di ammoniaca e ammetteremo che l'idrogeno possa sostituirvisi da radicali semplici o composti, inorganici o organici, monotipici o politipici.

II.

Fosfamidi e acido fosfamico.

Nell' ossicloruro di fosforo $POCl_3$ e nell'acido fosforico PH_3O_4 formulandoli tipicamente

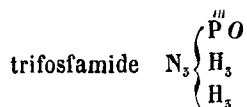


si ammette un radicale tritipico fosforile ${}''PO$. Abbiamo ottenuti alcuni derivati azotati di questo radicale per l'azione

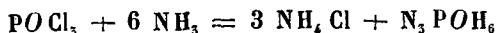
(1) H = 1 C = 12 S = 32 O = 16.

dell'ammoniaca secca sull'ossicloruro e sull'anidride fosforica.

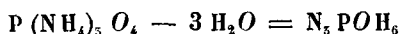
L'ossicloruro di fosforo si riscalda coll'ammoniaca e si converte poco a poco in una sostanza bianca dalla quale l'acqua estrae una grande quantità di cloruro ammonico. Il residuo, una polvere bianca che non contiene più cloro, è la



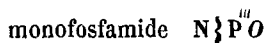
formata secondo l'equazione:



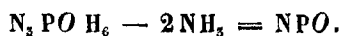
e corrispondendo al fosfato triammonico meno tre molecole di acqua.



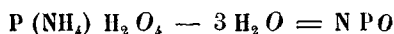
La combinazione non subisce nessun cambiamento per l'azione dell'acqua calda, della soluzione di potassa e degli acidi allungati; gli acidi nitrico e idroclorico concentrati non la decompongono, più facilmente l'acqua regia e l'acido solforico concentrato. Le soluzioni contengono acido fosforico e sali di ammoniaca. La fusione colla potassa caustica cagiona uno sviluppo forte di ammoniaca; la massa fusa contiene soltanto del fosfato potassico. Se la trifosfamide si riscalda in vaso chiuso, pure si sviluppa dell'ammoniaca e si ottiene una sostanza bianca o grigia, che si scompone ancora più difficilmente della trifosfamide e che per la fusione colla potassa, fa nascere ammoniaca e fosfato potassico. Questa sostanza è la



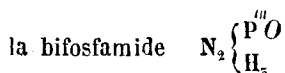
che si forma secondo l'equazione



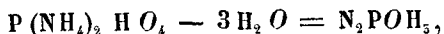
e che corrisponde al fosfato monammonico meno tre molecole di acqua:



La combinazione intermedia tra la mono- e la tri-fosfamide, cioè

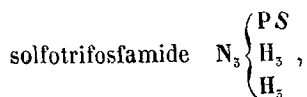


che corrisponde al fosfato biammonico

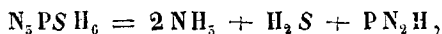


si trova secondo Gerhardt tra i prodotti dell'azione dell'ammoniaca sul pentacloruro di fosforo. Ad alta temperatura la bifosfamide perde un equivalente di ammoniaca e si converte in monofosfamide. Non sono riuscito ad ottenere la bifosfamide con il riscaldamento della trifosfamide.

Anche il solfocloruro di fosforo PSCl_3 si combina con sei equivalenti di ammoniaca. La sostanza bianca, che è una mescolanza di cloruro ammonico colla



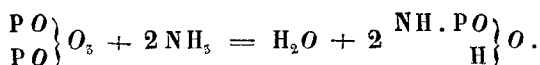
viene decomposta per mezzo dell'acqua, di maniera che quell'amide non può ottenersi allo stato puro. A una temperatura alta la combinazione si scompone secondo l'equazione:



L'anilina e la naftilamina pure agiscono sull'ossicloruro e sul solfocloruro di fosforo. Tratteremo più tardi dei composti che vi si formano.

L'anidride fosforica, trattata coll'ammoniaca secca, si ri-

scalda molto e si trasforma in una massa fusa, colorata in rosso, se l'anidride conteneva del fosforo. Il prodotto di questa reazione consiste nell'acido fosfamico, mescolato con fosfamato ammonico :



Quest'acido può essere considerato come idrato ammonico $\begin{array}{c} \text{NH}_4 \\ \text{H} \end{array} \bigg\} \text{O}$ in cui tre equivalenti di idrogeno sono sostituiti dal radicale tritipico PO . L'acido libero, preparato dal sale calcico per mezzo dell'acido solforico, è una massa deliquescente, che non cristallizza e che si discioglie facilmente nell'acqua e nell'alcole. Il fosfamato ammonico cristallizza, la sua soluzione si converte poco a poco in fosfato. Gli altri sali si ottengono dal sale ammonico per la doppia decomposizione.

I sali alcalini sono solubili; lo stesso avviene di una serie interessante di sali, in cui l'idrogeno basico è sostituito da un ammonio metallifero. Roventati da soli o fusi colla potassa i sali sviluppano dell'ammoniaca e lasciano un fosfato. I sali di calce e di barite hanno la composizione NHCaPO_2 e NHBaPO_2 . Il sale di ferro $\text{NHFePO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ è insolubile nell'acido solforico diluito. L'ammoniaca discioglie il sale e la soluzione rossa lascia all'evaporazione un sale ferroammonico $\text{NH}(\text{NH}_3\text{Fe})\text{PO}_2$. — Questo sale dà una soluzione acquosa neutra, che precipita colla potassa soltanto alla temperatura dell'ebollizione: il prussiato giallo non vi dà precipitato. — Anco i sali di cobalto di nichelio formano tali composti metallammonici. Il fosfamato ammonico dà

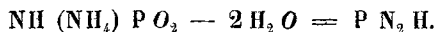
coi sali di cobalto un precipitato rosastro

»	nichelio	»	verdastro
»	rame	»	azzurro chiaro
»	cromo	»	verde sudicio
»	mercurio, di zinco, di argento di piombo		

e di manganese precipitati bianchi fioccosi e cristallini. Sol-

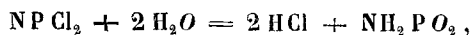
tanto i sali di piombo e di manganese sono insolubili nell'ammoniaca.

