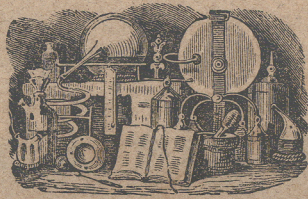


Muse  
9.  
8.





**SULL' AZIONE**  
**DEL SOLEFIO D'ANTICHIAGA**  
**SULLA NITRONAFTALINA**

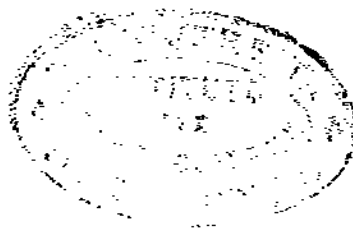
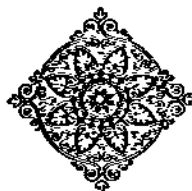
E

**SUI PRODOTTI CHE DA QUELLA DERIVANO**

**STUDI DI CHIMICA ORGANICA**

FATTI

**DA R. PIRIA**



**PISA**

**TEGOGRAFIA NESTLE**

**1850**

# SOPRA ALCUNI NUOVI PRODOTTI

OTTEGUTI DALL'AZIONE

## DEL SOLFITO D'AMMONIACA SULLA NITRONAFTALINA

MEMORIA

DI R. PIRIA



Gli importanti risultamenti ottenuti da Zinin sottoponendo all'azione del solfuro d'ammonio certe sostanze organiche copulate coll'acido nitrico, mi hanno determinato ad intraprendere ricerche analoghe facendo uso di altri corpi riduttori, invece di solfuro d'ammonio, affin di conoscere se i prodotti fossero in tutti i casi identici, ovvero diversi a seconda del reagente adoperato. Per la qual cosa dopo aver fatto molti inutili tentativi a quest'oggetto, ho trovato finalmente che il solfito d'ammoniaca agisce energicamente sulle sostanze organiche del tipo  $M-nH+n(AzO^*)$  trasformandole in nuovi prodotti, il cui esame mi ha presentato de' fatti che mi sembrano meritare l'attenzione de' Chimici.

Facendo qualche saggio preliminare sopra diversi corpi di questa categoria, ho trovato che l'acido nitrobenzoico, l'acido nitrodraconico, la nitronaftalina, la binitronaftalina, l'acido trinitrofenico, l'acido nitrosalicilico sono profondamente alterati per l'azione del solfito d'ammoniaca, e si trasformano in certi particolari prodotti notevoli per le loro proprietà. Ma siccome i corpi così ottenuti si alterano facilissimamente per l'azione dell'ossigeno dell'aria, e la loro preparazione allo stato puro presenta non poche difficoltà, ho creduto conveniente di cominciare un tale esame dalla nitronaftalina, come quella che potendosi facilmente ottenere ed in grande abbondanza, offriva maggiore opportunità per esaminare questo nuovo genere d'azione.

Prima di tutto farò notare che avendo avuto occasione di preparare grandi quantità di nitronaftalina, sono stato condotto a modificare il metodo che nelle opere di chimica si raccomanda per ottenere questa sostanza. La naftalina di-fatto, contrariamente a ciò che viene asserito, è attaccata dall'acido nitrico anche a freddo, purchè quest'ultimo sia abbastanza concentrato, ed a capo di

5 o 6 giorni si converte compiutamente in nitronaftalina quasi del tutto pura, senza formazione di prodotti secondari e senza sviluppo di vapori nitrosi. Le proporzioni più convenienti sono di una parte in peso di naftalina per 5 o 6 di acido nitrico commerciale avente una densità di 1,33 all'incirca. La sola avvertenza che bisogna avere è di favorire quanto più è possibile il contatto fra le due sostanze, agitando spesso il miscuglio con una spatola di vetro, massime nelle prime ore, senza di che il prodotto si agglomera e ritiene nell'interno della massa una certa quantità di naftalina, che per tal modo sfugge all'azione dell'acido, e rimane inalterata dopo l'esperienza.

Il prodotto così ottenuto presenta un color giallo cedrina puro, e non contiene il solfito liquido oleoso di color rossastro che ordinariamente accompagna la nitronaftalina preparata a caldo. Perciò dopo di averla lavata con acqua distillata in un imbuto di vetro, finchè ogni reazione acida sia sparita, si può immediatamente sottoporre all'azione del solfito d'ammoniaca, senza che per depurarla sia necessario farla cristallizzare nell'alcole. Questa circostanza mi ha permesso di preparare in grande abbondanza i corpi che saranno descritti nel corso di questa memoria, ed ha per tal modo contribuito a rendermi più agevole il loro esame.

Avendo fatto molti saggi all'oggetto di determinare le condizioni più favorevoli e le proporzioni più convenienti per preparare i nuovi prodotti, mi son convinto che il seguente metodo è quello che meglio sodisfa allo scopo. In un pallone di vetro situato sopra un bagno di sabbia riscaldo un chilogrammo di alcole con 200 grammi di nitronaftalina greggia ottenuta col metodo di sopra accennato. Quando tutto è disciolto, vi aggiungo un chilogrammo d'una soluzione di solfito d'ammoniaca della densità di 1,24, seguitando sempre a riscaldare il miscuglio ed agitando di tanto in tanto. La mescolanza diviene sulle prime di color rosso, poi prende una tinta gialla che persiste per tutta la durata dell'operazione.

Seguitando sempre a riscaldare in modo che il liquido non cessi mai di bollire leggermente, sulla interna superficie del pallone si forma ben presto una crosta abbondante composta di grosse lamine cristalline di bisolfito d'ammoniaca, la quale cresce in modo che l'ebollizione non procede più regolarmente, ma viene interrotta da frequenti sbuffi di vapore, che cagionerebbero la rottura del pallone, se non si apportasse rimedio a tale inconveniente. Saggiando il liquido quando s'è già formato lo strato cristallino, si trova per l'ordinario dotato di reazione acida, sicchè bisogna in tal caso saturarlo aggiungendovi del carbonato d'ammoniaca in polvere, finchè la sua reazione sia divenuta alcalina, ed i cristalli siensi totalmente disciolti. La stessa operazione bisogna ripetere tutte le volte che si manifestano segni di acidità; e questa precauzione è talmente necessaria, che trascurandola, non solo resta in gran parte distrutto



l'acido tionaftamico che è uno de' principali prodotti della reazione, ma si forma in abbondanza certa materia resinosa, la quale complica il regolare andamento dell'operazione, e rende oltremodo difficile la depurazione degli altri prodotti. Operando sopra le quantità di sopra accennate, il trattamento richiede circa 8 ore di ebollizione lenta, ma non mai interrotta, e quando una goccia del liquido versato in un bicchier d'acqua, vi si discioglie senza punto intorbidarla, è segno che non rimane traccia di nitronaftalina inattaccata, sicchè l'operazione si può riguardare come finita. Dopo questo primo trattamento, si trova per lo più il prodotto liquido diviso in due strati, de' quali il superiore molto più abbondante dell'altro è una soluzione alcolica che contiene i prodotti della metamorfosi della nitronaftalina; mentre lo strato inferiore è una soluzione acquosa satura del solfato d'ammoniaca risultante dalla reazione, e del solfito impiegato in eccesso.

Decantato lo strato superiore, si concentra a fuoco nudo in una cassula, finchè abbia acquistato una consistenza oleosa, e si abbandona a se stesso in luogo fresco per lo spazio di circa 24 ore. In questo intervallo il liquido si rapprende in un ammasso di cristalli lamellari di color giallo aranciato, i quali costituiscono il sale ammoniacale di un acido, al quale ho dato il nome di *acido tionaftamico*.

