

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

Gelatina.

Non nasce nemmeno dopo un mese. Nasce con ritardo di 15-20 giorni con colonie più abbondanti in superficie e meno in profondità in modo da formare come un imbuto; rotondeggianti, granulose.

Latte.

Coagula dopo 48^h. Non coagula nemmeno dopo 23 giorni dall'innesto.

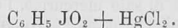
In breve, il germe della prole, dopo rivirulentato, si comporta come il campione che serve da anni per preparare le colture più attive nelle ricerche di laboratorio.

Chimica. — *Di alcuni sali doppi che i derivati jodilici* ⁽¹⁾ *formano col cloruro e col bromuro di mercurio* ⁽²⁾. Nota di L. MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Molti sali doppi tra sostanze organiche ed i sali alogenati del mercurio furono descritti da vari autori, anzi recentemente alcuni hanno anche cercato di dare una spiegazione del fenomeno.

Qui riporto i primi risultati di alcune ricerche da me fatte nel gruppo dei derivati jodilici.

I sali su cui intendo riferire sono sali doppi del tipo



Questi sali si ottengono per diverse vie e cioè: a) sciogliendo a caldo in acqua il rispettivo jodilderivato e poi aggiungendovi il cloruro od il bro-

(1) Dovendo parlare in questa Nota di alcuni derivati jodurati aromatici, osservo come la nomenclatura da me adottata nei singoli casi sia la seguente:

- C_6H_5J jodobenzolo,
- $C_6H_4JCl_2$ bicloruro di jodobenzolo,
- C_6H_5JO jodosobenzolo,
- $C_6H_5JO_2$ jodilbenzolo.

Il nome di derivati jodilici o jodilderivati è stato proposto da Ortoleva (Gazz. chim. ital. 1900, II, 1), e mi sembra opportuno.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale nella R. Università di Bologna.

muro di mercurio; *b*) trattando il bichloruro di jodobenzolo con cloruro mercurico in soluzione acquosa; *c*) nel caso del jodilbenzolo, il sale col cloruro mercurico si può anche ottenere facendo passare una corrente di cloro secco in una soluzione di jodobenzolo in acido acetico glaciale ed in presenza di ossido giallo di mercurio.

Questi sali si presentano tutti in bellissimi cristalli aghiformi, variamente raggruppati: in generale si nota che quelli col cloruro mercurico sono meglio sviluppati, che non quelli col bromuro mercurico: questi d'ordinario si presentano in cristallini esilissimi e avvicinati fittamente in modo da simulare coi loro svariati intrecci certe muffe e raccolti su filtro hanno l'aspetto di bambagia. Tutti sono bianchissimi, alcuni hanno splendore argentino.

Sono abbastanza stabili all'azione del calore; non scoppiano per riscaldamento, come i rispettivi jodilderivati che contengono, anzi la stabilità dei sali col bromuro di mercurio è forse maggiore che non quella dei sali col sublimato, tanto che se si può osservare annerimento tra i 200-300° per questi ultimi, si nota un semplice ingiallimento per quelli col bromuro.

Finora ho preparato i sali doppi dei seguenti derivati jodilici:

jodilbenzolo,
o-jodiltoluolo,
m-jodiltoluolo,
p-jodiltoluolo;

ed ho anche tentato la preparazione dei sali di parecchi altri jodilcomposti nell'intento di studiare l'influenza dei vari gruppi sostituenti sopra la proprietà di formare questi sali doppi.

Che i gruppi sostituenti, anche per quanto riguarda la loro diversa posizione rispetto al gruppo $-JO_2$, possano influire su detta proprietà, mi pare fuori dubbio per il fatto che, mentre il jodilbenzolo, il m- ed il p-jodiltoluolo, cristallizzano con una molecola di sale mercurico, l'o-jodiltoluolo invece mostra grande tendenza a formar sali con mezza molecola di cloruro o di bromuro mercurico, tanto che le prove fatte per ottenere sali con una molecola hanno dato finora risultati negativi.

Può a questo riguardo tornar utile lo studiare il comportamento dei tre jodilderivati dell'etilbenzolo.

Si aggiunga che tra gli altri jodilcomposti da me studiati, quelli che contengono alogeni in posizione *para* rispetto al gruppo $-JO_2$ non danno sali doppi. La ricerca venne fatta col p-clorojodilbenzolo, col p-bromojodilbenzolo, col p-jodojodilbenzolo: tutte queste sostanze si separano inalterate dalle loro soluzioni acquose sebbene in presenza di cloruro o bromuro mercurico.