Il fosfamato ammonico riscaldato in una corrente di ammoniaca si gonfia e si trasforma in una massa fusa. L'acqua ne estrae dell'acido fosforico e lascia un residuo che sviluppa dell'ammoniaca colla potassa fusa. Quel residuo è identico col residuo del roventamento della solfotrifosfamida e colla sostanza che da Liebig e Wöhler e da Rose è stata descritta come nitrato di fosforo N_2P . Abbiamo avuta l'occasione di esaminare una preparazione proveniente dalle ricerche di Liebig e Wöhler e abbiamo trovato che quella sostanza contiene ancora dell'idrogeno. La sua formula è PN_2H . Essa si deriva dal fosfamato ammonico secondo l'equazione:



e sta all'acido fosfamico nella stessa relazione come p. e. l'acetonnitrile all'acido acetico.

L'acido deutofosfazotico che Gladstone (*Annali di Liebig* LXXVI. p. 74. e LXXVII. p. 314.) ha ottenuto per l'azione dell'ammoniaca sulla clorofosfame (1) ed al quale egli ascrive la formula improbabile $N_2P_5H_8O_{15}$ pare esser nient'altro che acido fosfamico, che si forma secondo l'equazione:

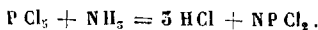


ovvero:



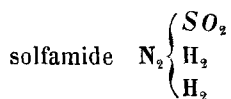
Secondo quest'ultima equazione da cento parti di clorofosfame dovrebbero ottenersi 175 parti di sali ammoniaci. In tre

(1) Gladstone ammette la formula $N_2P_3Cl_5$ per la clorofosfame, ottenuta per l'azione dell'ammoniaca sul pentacloruro di fosforo. Ma Laurent ha già fatto osservare, che questa sostanza si formi secondo la formula:

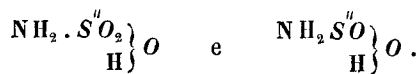


determinazioni Gladstone ne ottenne 177, 181 e 183 parti seccate nel bagno maria. È qui da notarsi che il fosfamato ammonico è un sale igroscopico.

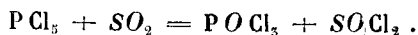
I cloruri e le anidridi che corrispondono ad altri acidi minerali si comportano nello stesso modo come l'ossicloruro e l'anidride dell'acido fosforico. Sappiamo che il cloruro di solforile SO_2Cl_2 di Regnault sottomesso all'azione dell'ammoniacca forma del cloruro ammonico e della



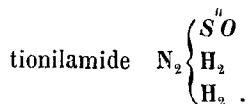
e che l'ammoniaca si unisce direttamente colle anidridi solforica e solforosa per formarne i risp. acidi amidati



Al radicale ditipico SO che può esser ammesso nei derivati solforosi, radicale che abbiamo chiamato « tionile » deve pure corrispondere un cloruro e un amide. Abbiamo ottenuto il cloruro di tionile coll'azione dell'acido solforoso sul pentacloruro di fosforo :



Il cloruro di tionile è un liquido limpido, che bolle senza scomposizione a 82° ; l'acqua lo scompone in acido solforoso e idroclorico; l'ammoniaca secca si riscalda col cloruro, e lo trasforma in cloruro ammonico e in



La reazione deve esser eseguita in un miscuglio refrigerante; altrimenti la reazione è così energica che una parte della sostanza si decompone.

III.

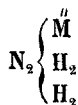
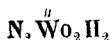
Derivati metalliferi dell'ammoniaca.

Ammesse le ammoniache politipiche e la possibilità che l'idrogeno possa sostituirvisi come da altri radicali, pure dallo stesso radicale ammonio (V. *Annali di Liebig* Vol. CXXIII. pag. 8.), la formulazione dei composti, che per l'azione dell'ammoniaca sugli ossidi e i sali metallici si formano, non offre più difficoltà grave.

Diamo nel seguente quadro uno schema di tali combinazioni. Designamo in generale il metallo da M e il radicale ammonio NH_4 da Am.

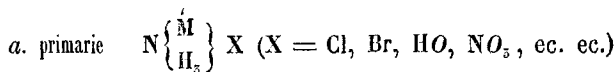
A. Metallamidi

Ammoniache in cui l'idrogeno è sostituito da metallo.

1. Metallamidi monotipiche (*monamidi*).a. *primarie*b. *secondarie*c. *terziarie**azoturi metallici*2. Metallamidi ditipiche (*diamidi*).a. *primarie*b. *secondarie*c. *terziarie*

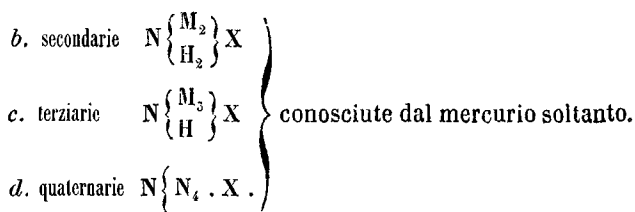
B. *Metallamine.*

Derivati di ammonio, in cui l'idrogeno è sostituito da metallo.