Il tionaftamato d'ammoniaca così ottenuto va trasformato in sale di potassa per servire alla preparazione degli altri sali, i quali si ottengono facilmente per doppia decomposizione. Descriverò in primo luogo di un altro prodotto non meno abbondante che si ottiene dall'acqua madre.

L'acqua madre densa incristalizzabile da cui sono stati separati i cristalli del tionaftamato d'ammoniaca racchiude il sale ammoniacale di un altro acido che chiamerò *acido naftionico*, il quale si può isolare facilmente precipitando con acido idroclorico il liquido che lo contiene. Questo acido satura perfettamente gli alcali, forma con tutte le basi de' sali solubili, e notevoli per la nettezza ed il volume de' loro cristalli. Se si riscalda a 100° circa l'acqua madre che contiene il naftionato d'ammoniaca, ed in tale stato vi si aggiunga dell'acido idroclorico in grande eccesso, si sviluppa dell'acido solforoso proveniente dalla decomposizione del solfito d'ammoniaca che non ha preso parte alla reazione, e nel tempo stesso si precipita l'acido naftionico in polvere cristallina di color bianco rossastro. Così ottenuto contiene gran quantità di una sostanza resinosa di color rosso violaceo, ed altri prodotti provenienti dalla decomposizione dell'acido tionaftamico, dai quali si può privare lavandolo ripetutamente prima con acqua e poi con alcole, finchè il liquido passi affatto scolorito. Il residuo di tale operazione insolubile nell'acqua e nell'alcole costituisce l'acido naftionico greggio. Per averlo perfettamente puro è mestieri convertirlo in sale di calce ovvero di soda, depurare il prodotto con ripetute cristallizzazioni, e

depura il sale così ottenuto ridisciogliendolo a caldo nella minor quantità di alcoole possibile, e facendolo cristallizzare due o tre altre volte.

Si presenta in laminette micacee leggermente colorate. Questo sale è anidro, e difatto non perde acqua, nemmeno quando viene riscaldato a 170°. La sua formula è per conseguenza  $C^{20}H^8KAsS^2O^6 = KO + C^{20}H^8AsS^2O^5$ .

1, 0925 Naftionato di potassa produsse 0,561 solfato di potassa,

0, 6075 Idem dicde 0,525 solfato di barite.

Dai quali dati si cavano per il potassio e per il solfo i numeri seguenti ridotti in centesimi.

	<i>Calcolo</i>	<i>Esperienza</i>
Potassio	14, 98	14, 84
Solfo	12, 25	11, 87

*Naftionato di ammoniaca.* — È solubilissimo nell'acqua e nell'alcoole e non cristallizza che con grande difficoltà.

*Naftionato di soda.* — Il metodo più conveniente per preparare questo sale consiste a riscaldare un miscuglio di acido naftionico greggio, e carbonato di soda in polvere con piccola quantità di alcoole debole (a 60 per 100). Filtrando la soluzione mentr'è ancora bollente, e lasciandola riposare per lo spazio di 10 o 12 ore, si ottiene il naftionato di soda cristallizzato in bei prismi voluminosi, trasparenti e poco colorati. L'acqua madre abbandonata all'aria in un vaso di larga superficie, come p. es. sarebbe un piatto di porcellana, produce coll'evaporazione spontanea, nuovi cristalli, sebbene più colorati de' primi, e continua sempre a darne finchè rimane liquido da evaporare.

Per depurare il sale greggio così ottenuto, ho trovato utilissimo di ridurlo in polvere, e lavarlo in un imbuto di vetro con una soluzione alcolica e concentrata di soda caustica. Il liquido alcalino discioglie benissimo la materia resinosa, lasciando intatto il naftionato di soda, che con questa semplice operazione si ottiene pochissimo colorato. Ciò fatto si discioglie il residuo in una piccola quantità di alcoole debole bollente, si tratta con carbone animale e si fa cristallizzare. La stessa operazione si ripete, finchè i cristalli ottenuti si mostrano sensibilmente colorati.

Il naftionato di soda così preparato si presenta in cristalli voluminosi e regolarissimi appartenenti al sistema del prisma monoclinò. La forma che prendono in preferenza di ogni altra del suddetto sistema, è quella del prisma rombico. Raramente si ottengono del tutto bianchi: il più delle volte, guardati in massa, presentano una leggiera tinta giallognola o carnicina. Se invece di alcoole debole, si fa cristallizzare il sale in quistione nell'acqua, i cristalli che si formano sono confusi e non presentano forme determinabili, pare inoltre che in tale stato racchiudano maggior quantità di acqua di cristallizzazione.



Il naftionato di soda, esposto all'aria allo stato secco, non si altera sensibilmente e non perde acqua di cristallizzazione; ma in soluzione a poco a poco si colora in rosso bruno, massime sotto l'influenza della luce solare. È solubilissimo nell'acqua o nell'alcole, insolubile nell'etere, pochissimo solubile ne' liquidi alcalini, siano acquosi, siano alcolici, e tanto meno per quanto maggiore è l'alcalinità del liquido. Per tal ragione una soluzione satura di naftionato di soda viene abbondantemente precipitata dalle soluzioni degli alcali fissi. Il suo sapore non è sensibile sulle prime; ma a capo di certo tempo divien dolce e persistente. La formula del sale cristallizzato nell'alcole debole è  $C^{20}H^{16}NaAzS^2O^{14} = NaO, C^{20}H^{16}AzS^2O^5 + 8Aq$ : difatto i dati analitici che passo a riferire non ammettono altra interpretazione.

Per l'idrogeno ed il carbonio,

	I.	II.	III.
Sostanza adoperata	0,452	0,4905	0,4665
Acido carbonico ottenuto	0,5977	0,6715	0,6435
Acqua ottenuta	0,205	0,255	0,2175.

Per l'azoto,

0<sup>s</sup>,615 sostanza produsse 22,5 centimetri cubici azoto umido a 5° e 0<sup>m</sup>,760.

Per il sodio,

I. 0,705 sostanza diede 0,154 solfato di soda.

II. 1,0575 sostanza diede 0,2595 solfato di soda.

Per il solfo,

0,5885 sostanza diede 0,4215 solfato di barite.

Confrontando i numeri dedotti dalle analisi precedenti con quelli calcolati sulla formula  $C^{20}H^{16}NaAzS^2O^6 + 8Aq$ , si avrebbe

	Calcolo	Analisi		
		I.	II.	III.
Carbonio	57,85	57,75	57,35	57,62
Idrogeno	5,05	5,27	5,27	5,17
Azoto	4,42	4,50	4,50	4,50
Sodio	7,26	7,07	7,55	7,20 (*)
Solfo	10,09	9,76	9,76	9,76
Ossigeno	55,55	55,67	55,81	55,75
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Quanto all'acqua di cristallizzazione il naftionato di soda ne abbandona

(\*) Media delle analisi I e II.

facilmente 7 equivalenti ad una temperatura inferiore a  $100^{\circ}$ , ma ritiene con molta forza l'ottavo, il quale non si sviluppa che ad una temperatura di  $150^{\circ}$  circa.

I. 1,745 sostanza riscaldata a  $100^{\circ}$  in una corrente d'aria secca perdè 0,550 d'acqua.

In un'altra esperienza dello stesso genere, in cui peraltro la temperatura non fu spinta al di là di  $80^{\circ}$ , da

II. 1,4945 Sale cristallizzato ebbi una perdita di 0,2975 per 100.

D'altra parte,

2,688 Idem perdè 0,6095 alla temperatura di  $150^{\circ}$ , e questa perdita non divenne maggiore a  $150^{\circ}$ .