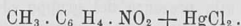
Le ricerche tentate con jodilderivati contenenti altri gruppi sostituenti non poterono essere condotte a termine, causa la pochissima solubilità di dette sostanze.

Per la grande somiglianza di struttura che esiste fra i jodilderivati ed i nitroderivati aromatici



vollì vedere se pure questi ultimi fossero capaci di cristallizzare coi sali alogenati dal mercurio.

Le esperienze furono eseguite con vari nitroderivati e cioè col p-nitrotoluolo, m-cloronitrobenzolo, m-dinitrobenzolo, i quali essendo solidi alla temperatura ordinaria meglio si prestavano per questo genere di ricerche. Nel solo caso del p-nitrotoluolo e cloruro mercurico potei finora isolare dalla soluzione alcoolica una sostanza ben cristallizzata, abbastanza stabile, che all'analisi diede numeri concordanti abbastanza bene colla formola



L'esistenza di questo sale doppio avvicina nel comportamento chimico (almeno per quanto riguarda tale proprietà di cristallizzare coi sali alogenati dal mercurio) le sostanze che contengono il gruppo $-JO_2$ a quelle contenenti il gruppo $-NO_2$.

La proprietà dei nitroderivati a formare sali doppi col cloruro mercurico, accertata per ora solo nel caso del p-nitrotoluolo, ha bisogno di essere studiata per altri composti dello stesso tipo ed il metodo da seguirsi in queste ricerche potrà variare. Anzi ho già intrapresi studi al riguardo e mi riservo di comunicare i risultati a tempo opportuno.

Preparai ancora il p-nitrojodilbenzolo per vedere se questa sostanza, la quale contiene contemporaneamente un gruppo $-NO_2$ ed un gruppo $-JO_2$, avesse formato un sale doppio con due molecole di cloruro mercurico. Purtroppo questo corpo è così poco solubile in acqua ed in solventi che si prestino al caso, che non potei giungere ad alcun risultato soddisfacente. Il p-nitrojodilbenzolo è bensì solubile in acido acetico glaciale, ma da questo solvente lo si riottiene puro, anche se sono presenti sali di mercurio.

I jodilderivati che mi servirono per queste ricerche furono preparati col metodo Ortoleva⁽¹⁾ (corrente di cloro in soluzione acquoso-piridica del joduro organico): solo nel caso dell'o-jodiltoluolo seguì il metodo di Willgerodt⁽²⁾, cioè preparazione del bicloruro di o-jodosotoluolo, trasformazione in jodosotoluolo mediante soluzione di potassa al 4% e successiva ossidazione del jodosoderivato a jodiltoluolo mediante ebollizione con acqua.

Jodilbenzolo e cloruro mercurico. — Questo sale si ottiene in tutti tre i modi sopracitati.

(1) Gazz. chim. ital., 1900, II, 1.

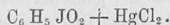
(2) B. 26, I, 361 (1893).

1) Facendo passare una corrente di cloro secco in una soluzione di jodobenzolo in acido acetico glaciale ed in presenza di ossido giallo di mercurio (di recente precipitato e seccato a 300° circa), e continuando l'azione del cloro fino a rifiuto e fino a che il liquido si è fatto ben giallo, si ottiene un liquido che tiene disseminati dei cristalli. La parte limpida versata in acqua dà un precipitato bianco, che tosto cristallizza. Questa sostanza raccolta su filtro, lavata con acqua e cristallizzata dall'acqua bollente si presenta in aghetti bianchi, che per azione del calore si scompongono a 225-27° senza deflagrare (come fa il jodilbenzolo).

Questa sostanza dimostrò subito contenere mercurio, cloro, e gruppi $-JO_2$, poichè la sua soluzione acquosa diede precipitato con acido solfidrico, con nitrato d'argento e separò jodio dal joduro di potassio acidificato. Quest'ultima proprietà è dovuta alla presenza del gruppo $-JO_2$, il quale come dimostrarono V. Meyer e Wächter⁽¹⁾ ed anche Willgerodt⁽²⁾ ossida quantitativamente l'acido jodidrico anche a freddo secondo l'equazione:



I numeri ottenuti dalla analisi di questa sostanza, per quanto riguarda il mercurio, il cloro e l'ossigeno concordano con quelli richiesti dalla formola

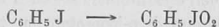


Come avvenga la reazione tra il jodobenzolo ed il cloro in queste determinate condizioni si può spiegare in due modi:

Si può ammettere che il jodobenzolo si trasformi dapprima in bichloruro, il quale poi coll'acido ipocloroso si ossida a jodilbenzolo, che a sua volta si unisce col cloruro mercurico formatosi: oppure che l'acido ipocloroso agisca subito ossidando il jodobenzolo a jodilbenzolo.