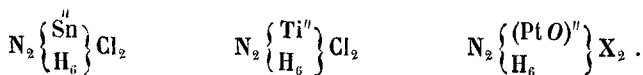
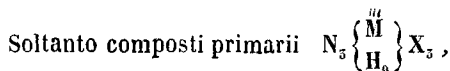
1. *Metallamine monotipiche (monamine).*

in quelle finora conosciute $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Fe}, (=28) \text{Cu}, \text{Ag}.$

$\text{Hg}, \text{Hg}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Ru}.$

2. *Metallamine ditipiche (diamine).*

Si conoscono soltanto le amine primarie:

3. *Metallamine tritipiche (triamine).*

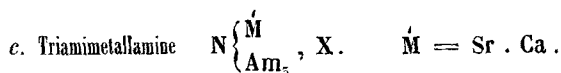
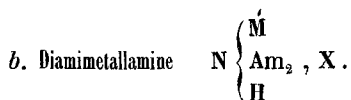
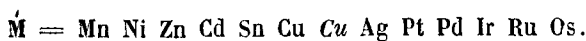
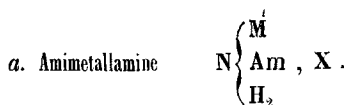
in cui



C. Amimetallamine.

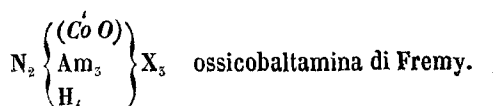
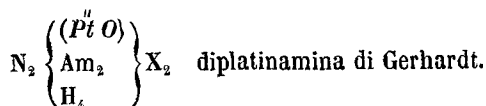
Metallamine, in cui si ammette una sostituzione d'idrogeno da ammonio.

1. Composti monotipici.

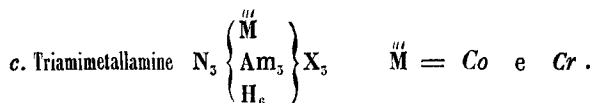
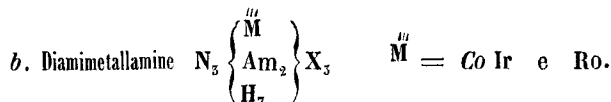
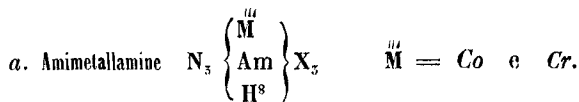


2. Composti ditipici.

Si conoscono soltanto:



5. Composti tritipici.



È da notarsi che i composti monotipici e ditipici si convertono in ditipici e tetratipici, se il metallo vi si introduce come *di* o tetra-tipico. Non abbiamo creduto che il raddoppiamento delle formule congiuntivi, sia necessario per il nostro scopo.

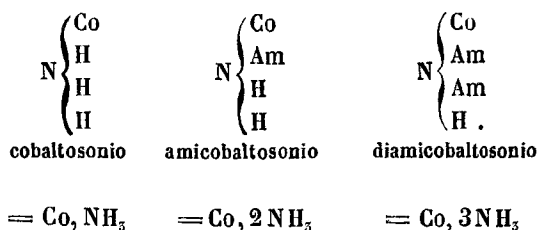
IV.

Basi ammoniacali del Cobalto.

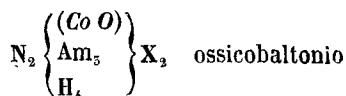
I derivati ammoniacali del platino e del cobalto incontestabilmente rientrano nei più interessanti composti ammoniacali della chimica minerale e perciò non è da meravigliarsi che molte ricerche sono state eseguite collo scopo di rannodare i fatti staccati. Nelle ricerche sulle basi del cobalto, che estesamente abbiamo esposte negli *Annali di Liebig* Vol. CXXIII. pag. 18. e ove abbiamo adoperate le teorie e ipotesi testè accennate, crediamo di aver trovate le relazioni tra le differenti cobaltamine. Diamo qui soltanto un riassunto dei risultati generali e dobbiamo premettere alcuni cenni sulla nomenclatura da noi adoperata. — È un fatto che i metalli, i quali entrano nelle loro combinazioni con funzioni differenti p. e. il rame che forma composti ramosi e ramici, possono formare dei derivati

ammoniacali in cui persiste la differenza della funzione. Per accennare tali relazioni abbiamo conservata la desinenza in *oso* e *ico*, e l'abbiamo unita a *onio*, preso da ammonio. In tal modo i composti ammoniacali che corrispondono all'ossido rameoso e ramico si chiamano cuprosonio, e cupriconio, dal cobalto, cobaltosonio e cobalticonio. Là sostituzione d'idrogeno da ammonio si accenna colla sillaba « *ami* ».

L'ossido cobaltoso in cui $\text{Co} = 29,5$ forma tre combinazioni ammoniacali monotipiche

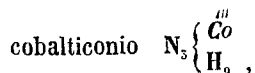


I sali di queste basi assorbono dell'ossigeno al contatto dell'aria, e si convertono in una altra serie di basi, che corrispondono all'ossido cobaltico, in cui il metallo coll'equivalente 59 entra come molecola tritipica e indivisibile. Dapprima si forma un composto intermedio ditipico:



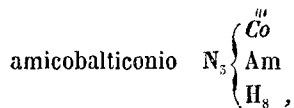
che per una fissazione ulteriore di ossigeno fa nascere una serie di amimetallamine tritipiche.