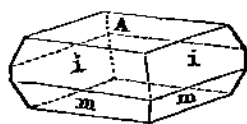
Per sette equivalenti si avrebbe sopra 100 parti,

<i>Calcolo</i>	<i>Esperienza</i>	
	I.	II.
19,87	20,08 (a $100^{\circ}$ )	19,91 (a $80^{\circ}$ )

Per otto equivalenti,

<i>Calcolo</i>	<i>Esperienza</i>
22,71	22,67 (a $130^{\circ}$ ).

Il sale privato di tutta l'acqua di cristallizzazione per mezzo del riscaldamento, dove venga esposto all'aria, riprende esattamente la quantità di acqua che aveva perduto, e disciolto nell'acqua offre tutte le reazioni del sale primitivo. Se invece si mette in contatto dell'alcole acquoso, presenta un fenomeno alquanto singolare: la sua solubilità in questo liquido si trova molto diminuita, e non si discioglie compiutamente che dopo una prolungata ebollizione; il liquido raffreddandosi si rapprende in un ammasso di cristallini confusi aggruppati in forma di cavolfiore, e per conseguenza differentissimi da quelli del sale primitivo; ma dopo qualche ora tali cristalli diminuiscono di volume e si trasformano in grossi prismi, per l'aspetto, per la forma e per tutti gli altri caratteri identici con quelli del naffionato di soda ordinario.



La forma fondamentale di questo sale è un prisma rombico monoclinico, rappresentato dall'annessa figura, in cui la base è inclinata sullo spigolo corrispondente all'angolo diedro laterale ottuso di  $54^{\circ} 17'$ . Gli stessi angoli diedri laterali sono di  $111^{\circ} 55'$ , e gli assi nella seguente proporzione

$$a:b:c :: 1:0,76047:0,91582$$

MISCE CONIOMETRICHE

A sopra i	=	$118^{\circ} 56'$
A	m	= $96^{\circ} 34'$
i	i	= $111^{\circ} 55'$



## SIMBOLI DELLE FACCE

Per A	$a : cob : coe$
i	$coa : b : c$
m	$a : b : c$

*Naftionato di barite.* — Si ottiene facilmente, sia disciogliendo l'acido naftionico nell'acqua di barite, precipitando la base in eccesso con una corrente d'acido carbonico, ed evaporando la soluzione a dolce calore finchè il sale disciolto cominci a cristallizzare; sia per doppia decomposizione. Il sale ottenuto col primo metodo suol essere molto impuro e fortemente colorato in rosso dal solito corpo resinoso che accompagna l'acido greggio. Per depurarlo giova lavarlo con alcole freddo finchè questo liquido non passi più sensibilmente colorato, dopo di che si discioglie il residuo nell'acqua bollente, si tratta con carbone animale e si fa cristallizzare.

Per doppia decomposizione si prepara disciogliendo del naftionato di soda puro e del cloruro di bario in piccola quantità di acqua bollente. Questo metodo, preferibile al primo sotto tutti i rapporti, dà immediatamente il naftionato di barite abbastanza puro, che cristallizza col raffreddamento della soluzione. Facendolo cristallizzare un altro paio di volte nell'acqua bollente, si ottiene privo di ogni traccia di cloruro di bario. Bisogna peraltro non impiegare una quantità di acqua troppo grande per disciogliere i due sali, perchè in tal caso il naftionato di barite, essendo abbastanza solubile, non cristallizzerebbe. L'operazione riesce benissimo impiegando 1 parte di cloruro di bario, 2 di naftionato di soda cristallizzato e 10 d'acqua.

Il naftionato di barite cristallizza in due modi diversi a seconda della temperatura del liquido nell'atto che si formano i cristalli, e probabilmente contiene ne' due casi diverse quantità di acqua di cristallizzazione. Se s'impiega una piccola quantità di acqua, di guisa che la soluzione bollente sia abbastanza concentrata, la cristallizzazione comincia ad aver luogo nel liquido ancora caldo, e si formano delle laminette micacee di color bianco traente all'ametista; se invece la soluzione è molto diluita, il sale non comincia a cristallizzare che quando il liquido è del tutto raffreddato, ed in tal caso si formano delle tavole larghe e trasparenti di figura romboidale. In tale stato il naftionato di barite somiglia per l'aspetto esteriore al sale di calce, col quale è probabilmente isomorfo. Non sono peraltro riuscito a determinare la quantità di acqua di cristallizzazione che contiene, dapoichè i cristalli si effioriscono con tale rapidità, che anche prima di asciugarsi diventano opachi. Lo stesso fenomeno presentano quando si mettono in contatto dell'alcole, anche a freddo, o dell'acqua ad ogni temperatura superiore a 50°.

*Naftionato di calce.* — Si prepara questo sale facendo bollire l'acido naftio-

nico greggio con latte di calce; evaporando a bagno-maria la soluzione filtrata, ed abbandonando il liquido a se stesso per lo spazio di 12 a 24 ore, il naftionato di calce produce de' cristalli voluminosi di color rossastro, per lo più emitropi e terminati da superficie curve. Seguitando ad evaporare l'acqua madre, si formano altri cristalli, ma più colorati de' primi. Di tutti i naftionati il sale di calce è quello che si può ottenere più puro, e con mezzi più semplici. Basta difatto ridurlo in polvere, e lavarlo in un imbuto con alcole freddo che discioglie la materia resinosa, lasciando il sale quasi puro. Discioglicendolo nell'acqua bollente, e trattando il liquido con carbone animale, si ottengono de' cristalli in forma di tavole bianche, d'aspetto grasso ed imperfettamente trasparenti. Il più delle volte questi cristalli, osservati isolatamente non hanno nessun colore, ma guardati in massa presentano una tinta rosea bellissima.

Il naftionato di calce è solubilissimo nell'acqua, quasi affatto insolubile nell'alcole. Esposto all'aria allo stato secco non si altera, e non si effiorisce: in soluzione nell'acqua si colora, come fanno gli altri naftionati. Non esercita reazione acida nè alcalina sui colori vegetabili, e possiede tutte le altre reazioni dei sali formati dall'acido naftionico.

Le analisi conducono alla formula  $C^{20}H^{16}CaAzS^2O^{14} = CaO, C^{20}H^{16}AzS^2O^5 + 8Aq$ , come apparisce dai numeri infrascritti.

Per l'idrogeno ed il carbonio,

	I.	II.	III.
Sostanza impiegata	0,438	0,440	0,4625
Ac. carbonico ottenuto	0,611	0,6155	0,6505
Acqua ottenuta	0,210	0,206	0,217.

Per l'azoto,

0,651 Naftionato di calce diede 23,5 centimetri cubici di azoto a 9° e 0<sup>m</sup>,7718.

Per il calcio,

I. 0,6725 sostanza lasciò 0,144 solfato di calce.

II. 1,4535 idem 0,5155 idem.

o sia per 100 parti,

	Calcolo	Analisi		
		I.	II.	III.
Carbonio	38,22	38,04	38,02	38,35
Idrogeno	5,10	5,32	5,19	5,21
Azoto	4,46	4,58	4,58	4,58
Calcio	6,37	6,30	6,38	6,34 (*)
Solfo	10,19	"	"	"
Ossigeno	35,66	"	"	"
	<u>100,00</u>			

(\*) Media delle analisi I. e II.



Quanto all'acqua di cristallizzazione ho osservato la stessa particolarità che ho fatto notare parlando del naftionato di soda, cioè sette equivalenti si sviluppano a 100°, mentre l'ottavo non si separa che ad una temperatura di 140° circa.

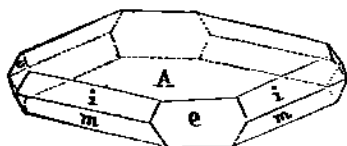
I. 1,9275 Naftionato di calce cristallizzato, essendo stato riscaldato a 100° in una corrente d'aria secca, perdè 0,585 acqua. La perdita non aumentò portando la temperatura del bagno da 100° a 120°. Fra 145° e 150° la perdita totale divenne 0,4385 sulla quantità di sale sopraindicata.