Tutti quei composti possono essere riferiti al

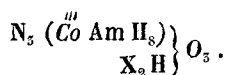


ammonio ammesso nei sali di Kuenzel. La base che nasce

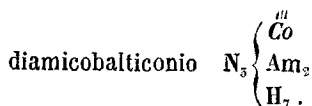
dall' ossicobaltonio è al pari di quella diacida. Noi la chiamiamo



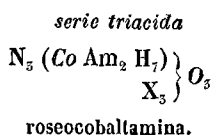
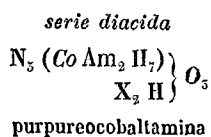
e le loro combinazioni sono contenute nei sali di foscobaltamina del Fremy, della formula



Per una addizione diretta di acido e di ammoniaca la base anzidetta si trasforma in

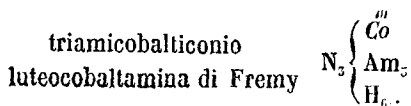


Questa base forma due serie di sali, che fin ora sono state considerate come combinazioni di basi differenti :



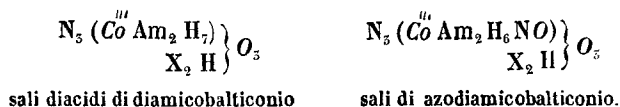
Nella serie triacida si hanno sali idrati e anidri, che egualmente si considerarono come provenienti da basi differenti.

Per l'addizione di un'equivalente di ammoniaca i sali di diamicobalticonio si trasformano in sali di:



Questa base forma soltanto sali triacidi e differenti acidi possono far parte della stessa molecola.

L'acido nitroso agisce sulle basi del cobalto e le trasforma in una nuova base, che può esser considerata come purpureo-cobaltamina in cui un'equivalente d'idrogeno è sostituito dal radicale NO che può ammettersi nell'acido nitroso. La relazione è espressa nelle formule:

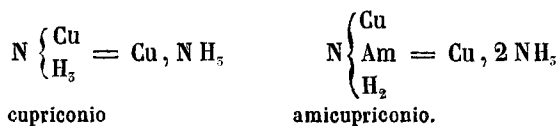


Non sono riuscito a preparare basi cobaltiche coll'etilamina e l'amilamina.

V.

Basi ammoniacali del rame.

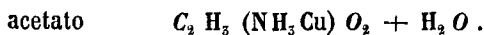
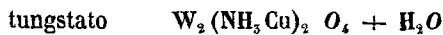
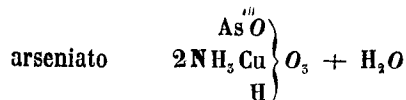
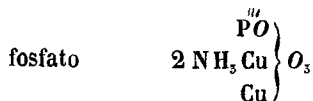
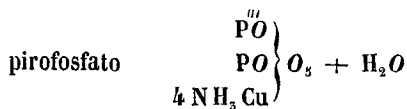
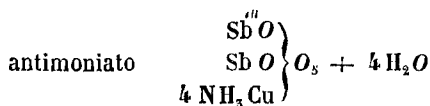
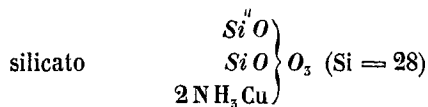
I composti ammoniacali del rame acquistarono un'interesse speciale, dacchè Schweizer in essi trovò un dissolvente potente del celluloso. Abbiamo studiate alcune combinazioni del rame, riguardo quella proprietà notevole. Le ammoniache che possono esser ammesse nei nostri sali corrispondono all'ossido ramico e hanno le formule:



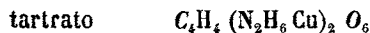
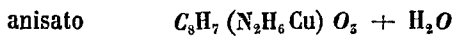
I sali per lo più cristallizzano, sono di colore azzurro o violetto, discioglionsi nell'acqua o nell'ammoniaca diluita ed agiscono più o meno forte sul celluloso. Alcuni sali devono esser riferiti ad acidi condensati (V. *Nuovo Cimento* Vol. XVIII.)

Diamo qui soltanto le formule; notizie dettagliate si trovano negli *Annali di Liebig* Vol. CXXIII. p. 1.

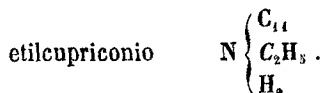
Sali di cupriconio:



Sali di amicupriconio.

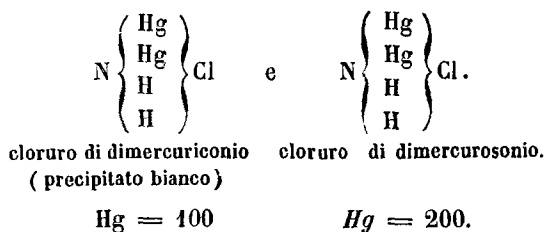


Tutti questi sali si preparano per l'unione diretta dei sali ramici con uno o due equivalenti di ammoniaca. I sali di ammicupriconio perdono la metà dell'ammoniaca per il riscaldamento e si trasformano in sali di cupriconio. I sali ramici formano pure composti coll'etilamina; in quei composti deve ammettersi un

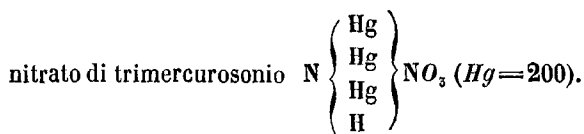


I sali cristallizzano e sono molto deliquescenti.