In una seconda esperienza,

II. 1,6015 Sale cristallizzato perdè 0,321 acqua fra 100° e 110°; a 160° giunse a 0,567.

o sia in centesimi

	Calcolo	Esperienza	
		I.	II.
Per 7 equivalenti	20,05	19,97	20,04
Per 8 equivalenti	22,91	22,75	22,91.



I cristalli del naftionato di calce hanno per forma fondamentale un prisma rombico monoclinico, in cui la base è inclinata sullo spigolo corrispondente all'angolo diedro laterale ottuso di 48° 58'.

Gli stessi angoli diedri laterali sono di 117° 4' e gli assi  $a, b, c$  nel rapporto di 1:1,3555:1,6623.

		ANGOLI	
		Misurati	Calcolati
A	sopra i	= 124° 19'	
A	e	= 115° 41'	115° 36'
A	o	= 116° 30'	116° 12'
A	m	= 59° 30'	
i	i	= 117° 4'	

#### SIMBOLI DELLE FACCE

Per A	$a : \infty b : \infty c$
i	$\infty a : b : c$
e	$a : \frac{2}{3} b : \infty c$
o	$a : \infty b : \frac{2}{3} c$
m	$a : b : c$

Ne' cristalli gemini s'è trovato con la misura diretta l'inclinazione della faccia A d'un cristallo sulla faccia A dell'altro cristallo = 172° 44' circa. Quindi il piano di geminazione è inclinato sulla faccia A di ciascun cristallo di 93° 38', ed il suo simbolo è  $a : \frac{11}{21} b : \infty c$ .

*Naftionato di magnesia.* — Si prepara facilmente facendo bollire per un paio d'ore un miscuglio di acqua, acido naftionico greggio e idrocarbonato di magnesia: per due parti di acido basta impiegare una parte d'idrocarbonato. Cessato lo sviluppo di acido carbonico, che non si manifesta che alla temperatura dell'ebollizione, si filtra il liquido: col raffreddamento il sale di magnesia cristallizza in prismi aghiformi fortemente colorati in rosso. Per depurarlo si fa cristallizzare più volte disciogliendolo nell'alcole debole bollente. L'alcole in tal caso ritiene la maggior parte della sostanza colorante, ed il sale si ottiene più scolorito ad ogni nuova cristallizzazione.

Il naftionato di magnesia cristallizza in due forme diverse a seconda della temperatura in cui si formano i cristalli, e ne' due casi contiene altresì una diversa quantità di acqua di cristallizzazione. I cristalli che si formano per il raffreddamento d'una soluzione concentrata sono de' lunghi prismi rombici terminati da sommità diedre, che sembrano appartenere al sistema rettangolare, e racchiudono otto equivalenti d'acqua di cristallizzazione, come i naftionati di soda e di calce. La loro composizione è per conseguenza rappresentata dalla formula  $MgO, C^{20}H^8AzS^2O^5 + 8Aq.$  Difatti,

2, 104 Sale precedente riscaldato a  $150^\circ$  in una corrente d'aria secca, perdè 0, 487 acqua.

0, 848 Idem calcinato con acido solforico, lasciò per residuo 0, 165 solfato di magnesia.

o sia per 100 parti,

	<i>Calcolo</i>	<i>Analisi</i>
Acqua	23, 52	25, 15
Magnesio	3, 96	5, 92.

I cristalli precedenti esposti all'aria alla temperatura comune, ne assorbono facilmente l'umidità e diventano opachi, circostanza che mi ha impedito di determinarne la forma per mezzo del goniometro. Avendo riscaldato una certa quantità di tali cristalli in gran parte effioriti, si sviluppò una quantità d'acqua corrispondente a 26 per 100 circa, cioè maggiore di quella ottenuta nelle stesse condizioni dal sale non ancora alterato.

L'acqua madre del sale precedente abbandonata nel vuoto della macchina pneumatica, ovvero all'evaporazione spontanea, produce de' cristalli voluminosi e di bellissima apparenza appartenenti al sistema del prisma monoclinico. Tali cristalli sono di color rossastro e non si alterano in contatto dell'aria; nell'acqua calda al contrario prima di disciogliersi si desidratano parzialmente diventando opachi. Col riscaldamento perdono facilmente parte dell'acqua alla temperatura di  $100^\circ$ ; ma le ultime porzioni non si sviluppano che ad una temperatura molto maggiore, siccome si è osservato pe' naftionati di soda e di



calce. La quantità d'acqua che questo sale perde col riscaldamento conduce alla formula  $MgO, C^{20}H^8AzS^2O^5 + 10Aq.$

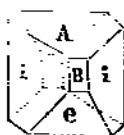
2,1285 sostanza perdè 0,587 acqua a 150°, o sia

27,56 per 100: il calcolo indicherebbe 27,78.

La forma fondamentale di tali cristalli è un prisma rombico monoclino di 76° 22'.

La base è inclinata sullo spigolo corrispondente all'angolo diedro laterale acuto di 46° 57'. Per gli assi si ha la proporzione:

$$a:b:c :: 1:0,8416:0,4837.$$



		ANGOLI	
		Misurati	Calcolati
A sopra B		152° 51'	153°, 3'
A	i	114° 57'	
A	e	77° 45'	
i	i	76° 22'	

SIMBOLI DELLE FACCE

A	$a : \infty b : \infty c$
B	$\infty a : b : \infty c$
e	$a : b : \infty c$
i	$\infty a : b : c$

*Naftionato di zinco.* — Si ottiene per doppia decomposizione disciogliendo in una piccola quantità di acqua bollente due parti in peso di naftionato di soda ed una di solfato di zinco. Col raffreddamento del liquido il sale cristallizza in larghe lamine perlacee che hanno l'apparenza della naftalina. Talvolta la soluzione non cristallizza, sebbene del tutto raffreddata; basta in tal caso agitare il liquido per determinare la cristallizzazione del sale.

Depurato per mezzo di varie cristallizzazioni prima nell'alcole e poi nell'acqua, si presenta in lamine allungate di figura romboidale, trasparenti e di color rosso. È solubilissimo nell'acqua; si scioglie pure nell'alcole anidro, massime coll'aiuto del calore, e col raffreddamento cristallizza in prismi corti quadrangolari. Riscaldato alla temperatura di 90° circa comincia a perdere la sua acqua di cristallizzazione e diviene opaco; ma per renderlo intieramente anidro bisogna riscaldarlo per molto tempo in una corrente d'aria secca ad una temperatura di 150° a 160°. Ad un grado di calore più forte si decompone sviluppando il solito vapore aromatico, e più tardi dell'acido solforoso, come fanno gli altri naftionati.

*Naftionato di piombo.* — Disciogliendo nello stesso liquido naftionato di soda ed acetato di piombo, i due sali non si decompongono, e coll'evaporazione cristallizzano separatamente. Se invece si fa disciogliere a caldo del nitrato di piombo in una soluzione abbastanza concentrata di naftionato di soda, col raf-

freddamento del liquido cristallizza il naftionato di piombo in aghetti corti di color rossastro.

Il sale in questione non si ottiene mai bianco; ma è sempre più o meno colorato in rosso. È passabilmente solubile nell'acqua, ma insolubile nell'alcole. Cristallizza talvolta in aghetti aggruppati intorno ad un centro comune, talaltra in piccoli grani. Facendolo bollire nell'acqua si altera: la soluzione in tal caso si colora in rosso e perde a poco a poco la facoltà di cristallizzare. Questo sale arrossa la carta di laccamuffa.

Riscaldato a  $150^{\circ}$  in una corrente d'aria secca, abbandona due equivalenti d'acqua. La sua formula è per conseguenza  $PbO, C^{20}H^8AzS^2O^5 + 2Aq$ . Difatto,

2, 0575 Naftionato di piombo perdè 0, 106 a  $150^{\circ}$ ,

o sia 5, 15 per 100.

Il calcolo darebbe 5, 24.

*Naftionato di rame.* — Il sale di protossido non esiste. Versando del solfato di rame in una soluzione di naftionato di soda, il liquido si colora fortemente in rosso, ma non si ottiene precipitato di sorta. Versandovi dell'alcole, si forma un precipitato cristallino che è il solfato di rame messovi in eccesso. Il liquido evaporato a secco nel vuoto della macchina pneumatica, lascia un residuo di color rosso-bruno che non offre il più leggiero indizio di cristallizzazione. Questo residuo ridisciolto nell'acqua e trattato con una soluzione di potassa caustica precipita del sottossido di rame idrato. Il che fa vedere che l'acido naftionico riduce parzialmente il protossido di rame, trasformandolo in sottossido.

*Naftionato d'argento.* — Si ottiene facilmente versando una soluzione di nitrato d'argento perfettamente neutro nel naftionato di soda. Il precipitato bianco che si forma sulle prime si ridiscioglie, ma indi a poco diviene permanente e prende l'aspetto di una polvere bianca leggiera e caseosa, che talvolta conserva gli stessi caratteri per tutto il tempo che s'impiega a prepararlo, talaltra si converte rapidamente in cristallini granulosi pesanti e di splendore adamantino.

Il naftionato d'argento è un poco solubile nell'acqua, soprattutto a caldo, ed in quest'ultimo caso cristallizza col raffreddamento del liquido. Esposto all'azione della luce diviene grigiastro; ma la decomposizione non fa ulteriori progressi. Sottoposto all'azione del calore, si decompone tranquillamente esalando i prodotti volatili che risultano dalla decomposizione degli altri naftionati, e lascia un residuo di argento mescolato a molto carbone, che brucia con grandissima difficoltà, tanto che per determinare la quantità di argento contenuta in questo sale, sono stato costretto a completare la combustione del residuo precedente in una corrente di gas ossigeno.

È un fatto singolare che l'acido naftionico possa non solo combinarsi col l'ossido d'argento, ma formare ancora un sale abbastanza stabile, mentre invece

riduce immediatamente l'ossido di rame che certamente è molto più stabile del primo. Questa apparente anomalia dipende, a mio avviso, dall'essere l'ossido di argento una base più energica dell'ossido di rame, e che per conseguenza satura assai meglio l'acidità dell'acido naftionico, il quale siccome si è già detto, si altera allo stato libero, mentr'è stabilissimo in presenza delle basi alcaline.

Il naftionato d'argento analizzato sì nella modificazione amorfa, che in quella cristallina mi ha dato la stessa composizione, che è rappresentata dalla formula  $C^{20}H^{10}AgAzS^2O^8 = AgO, C^{20}H^{10}AzS^2O^5 + 2Aq$ , colla quale concordano i dati delle seguenti analisi.

Carbonio e idrogeno,

I. 0,582 Sale cristallizzato produsse 0,1055 acqua e 0,483 acido carbonico.

II. 0,432 Sale amorfo 0,117 acqua e 0,542 acido carbonico.

Azoto,

0,5565 Sale cristallizzato diede 20 cent. cub. azoto umido a 21° e 0<sup>m</sup>,7655.

Solfo,

I. 0,564 Sale cristallizzato 0,3745 solfato di barite.

II. 0,5015 Sale amorfo 0,540 solfato di barite.

Argento,

I. 0,5195 Sale cristallizzato lasciò 0,163 argento metallico.

II. 0,744 Sale amorfo 0,2555 argento metallico.

Traducendo in centesimi i dati delle analisi precedenti, si avrà:

	Analisi		Calcolo
	(Sale crist.)	(Sale amorfo)	
Carbonio	34,48	34,21	34,48
Idrogeno	5,07	5,00	2,88
Azoto	4,16	»	4,02
Solfo	9,12	9,31	9,20
Ossigeno	17,80	»	18,39
Argento	31,57	31,58	31,05
	<u>100,00</u>		<u>100,00.</u>

D'altra parte riscaldando 1,7675 di naftionato d'argento alla temperatura di 120°, ebbi una perdita d'acqua di 0,0925 che non divenne maggiore a 150°, corrispondente a 5,25 per 100.

Il calcolo darebbe 5,17.

*Naftionato d'argento ammoniacale.* — Trattando il sale precedente con acqua calda, ed aggiungendo al liquido dell'ammoniaca, si forma una soluzione perfet-

tamente limpida e scolorita, che col raffreddamento lascia depositare il naftionato d'argento ammoniacale in cristalli granulosi di color bianco grigiastro. Questo sale si altera pochissimo in presenza della luce, e somiglia per l'aspetto alla varietà cristallizzata del sale precedente. Contiene gli elementi del naftionato d'argento e quelli di due equivalenti di ammoniaca. La sua formula è per conseguenza  $C^{20}H^{16}AgAz^3S^2O^8 = AgO, Az^2H^6 + C^{20}H^8AzS^2O^8 + 2Aq.$

0,5968 sostanza diede 0,233 acqua e 0,6937 acido carbonico.

0,642 sostanza produsse 56,5 cent. cub. azoto saturo di umidità a  $10^{\circ},5$  e  $0^m,773$ .

0,4245 sostanza bruciata in una corrente di gas ossigeno lasciò 0,1225 argento metallico.

Da cui si ricava per 100 parti,

	<i>Calcolo</i>	<i>Analisi</i>
Carbonio	51,41	51,70
Idrogeno	4,19	4,33
Azoto	10,99	10,76
Solfo	8,38	"
Ossigeno	16,76	"
Argento	28,27	28,85 (*)
	<u>100,00.</u>	

Siccome questo sale si decompone col riscaldamento, sviluppando ammoniaca, non ho potuto verificare coll'esperienza la preesistenza de' due equivalenti d'acqua che la composizione elementare autorizza ad ammettervi.

*Acido tionaftamico.* — Ho già accennato che il liquido giallo derivante dal trattamento della nitronaftalina col solfito d'ammoniaca, oltre l'acido naftionico già descritto, contiene un altro prodotto anch'esso di natura acida, cui ho dato il nome di *acido tionaftamico*. Il corpo cristallizzato di color giallo arancio che si deposita col raffreddamento del liquido debitamente evaporato, non è altra cosa che il tionaftamato d'ammoniaca, il quale si può ottenere abbastanza puro con reiterate cristallizzazioni nell'acqua o nell'alcole. Ma se per mezzo di un altro acido si tenta d'isolare l'acido tionaftamico, questo, appena divenuto libero, si scinde in acido solforico ed in un'altra sostanza azotata di natura basica, che presenta tutti i caratteri assegnati da Zinin alla naftalidina da lui ottenuta sottoponendo la nitronaftalina all'azione del solfuro d'ammonio. Per tal ragione aggiungendo un acido libero alla soluzione d'un tionaftamato, anche alla temperatura ordinaria, cristallizza il solfato di naftalidina, ond'è che se

(\*) L'analisi dà un leggiero eccesso di carbonio e di argento e un po' meno di azoto di quello che indicherebbe il calcolo. Secondo ogni probabilità questa differenza deriva da ciò che il sale, lasciato all'aria libera, sviluppa qualche traccia di ammoniaca.



poi si versa del cloruro di bario, vi cagiona un abbondante precipitato di solfato di barite, mentre l'ammoniaca ne precipita l'alcaloide. Lo stesso acido acetico è capace di produrre tale decomposizione; l'acido tionaftamico per conseguenza non si può ottenere allo stato libero.