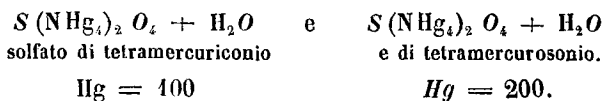
E qui si noti che pure la formulazione dei derivati ammoniacali del mercurio riesce molto semplice, se ammettiamo che nei composti mercuriosi $\text{Hg} = 200$ sia l'equivalente di H. Avremo poi le combinazioni analoghe



Il *mercurius solubilis Hahnemanni* diverrebbe



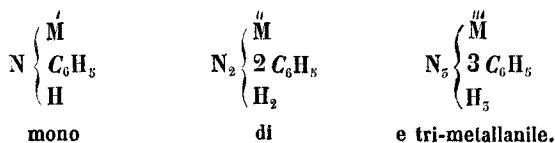
Accenniamo ancora i solfati analoghi.



VI.

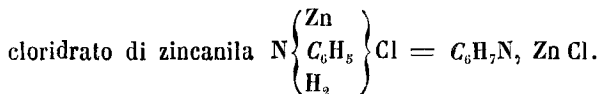
Derivati metallici dell'anilina.

Fenilmetallamine o metallanile, chiamiamo i composti che ottengono per l'unione diretta dell'anilina e dei suoi omologhi coi sali metallici. Tali combinazioni contengono delle ammoniache sostituite che hanno la stessa funzione chimica come le metallamine testè accennate. Distinguiamo:



Vedremo più tardi che le metallanile hanno una funzione importante nella produzione delle materie coloranti che derivano dall'anilina.

Riferiamo alla *zincanila* $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{Zn} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{Bmatrix}$ i composti che i sali di zinco formano coll'anilina. Il precipitato cristallino bianco, che l'anilina produce nella soluzione del cloruro di zinco, si discioglie facilmente nell'acqua calda; al raffreddamento si depongono aghi incolori e risplendenti, dei quali la forma cristallina pare esser monoclinica. Essi sono

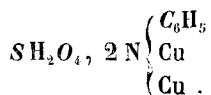


La combinazione è inalterabile al contatto dell'aria; gli alcali caustici precipitano dell'idrato di zinco. Gli acidi diluiti non producono nessun cambiamento, ma l'acido idroclorico concentrato converte la combinazione in un doppiosale cristallino della composizione $\text{C}_6\text{H}_8\text{N Cl}$, $\text{Zn Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Il bromidrato, iodidrato, solfato ec. della zincanila pure si ottengono per l'aggiunzione di-

retta. Tutti cristallizzano ed il solfato si distingue per la sua grande solubilità. Riguardo a quest'ultima proprietà, la soluzione del solfato può servire per preparare gli altri sali per la via della doppia scomposizione. Si dimostra in tal modo che l'ammissione del radicale $\text{NC}_6\text{H}_7\text{Zn}$ si fa collo stesso diritto come quella di qualunque altro radicale composto (1). Il cloridrato di zincanila si combina col bicloruro di platino.

Il cadmio forma una serie di composti, che sono affatto analoghi a quei dello zinco. Riferiamoli alla *cadmianila* $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{Cd} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{Bmatrix}$.

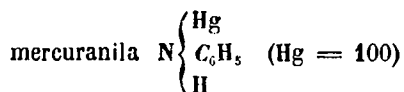
I sali di *cupranila* $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{Cu} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{Bmatrix}$ sono precipitati verdi cristallini, che si decompongono facilmente nell'acqua calda, e che non possono esser ottenuti in cristalli ben formati. Riscaldato con acqua a $70-80^\circ$, il sale si scinde in solfato di anilina che resta disciolto e in solfato di dicupranila.



Il nitrato di cupranila si scompone facilissimamente già alla temperatura ordinaria. Esso è la combinazione intermedia nella formazione del rosso di anilina per mezzo del nitrato ramico.

Il cloruro stannoso-anidro e l'anilina danno il cloridrato di stannosanila $\text{N} \begin{Bmatrix} \text{Sn} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_7\text{N}, \text{SnCl}$, composto cristallino che può esser fuso senza scomporsi. Coll'acido idroclorico concentrato si forma il doppiosale cristallino $\text{C}_6\text{H}_8\text{NCl}, \text{SnCl} + \text{H}_2\text{O}$.

(1) Riguardo alla questione se l'ammissione di un radicale, che non ha potuto essere ottenuto allo stato libero sia meno giustificata che l'ammissione di un radicale che si conosce in questo stato. (Vedi *Annali di Liebig*, CXXVI, pag. 357.



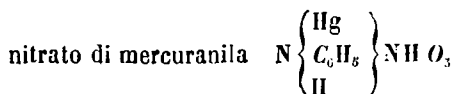
rientrano nelle più interessanti metallanile. Esse si ottengono tanto per l'unione diretta quanto per la doppia scomposizione; in quest'ultimo caso conviene servirsi dell'acetato di mercuranila, che è molto solubile nell'acqua. I sali alcalini degli acidi incolori danno coll'acetato dei precipitati bianchi più o meno distintamente cristallini e poco solubili. Il ferrocianuro e il ferricianuro si alterano facilmente. Il cromato, il picrato, il nitroprussiato ed il iodidrato sono gialli e poco cristallini; *clor* e *brom*-idrato si ottengono per l'unione diretta e cristallizzano in aghi risplendenti. Parleremo più estesamente del nitrato e del cianidrato.