I tionaftamati sono tutti solubili e cristallizzati, e si somigliano moltissimo per l'aspetto e per il colore. Allo stato solido si presentano in larghe lamine perlacee di color rossastro o ametisto, in modo da imitare l'apparenza dello smalto interno di certe conchiglie. Le loro soluzioni non sono precipitate da nessun reagente; gli acidi le decompongono, e se sono abbastanza concentrate, cristallizza il solfato di naftalidina. Tali soluzioni, lasciate in contatto dell'aria, si alterano prontamente colorandosi in rosso bruno, massime in presenza degli acidi liberi e coll'azione del calore o della luce solare. Gli alcali al contrario ne aumentano la stabilità, ed è per questa ragione che i tionaftamati si ottengono assai meno colorati quando si fanno cristallizzare in contatto di un leggero eccesso di base.

Sebbene sembri che i sali dell'acido tionaftamico perfettamente puri siano privi di colore, non sono mai riuscito ad ottenerli del tutto bianchi; ciò non ostante la traccia di materia colorante che così ostinatamente vi aderisce non influisce sensibilmente sulla composizione. Il coloramento che sogliono presentare deriva dall'azione che l'ossigeno dell'aria esercita sulla naftalidina, la quale si trasforma in una resina di color violaceo, e siccome in tal caso per ogni equivalente di tionaftamato che si decompone, divengono liberi due equivalenti di acido solforico, di cui solo uno resta saturato dalla base del sale, il liquido diviene necessariamente acido, e questa cagione aggiunta alla prima contribuisce potentemente ad accelerarne la decomposizione. Se si riscalda per molto tempo una soluzione di tionaftamato di potassa perfettamente neutro ad una temperatura di 80° o 90°, avendo cura di rimpiazzare di tanto in tanto l'acqua evaporata, si osservano i seguenti fenomeni. Il liquido sulle prime si colora, poi una materia resinosa fusa si rende alla superficie e vi galleggia: saggiato in tale stato, presenta reazioni acide marcatissime, il cloruro di bario vi produce un abbondante precipitato di solfato di barite, mentre l'ammoniaca ne precipita la naftalidina; inoltre filtrando la soluzione e lasciandola raffreddare, cristallizza del solfato di naftalidina. Se invece si riscalda allo stesso modo una soluzione di tionaftamato di potassa dopo di avervi aggiunto una traccia piccolissima di potassa caustica, per quanto si prolunghi l'azione del calore non si formerà nè acido solforico, nè naftalidina, nè si osserverà alcuno de' fenomeni di sopra descritti: il sale resterà inalterato, sicchè si potrà far cristallizzare coll'evaporazione del liquido. È notevole che per rendere stabile il tionaftamato di potassa basti una quantità di alcali così piccola da non comunicare alla soluzione del sale una reazione sensibile alla carta reagente.

Distillando un tionaftamato con un eccesso di calce effiorita, si ottiene un liquido oleoso che raffreddandosi cristallizza, e non è altra cosa che la naftalidina scoperta da Zinin.

Le combinazioni dell'acido tionaftamico colle basi si possono facilmente ottenere per doppia decomposizione per mezzo del sale ammoniacale, il quale si forma in quantità abbondante nel trattamento diretto della nitronaftalina col solfito d'ammoniaca. Il tionaftamato d'ammoniaca per altro presenta due inconvenienti: si altera molto più facilmente degli altri sali, ed essendo solubilissimo sì nell'acqua che nell'alcole, se ne perde una gran quantità quando per depurarlo si fa cristallizzare. Ond'è che avendo una certa quantità di tionaftamato d'ammoniaca greggio, è preferibile di convertirlo immediatamente in sale di potassa, il quale non è molto solubile nell'acqua, e meno assai in un miscuglio di acqua e di alcole; si altera assai meno del sale di ammoniaca, e si presta benissimo alla preparazione degli altri tionaftamati.

*Tionaftamato d'ammoniaca.* — Per depurare il prodotto greggio ottenuto col metodo di sopra descritto, si discioglie nel doppio del suo peso di acqua bollente e si fa cristallizzare. Per prevenire la decomposizione del sale giova aggiungere alla soluzione qualche goccia di ammoniaca.

Cristallizza in laminette micacee di color rossastro, solubilissime nell'acqua e nell'alcole. L'analisi di questo sale mi ha dato risultati molto discordanti, che perciò stimo inutile di riferire.

*Tionaftamato di potassa.* — Questo sale si prepara facilmente, ma non sono riuscito ad ottenerlo affatto scolorito nè con reiterate cristallizzazioni, nè per mezzo del carbone animale. Si ottiene facendo bollire con carbonato di potassa una soluzione di tionaftamato d'ammoniaca finchè non sia cessato lo sviluppo de' vapori ammoniacali. È utile impiegare un eccesso di carbonato alcalino il quale diminuendo la solubilità del sale ne facilita la cristallizzazione, ed inoltre lo preserva dall'azione alteratrice dell'aria. Col raffreddamento del liquido il tionaftamato di potassa cristallizza in larghe lamine perlacee come l'acido borico.

È solubilissimo nell'acqua pura, pochissimo solubile nelle soluzioni di potassa caustica o di carbonato di potassa, e tanto meno quanto maggiore è l'alcalinità del liquido, appena solubile nell'alcole. Riscaldato a 150° in una corrente d'aria secca non diminuisce di peso, per cui si può considerare come anidro.

Avendone fatta l'analisi, ho ottenuto i seguenti risultati:

Carbonio e idrogeno,

I. 0,508 sostanza, 0,1485 acqua e 0,855 acido carbonico.

II. 0,4115 idem, 0,119 idem e 0,6925 idem.

Per l'azoto,

0,626 sostanza, produsse 28,2 cent. cub. gas azoto saturo di umidità a 5°,5 e 0°,761.

Per il solfo,

I. 0,614 sostanza, 0,5565 solfato di barite.

II. 0,873 idem, 0,7775 idem.

Per il potassio,

0,784 sostanza, 0,259 solfato di potassa perfettamente neutro.

I quali conducono alla formula  $C^{20}H^8KAzS^2O^6 = KO + C^{20}H^8AzS^2O^5$ , come si deduce confrontando i seguenti numeri ottenuti coll'esperienza con quelli dedotti dalla formula per mezzo del calcolo,

	Calcolo	Analisi	
		I.	II.
Carbonio	45,97	45,79	45,89
Idrogeno	3,06	3,24	3,21
Azoto	5,56	5,53	5,53
Solfo	12,26	12,54	12,13
Potassio	14,98	14,83	14,83
Ossigeno	18,57	18,27	18,41
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

*Tionaftamato di soda.* — Si prepara come il sale di potassa decomponendo il tionaftamato di ammoniaca per mezzo del carbonato di soda, nelle stesse condizioni e colle stesse avvertenze.

È poco solubile nell'acqua fredda, solubilissimo nell'acqua bollente, da cui col raffreddamento cristallizza in lamelle dotate di splendore micaceo ed aggruppate insieme in masse mammellonari di color rossastro. È pochissimo solubile in una soluzione di carbonato di soda, massime se è molto concentrata.

*Tionaftamato di piombo.* — Si ottiene versando del nitrato di piombo in una soluzione concentrata e bollente di tionaftamato di potassa. A misura che il liquido si raffredda il sale di piombo si deposita in grani cristallini che si depurano con una seconda cristallizzazione. È necessario che il tionaftamato di potassa sia in eccesso rispetto al nitrato di piombo; mentre nel caso opposto si precipita un sale doppio, che pare formato da equivalenti eguali di nitrato e tionaftamato.