Il cianidrato di mercuranila $N \left\{ \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right. \text{H Cy}$ si ottiene in

soluzione quando si aggiunge dell'anilina a una soluzione calda di cianuro mercurico. Al raffreddamento il liquido si intorbidava, ma subito quest'intorbidamento scomparisce e si ottengono lunghi aghi del cianidrato. Le proprietà del sale ci danno una spiegazione di questo fenomeno. Il sale fonde già a 80° e ad una temperatura poco più alta si scinde in anilina e cianuro mercurico. La soluzione bollente perciò contiene anilina e cianuro mercurico non combinati. Ad una temperatura che non permette ancora l'esistenza della combinazione, una parte dell'anilina si separa e cagiona l'intorbidamento. Una parte del cianuro mercurico si separa a una temperatura più bassa, ma al momento della separazione il cianuro si combina coll'anilina sospesa nel liquido e perciò l'intorbidamento scomparisce. Si ha qui in limiti di temperatura molti avvicinati un esempio di scomposizione e ricomposizione, come ne sono stati osservati da alcuni corpi nello stato di vapore. Il cianidrato di mercuranila non è alterato dagli alcali caustici nè da una soluzione bollente di ioduro potassico. Spesse volte il sale si depone dalla sua soluzione

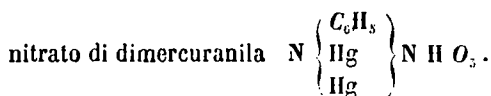
saturata calda sotto forma di un olio giallo, che si solidifica in cristalli.

Si ottengono fogliette di

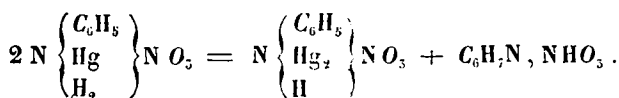


se si aggiunge goccia a goccia una soluzione poco acida di nitrato di anilina ad una soluzione neutra di nitrato mercurico. Il sale si discioglie poco nell'acqua, più nell'acido nitrico diluito. Gli acidi caldi poco a poco decompongono la combinazione; l'acido nitrico reso libero agisce sull'anilina e l'odore di fenolo ben tosto rende palese una disamidazione.

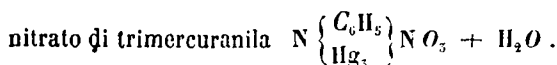
Esposto per un'ora all'azione dell'acqua bollente il sale si converte in una polvere cristallina bianca pesante, insolubile nell'acqua. La polvere è il



L'acqua contiene del nitrato di anilina; la scomposizione è espressa nell'equazione:



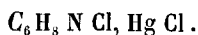
Il composto dimercuranilico bollito per qualche giorno con acqua, cede una altra quantità di nitrato di anilina e si trasforma in una polvere, che contiene il



Ben si vede che i sali anzimentovati corrispondono ai sali polimercuraminici, ma si noti che tale relazione si ha non solo

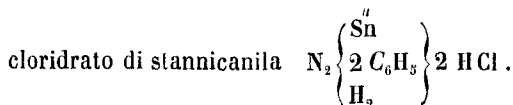
nelle formule, ma altresì nelle proprietà chimiche. Ambedue le serie di sali non sono alterate dall'acqua e dagli acidi freddi, gli alcali caustici colorano in giallo ma non decompongono, una soluzione bollente di ioduro potassico non produce ioduro mercurico, e in generale nelle due serie il mercurio non può esser scoperto dai reagenti ordinarij. È soltanto l'idrogeno solforato, che subito produce un precipitato di solfuro mercurico, e questa reazione anco è stata adoperata per l'analisi dei sali. E qui accenniamo ancora che dall'esistenza delle polimercuranile può esser dedotto un argomento contro l'ipotesi che ammette i radicali NH_2 e NH nella formulazione delle amidi.

Il cloridrato di mercuranila trattato coll'acido idroclorico concentrato forma il doppiosale cristallino



Mentrechè tutti gli altri doppiosali dell'anilina sono meno solubili che il cloruro metallico contenutovi, il doppiocloruro mercurico invece è più solubile ed abbiamo qui una conferma delle osservazioni comunicate in questo giornale. (Vol. XVIII.)

Dalle combinazioni dimetallaniliche abbiamo preparato soltanto il

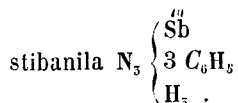


che si ottiene per la reazione molto energica dell'anilina sul cloruro stannico anidro. La reazione si eseguisce in un miscuglio refrigerante; risulta una massa cristallina bianca, inalterabile all'aria, che si decompone in contatto dell'acqua; l'unico dissolvente è l'anilina calda, che al raffreddamento depona il sale sotto forma di aghi fini. Come i cloruri e bromuri stannici, arsenici e antimonici secondo le nostre osservazioni si disciolgono nella benzina pura senza alterazione, si può preparare le rispettive metallanile aggiungendo dell'anilina a tale soluzione nella benzina. I composti poco solubili nella benzina si depongono sotto forma di polvere cristallina. Dalla soluzione nell'acido idroclorico concentrato cristallizza il doppiosale:



Parleremo nella seconda parte di questi cenni della scomposizione del cloridrato di stannicaniila a temperatura elevata.