Il tionaftamato di piombo si presenta in polvere cristallina, leggiera, di color rossastro, pochissimo solubile nell'acqua e quasi affatto insolubile nell'alcole.

*Tionaftamato ed acetato di piombo.* — Mescolando due soluzioni concentrate e quasi bollenti, l'una di tionaftamato di potassa, l'altra di acetato di piombo acidulata con acido acetico, col raffreddamento del liquido cristallizza un sale doppio in lamine allungate e riunite intorno ad un centro comune. È necessario peraltro che l'acetato di piombo sia in eccesso rispetto al tionaftamato di potassa.

Questo sale è poco solubile a freddo, più solubile a caldo, di aspetto perlaceo e di color rossastro come tutti i sali dell'acido tionaftamico. Trattato con acido solforico, dà acido acetico ed i soliti prodotti della decomposizione dell'acido tionaftamico. Col riscaldamento in una corrente d'aria secca non perde acqua. La sua composizione è rappresentata dalla formula  $C^{20}H^{11}Pb^2AzS^2O^{10} = PbO, C^{20}H^8AzS^2O^5 + PbO, C^4H^3O^5$  colla quale si accordano i risultati delle analisi seguenti.

Il piombo fu determinato allo stato di solfato decomponendo il sale con acido solforico concentrato e calcinando il residuo:

0,5685 sostanza diede 0,350 solfato di piombo.

Per determinare il solfo decomposi il sale facendolo bollire con una soluzione di carbonato di soda. Il liquido separato dal carbonato di piombo, venne riscaldato con un eccesso di acido idroclorico, e l'acido solforico prodotto fu precipitato per mezzo del cloruro di bario.

0,645 sostanza trattata in tal modo, produsse 0,309 solfato di barite.

D'altra parte,

1,0745 sostanza diede 26,5 cent. cub. gas azoto saturo di umidità a  $9^{\circ},5$  e  $0^m,7648$ .

D'onde si cava per la composizione in centesimi,

	<i>Calcolo</i>	<i>Analisi</i>
Carbonio	29,51	»
Idrogeno	2,25	»
Azoto	2,87	2,99
Solfo	6,56	6,55
Piombo	42,42	42,07
Ossigeno	16,39	»
	<u>100,00.</u>	

*Tionaftamato di barite.* — Questo sale si prepara facilmente per doppia decomposizione mescolando due soluzioni concentrate e bollenti, l'una di cloruro di bario, l'altra di tionaftamato di potassa. Col raffreddamento il tionaftamato di barite cristallizza in lamine micacee di color rossastro. La sua formula è  $C^{20}H^{11}BaAzS^2O^9 = BaO, C^{20}H^8AzS^2O^5 + 3Aq$ .

Col riscaldamento abbandona i tre equivalenti di acqua di cristallizzazione che contiene e diventa anidro. Difatto,

1,968 Sale cristallizzato riscaldato a  $120^{\circ}$  perdè 0,168 acqua, o sia 8,53 per 100: il calcolo darebbe 8,50.

Per l'idrogeno ed il carbonio,

0,548 sostanza produsse 0,187 acqua e 0,750 acido carbonico.

Per determinare il solfo disciolsi 0,9065 del sale precedente nell'acqua



calda, vi aggiungi dell'acido idroclorico e feci bollire la soluzione per qualche istante: si formò un precipitato di solfato di barite che raccolto, lavato e pesato, fu trovato 0,331. Il liquido separato dal solfato di barite, fu precipitato con cloruro di bario: questa seconda quantità di solfato di barite, eguale alla prima, pesò 0,5515. Dunque,

I. 0,9065 Tionaftamato di barite diede 0,331 solfato di barite contenente tutto il bario, e  $0,331 + 0,5515 = 0,6625$  solfato di barite contenente tutto il solfo del sale.

Questa esperienza inoltre dimostra che la quantità di acido solforico risultante dalla decomposizione dell'acido tionaftamico contenuto nel sale di barite è esattamente doppia di quella che si richiederebbe per saturare la base.

II. 0,680 dello stesso sale calcinato con acido solforico, lasciò per residuo 0,251 di solfato di barite.

D'onde si ha per 100 parti,

	<i>Calcolo</i>	<i>Analisi</i>	
		I.	II.
Carbonio	57,75	37,52	"
Idrogeno	5,46	5,78	"
Azoto	4,41	"	"
Solfo	10,07	10,04	"
Bario	21,59	21,45	21,68
Ossigeno	22,72	"	"
	100,00		

I sali di calce e di magnesia sono solubilissimi e somigliano sì per il colore che per l'aspetto agli altri tionaftamati.

Abbiamo veduto che sotto l'influenza degli acidi liberi l'acido tionaftamico si decompone trasformandosi in acido solforico e naftalidina. Questa reazione è così netta che con tal metodo si possono facilmente preparare la naftalidina ed i suoi sali.

Versando dell'acido solforico diluito in una soluzione di tionaftamato di potassa, di soda o d'ammoniaca e riscaldando il miscuglio, anche prima che il liquido cominci a bollire, si forma una poltiglia cristallina, e se la soluzione è abbastanza concentrata si rapprende in un ammasso di cristalli lamellari dotati di splendore argentino. Seguitando a riscaldare, i cristalli si ridisciolgono e col raffreddamento si depositano di nuovo. Questi cristalli depurati con varie cristallizzazioni nell'acqua o nell'alcole, costituiscono il solfato di naftalidina descritto da Zinin.

L'idroclorato si prepara col metodo seguente. Si riscalda una soluzione acquosa abbastanza concentrata di tionaftamato di potassa, di soda o di ammo-

niaca finchè sia vicina a bollire, ed in tale stato vi si aggiunge dell'acido idroclorico puro, indi si fa bollire il miscuglio per qualche istante. Se la soluzione è molto concentrata, si forma anche a caldo, un deposito cristallino composto di solfato e idroclorato di naftalidina; in tal caso si aggiunge un poco d'acqua e si riscalda finchè tutto il deposito sia ridisciolto. Ciò eseguito, si precipita tutto l'acido solforico per mezzo del cloruro di bario in eccesso, si riscalda di nuovo e si filtra il liquido ancora bollente per separarlo dal solfato di barite. Col raffreddamento l'idroclorato di naftalidina cristallizza in lunghi aghetti aggruppati intorno ad un centro comune. Aggiungendo dell'acido idroclorico concentrato all'acqua madre, cristallizza una nuova quantità dell'idroclorato di sopra descritto, il quale è tanto meno solubile quanto maggiore è la quantità di acido idroclorico che il liquido contiene. Un'avvertenza necessaria alla buona riuscita dell'operazione è quella d'impiegare acido idroclorico puro; che se invece si facesse uso di quello del commercio, si otterrebbe un prodotto molto colorato per la presenza del percloruro di ferro, il quale, come tra poco vedrassi, altera profondamente la naftalidina ed i suoi sali.

L'idroclorato così ottenuto è alterabilissimo sotto l'influenza dell'ossigeno dell'aria, soprattutto allo stato umido, nè è possibile depurarlo facendolo cristallizzare, sia nell'acqua, sia nell'alcole. Esposto all'azione del calore, in gran parte si volatilizza, mentre qualche traccia si decompone. Il prodotto sublimato si presenta in fiocchi cristallini, leggieri e bianchi come la neve. In tale stato è inalterabile, ed esposto all'aria, anche per più mesi, non presenta il più leggiero indizio di coloramento.

Si può ottenere facilmente ed in abbondanza la naftalidina, distillando un tionaftamato, o meglio ancora l'idroclorato precedentemente descritto con un eccesso di calce effiorita. Questo metodo ne produce in tale abbondanza e con tanta facilità, che forse è preferibile a quello impiegato da Zinin.