Abbiamo preparato composti *trimetallanilici* coll' antimonio, il bismuto, e l' arsenico. Un equivalente di tricloruro, tri-bromuro o triioduro di antimonio si unisce con tre equivalenti di anilina e si producono combinazioni che si riferiscono alla metallanila tritipica:



Il cloruro di stibanila $Sb (C_6H_7N)_3 Cl_3$ è una sostanza cristallina bianca, che fonde a quasi 80° e si solidifica in aggregati di aghi magnifici di 10-15^{mm} di lunghezza; l' acqua decompone il sale; l' anilina lo scioglie senza alterazione. A alta temperatura il sale è decomposto, ma una piccola parte distilla inalterata. Coll' acido cloridrico caldo si forma il doppio cloruro

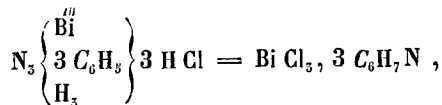


Questo sale può esser ottenuto in aghi di 20-30^{mm} di lunghezza dalla soluzione nell'alcool acidulato di acido cloridrico. Il sale anidro cristallizza in fogliette rombiche sottili.

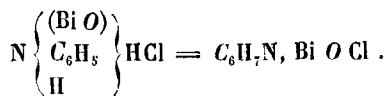
L'ioduro di stibanila $Sb (C_6H_7N)_3 I_3$ si scioglie nella potassa caustica; all'ebollizione si ha scomposizione in anilina, ioduro e antimonito potassico.



Il cloridrato di bismanila



è una sostanza cristallina bianca, insolubile nell' acqua e fusibile senza scomposizione. Una combinazione

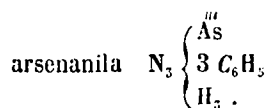


si ottiene come precipitato bianco fioccoso se una soluzione poco acida di tricloruro bismutico è mescolata con anilina. I composti anzidetti, trattati coll'acido idroclorico formano il doppiosale

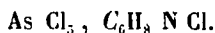


analogo nelle sue proprietà al composto antimonico.

Il tricloruro e triioduro di arsenico formano coll'anilina combinazioni di

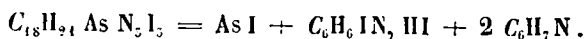


La reazione che fa nascere il cloridrato non è così energica, come quella del bicloruro stannico. Il prodotto cristallino è poco solubile nell'acqua, fonde a 90° e distilla a $205-210^\circ$ per la maggior parte senza alterazione (1). Coll'acido idroclorico si produce il doppiosale



la di cui cristallizzazione non è così bella come quella degli altri doppiocloruri.

Il iodidrato di arsenanila si forma per la reazione dell'anilina bollente sul triioduro di arsenico. La sostanza cristallina è insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti, poco solubile nell'alcool. Bollito coll'alcool si ha scomposizione in anilina, iodidrato di iodanilina e in fiocchi bruni di monoioduro di arsenico, composto ottenuto da Goepel per l'azione dell'idrogeno arseniato sulla soluzione alcoolica di iodio.



(1) Abbiamo in quest'occasione fatto reagire l'ammoniaca secca sul cloruro di arsenico e abbiamo trovato che il cloruro si combina con 26,3 % di ammoniaca. Rose trovò 24,8 %. La combinazione è dunque il

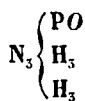
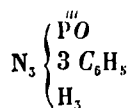


VII.

Anilina e cloruro di fosforo.

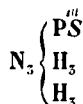
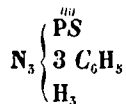
L'ossicloruro, il tricloruro, e il pentacloruro di fosforo agiscono energicamente sull'anilina; non si ha addizione diretta; sempre si producono due composti, dei quali l'uno contiene tutto il cloro sotto forma di cloridrato di anilina.

Un equivalente di ossicloruro si scompone con sei di anilina. Il prodotto bianco e cristallino della reazione, trattato con acqua abbandona:



la *trifosfanilide* analoga alla *trifosfamide*.

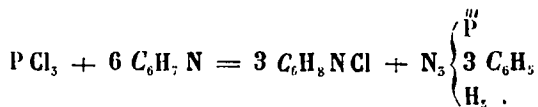
La combinazione



la *solfotrifosfanilide* analoga alla *solfotrifosfamide*

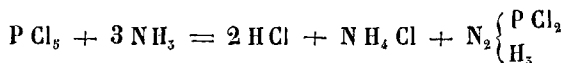
è contenuta nel prodotto dell'azione dell'anilina sul solfocloruro di fosforo PSCl_3 .

Già A. W. Hofmann ha osservato che il tricloruro di fosforo si converte in una massa cristallina, se esso è sottoposto all'azione dell'anilina. Tale massa contiene cloridrato di anilina e una altra sostanza, che sotto l'influenza dell'acqua si converte in fosfito di anilina: e che sviluppa dell'idrogeno fosforato a alta temperatura. Abbiamo determinato che per un equivalente di PCl_3 si richiedono sei equivalenti di anilina e la scomposizione sarebbe espressa nell'equazione:

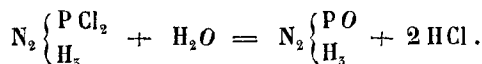


Quest'ultimo composto sarebbe la trianilide corrispondendo all'acido fosforoso.

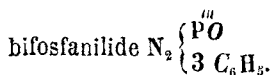
L'azione dell'anilina sul pentacloruro di fosforo è analoga a quella dell'ammoniaca in eccesso. Con un equivalente di ammoniaca il pentacloruro forma la clorofosfame secondo l'equazione accennata qui in alto. Con un eccesso di ammoniaca si ha secondo Gerhardt dapprima la scomposizione



e la clorobifosfamide formatavi, trattata con acqua, si trasforma quindi in bifosfamide

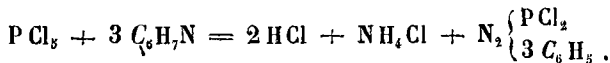


Nell'azione molto energica dell'anilina si forma una massa dura, la quale trattata con acqua si scalda molto, sviluppa gran quantità di gaz cloridrico e dà la

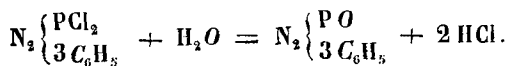


Sotto forma di materia bianca fioccosa e poco cristallina, mentrechè l'acqua contiene molto cloridrato di anilina. La sostanza fonde quasi a 100° e non è alterata nè dall'acqua fredda nè dagli acidi diluiti. Bollita lungo tempo con acqua si ha trasformazione in fosfato di anilina.

La massa dura che dapprima si forma è dovuta all'equazione:



Per l'azione energica dell'acqua la clorobifosfanilide si trasforma in bifosfanilide secondo la formula:

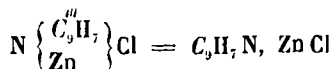


VIII.

Derivati metallici della chinolina.

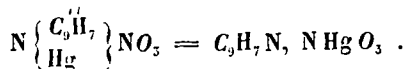
La chinolina si combina ai sali metallici e forma composti *metallochinolici*, paragonabili ai composti metallanilici. I sali metallochinolici cristallizzano, si disciolgono poco nell'acqua, non sono alterati nè dall'acqua calda nè dall'aria. Però esposti per qualche giorno all'aria i sali divengono gialli. Le combinazioni coi metalli tri- e tetra-tipici si ottengono difficilmente e si scompongono con facilità.

Il cloridrato di *zincochinolina* .



ottenuto per l'addizione diretta, cristallizza dalla soluzione nell'acqua calda in prismi monoclini. Il bromidrato è l'iodidrato rassomigliano il cloridrato. Il cadmio forma una serie analoga.

Il nitrato di *mercurochinolina* :

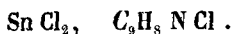
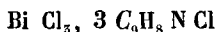


è una polvere bianca cristallina, poco solubile nell'acqua. Una ebollizione prolungata con acqua trasforma il sale in composti *polimercurochinolici*. La potassa caustica produce un colore giallo, e scompone il nitrato alla temperatura dell'ebollizione. Il nitrato e l'acetato di mercurochinolina danno luogo a doppie decomposizioni coi sali alcalini e in tal modo si ottengono il cloridrato, il bromidrato e il iodidrato, come sali cristallini. Il solfato e il cromato si decompongono facilmente.

Il cianidrato $\text{N} \left\{ \begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_7 \\ \text{Hg} \end{matrix} \right\} \text{Cy}$ ottenuto per l'unione diretta cristallizza in lunghi aghi risplendenti. Il cianidrato non mostra il fenomeno di dissociazione, che abbiamo descritto dal cianidrato di mercuranila.

Il bicloruro di stagno e i tricloruri di bismuto, di antimONIO e di arsenico formano cloridrati metallochinolici; ma essi non mostrano la stabilità dei composti trimetallanilici. I tri-

cloruri trattati con acido idroclorico concentrato formano i doppiosali



Sali ben cristallizzati, la di cui composizione non è analoga a quella dei doppiosali dell'anilina. Il doppiosale $\text{C}_7\text{H}_8 \text{ N Cl}$, Zn Cl si forma per l'azione dell'acido idroclorico sul cloridrato di zincochinolina.

In ciò che precede ci siamo permessi di dare alcune notizie soltanto sopra gli oggetti mentovati. Per quei chimici che desiderassero averne dei dati più estesi avvertiamo che essi sono contenuti nelle memorie seguenti:

Sulle amidi dell'acido fosforico.

Annalen der Chemie und Pharmacie Cl, p. 299.

Sull'azione del pentacloruro fosforico sugli acidi inorganici, l. c. CH. p. 111. e CVI. p. 116.

Sull'acido fosfamico, l. c. CIII. p. 168.

Sulle basi ammoniacali del cobalto, l. c. CXXI. p. 124.

Sui derivati metalliferi dell'ammonio, l. c. CXXIII. p. 1 e CXXVI. p. 357.

Sur les combinaisons anilométalliques *Compt. rend. de l'académie des sciences* LVI. p. 268.

Sur les mercuraniles, l. c. LVI. p. 491.

Sur les trimetallaniles, l. c. LVI. p. 1095.

Ricerche sulla chinolina, *Annali di Liebig*, CXXXI. p. 112.

Ricerche sui derivati metalliferi dell'anilina e sulla formazione del rosso di anilina, in 8.^o Berlino 1864.

Nel seguito che daremo di queste notizie intendiamo aggiungervi dei cenni sui prodotti della scomposizione dei composti metallanilici cioè sulla formazione delle materie coloranti provenienti dall'anilina e sopra alcune nuove serie di basi organiche, dello studio delle quali ora ci occupiamo.

Firenze, Luglio 1864.