La naftalidina ed i suoi sali indistintamente presentano una reazione caratteristica di cui non trovo fatta nessuna menzione: il percloruro di ferro, il nitrato d'argento, il bicloruro d'oro, ed in generale i corpi ossidanti, alcuni immediatamente, altri dopo un certo tempo, vi producono un precipitato di color ceruleo bellissimo che dopo qualche istante volge al paonazzo. Questo precipitato costituisce un prodotto d'ossidazione della naftalidina, al quale darò il nome di *naftameina*.

Per preparare la naftameina si discioglie l'idroclorato di naftalidina nell'alcole, e si diluisce la soluzione con acqua. Nel caso che il liquido s'intorbidasse, bisognerebbe aggiungere un po' di alcole finchè non fosse ristabilita la trasparenza; indi agitando continuamente, vi si fa cadere goccia a goccia una soluzione diluita di percloruro di ferro in leggiero eccesso. Si lascia riposare il liquido per qualche ora agitandolo di tanto in tanto, indi si filtra e si lava il

precipitato prima con acqua finchè il liquido che passa non intorbida più la soluzione di nitrato d'argento, poi con alcole. Finalmente si dissecca il prodotto nel vuoto pneumatico. La soluzione in cui la naftameina s'è precipitata contiene una gran quantità di protocloruro di ferro e di cloruro d'ammonio, e però versandovi della potassa si forma un precipitato nero di ossido di ferro magnetico, e si sviluppano abbondanti vapori ammoniacali. Questa esperienza dimostra in modo evidente che la naftalidina trasformandosi in naftameina, perde idrogeno e gli elementi dell'ammoniaca.

La naftameina così ottenuta è una polvere leggiera, amorfa, di colore paonazzo carico, di modo che somiglia moltissimo all'orceina di Robiquet. Messa in contatto dell'acqua, vi galleggia alla superficie senza bagnarsi. È insolubile nell'acqua, nell'ammoniaca e nella potassa caustica. L'alcole ne discioglie una piccola quantità acquistandone il colore. L'etere la discioglie abbondantemente; la soluzione è di color paonazzo, e coll'evaporazione spontanea deposita la naftameina allo stato di polvere amorfa. L'acido solforico concentrato la discioglie a freddo producendo un liquido azzurro che somiglia ad una soluzione d'indaco nell'acido solforico; l'acqua ne precipita la naftameina alquanto alterata. È solubile pure nell'acido acetico concentrato; la soluzione è di un bel color violaceo e non è precipitata dall'acqua pura; ma gli acidi, come l'acido solforico, idroclorico, nitrico, ossalico; gli alcali come l'ammoniaca, la potassa, la soda; i cloruri di sodio, d'ammonio, di platino, di ferro, di mercurio, di bario; i solfati di soda, di protossido di ferro, di magnesia; i nitrati di barite, di argento, il prussiato giallo e rosso di potassa, il fosfato di soda, l'acetato di piombo, l'ossalato d'ammoniaca precipitano tutta la naftameina disciolta, lasciando un liquido affatto scolorito. Infine di tutti i corpi con cui ho fatto il saggio, uno solo ne ho trovato che non precipita la soluzione acetica di naftameina, ed è l'acido tartarico.

La naftameina esposta all'azione del calore si fonde, indi si decompone, esalando il solito vapore aromatico che possiede in tutto l'odore della naftalidina, ed in ultimo rimane un carbone lucido di difficile combustione, il quale si consuma senza lasciar residuo di sorta. Il colore che prendono i tionaftamati sotto l'influenza dell'aria e della luce è dovuto senza dubbio alla naftameina che in tal caso si forma, accompagnata probabilmente da altri prodotti.

Avendo fatto l'analisi di tale sostanza, impiegando prodotti provenienti da preparazioni diverse, ho ottenuto de' risultati che non si accordano bene fra di loro, e che però mi astengo dal riferire. Per ora non ho avuto il tempo d'indagare la causa di così fatte differenze; ma probabilmente riprenderò l'esame di questa sostanza in altra occasione.

Dall'esperienze descritte nel corso di questa memoria risulta che sotto l'influenza del solfito d'ammoniaca, la nitronaftalina si trasforma in naftalidina,

come per l'azione del solfuro di ammonio, colla differenza per altro che nel caso del solfito, la naftalidina prodotta si accoppia coll'acido solforico derivante dall'ossidazione dell'acido solforoso, per formare due nuovi corpi di natura acida, rappresentati entrambi dalla formula  $C^{10}H^8AzS^2O^6 = HO + C^{10}H^8AzS^2O^5$ . L'acido naftionico e l'acido tionaftamico, considerati sotto questo punto di vista, hanno la più perfetta analogia cogli acidi formati per l'accoppiamento dell'acido solforico colle altre materie organiche. Tuttavia le condizioni in cui si formano gli acidi vinici ordinari sono ben diverse da quelle che danno origine all'acido naftionico ed all'acido tionaftamico. I primi si ottengono trattando le sostanze organiche coll'acido solforico concentratissimo, e spesse volte bisogna ricorrere all'acido solforico anidro. Si sa difatto che sottoponendo l'alcole all'azione dell'acido solforico a due equivalenti d'acqua, non si ottiene traccia di acido solfovinico. Quindi non senza ragione si ammette dai Chimici che la forte affinità dell'acido solforico per l'acqua sia la causa principale che determina la formazione di quest'ultima per la reazione dell'ossigeno dell'acido sull'idrogeno del corpo organico, e per conseguenza l'accoppiamento. L'azione che il solfito d'ammoniaca esercita sulla nitronaftalina fa vedere che l'accoppiamento può aver luogo anche in presenza d'una gran quantità di acqua, quando l'acido solforico e la materia organica s'incontrano allo stato nascente.

Quanto all'acido tionaftamico, la grande facilità con cui si converte in acido solforico e naftalidina prova abbastanza che nasce dall'accoppiamento di questi due corpi. L'acido naftionico invece è un composto stabilissimo, circostanza che è poco favorevole a tale ipotesi; ma d'altra parte avendo riguardo alle condizioni in cui i prefati corpi si formano, sarebbe poco plausibile assegnare all'uno un'origine diversa da quella dell'altro.

Il caso di prodotti isomeri generati per l'accoppiamento degli stessi corpi non è certamente nuovo in Chimica organica. L'acido solfovinico e l'acido isetionico sono isomeri e presentano le stesse differenze di stabilità che si osservano tra l'acido tionaftamico e l'acido naftionico; ma fra' due primi esiste almeno differenza di origine, che potrebbe fino ad un certo segno spiegare l'isomeria de' prodotti; mentre l'acido tionaftamico e l'acido naftionico si formano simultaneamente, nelle stesse condizioni e sotto l'influenza degli stessi corpi, sicchè sarebbe impossibile ascrivere l'isomeria de' due ultimi alla stessa causa. D'altronde non si potrebbe ammettere che l'uno di essi derivi dall'altro per un'azione secondaria del solfito d'ammoniaca, mentre in ciascuna operazione si formano in quantità presso a poco eguali, e per quanto avessi tentato non sono mai riuscito a trasformare l'uno nell'altro, sottoponendoli all'azione di diversi reagenti, e soprattutto a quella dello stesso solfito d'ammoniaca. Del resto egli è impossibile nello stato presente della scienza di risolvere queste oscurissime



questioni di chimica molecolare, per cui dobbiamo limitarci a ravvicinare i nuovi fatti che si vanno acquistando ad altri fatti analoghi che la scienza possiede, indicando non solo le analogie, ma ben anco le differenze, ed è appunto con questo intendimento che ho cercato di stabilire un confronto tra i prodotti dell'accoppiamento della naftalidina e quelli dell'alcole vinico.