Difatti che l'acido ipocloroso possa agire da ossidante sul jodobenzolo è stato dimostrato da Willgerodt⁽³⁾, il quale agitando il jodobenzolo con una soluzione di acido ipocloroso (da ipoclorito di calcio e anidride carbonica) ebbe dapprima il bichloruro $C_6H_5JCl_2$, che in 2 o 3 giorni, sempre nello stesso liquido, si trasformò in jodilbenzolo puro.

Del resto ormai si sa che il passaggio diretto da jodobenzolo a jodilbenzolo



si può fare mediante ossidanti energici.

Infatti Bamberger ed Hill⁽⁴⁾, trattando per due ore e mezzo il jodo-

(1) B. 25, 2632 (1892); ed anche V. Meyer e Askenasy B. 26, II, 1354 (1893).

(2) B. 26, II, 1310 (1893).

(3) B. 29, II, 1567 (1896).

(4) B. 33, I, 533 (1900).

benzolo con l'acido di Caro, ottennero direttamente il jodilbenzolo e si può aggiungere che più tardi C. Harries⁽¹⁾ poté, mediante ossigeno ozonizzato, ossidare il benzolo a jodosobenzolo



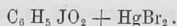
2) Dai componenti: jodilbenzolo e cloruro di mercurio. Come controprova ho sciolto in acqua i componenti in quantità equimolecolare, per raffreddamento della soluzione ebbi cristalli aghiformi, bianchi, simili ai precedenti. Punto di scomposizione 225-30° con parziale annerimento.

Il dosaggio dell'ossigeno dimostrò trattarsi del sale $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2 + \text{HgCl}_2$.

3) Dal bicloruro di jodobenzolo e cloruro mercurico. Queste due sostanze scaldate in un eccesso di acqua si sciolgono e dalla soluzione concentrata a metà volume cristallizza il sale doppio $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2 + \text{HgCl}_2$.

Nella soluzione acquosa di questo sale, e di quelli che seguono, il mercurio non è svelabile dalla potassa caustica, ma bensì dall'acido solfidrico, dal cloruro stannoso, dal deposito di mercurio metallico sopra una lamina di rame immersavi. Però la potassa caustica svela il mercurio sopra i cristalli secchi, i quali si colorano in giallo appena vengono a contatto con questo reattivo. È questo un comportamento simile a quello notato da Willgerodt⁽²⁾ pei sali doppi che i cloruri delle basi jodiniche danno col cloruro di mercurio, p. es. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JCl}]_2\text{HgCl}_2$, ecc.

Jodilbenzolo e bromuro mercurico. — Il composto di una molecola di jodilbenzolo ed una di bromuro mercurico si ottiene sciogliendo in acqua a caldo i componenti in quantità equimolecolare. Concentrando la soluzione e lasciando raffreddare si separano cristalli aciculari, bianchissimi, a disposizione raggiata. Dopo cristallizzazione dall'acqua, nel qual caso occorre operare con soluzioni non troppo concentrate a caldo, altrimenti si separano aggregati mammellonari, venne dosato il mercurio, il bromo e l'ossigeno. Da questa analisi si calcola la formula



I cristalli di questo sale ricordano nell'aspetto quelli col sublimato, ma sono molto più lucenti e bianchi. Per azione del calore incominciano ad ingiallire verso i 260° e sono decisamente gialli a 305°.

Ho anche cercato di preparare il sale col joduro di mercurio, operando in soluzione acquoso-acetonica, ma finora i risultati non furono soddisfacenti.

p-Jodiltoluolo e cloruro mercurico. — Quantità equimolecolari di p-jodiltoluolo e cloruro mercurico vennero sciolti in molta acqua bollente; dopo filtrazione si lascia cristallizzare, all'occorrenza si concentra. I cristalli che

(1) B. 36. III, 2996 (1903).

(2) B. 31. I, 915 (1898).

si separano possono essere simili nell'aspetto esterno ai corrispondenti del jodilbenzolo, o accostati in modo da simulare tavole appiattite e sottili.

Si scompongono a 210° diventando gialli, se però si scalda in fretta la decomposizione è quasi istantanea a 214-15°.

L'ossigeno dato dalla analisi corrisponde con quello richiesto dalla formola



Lo stesso sale, colle stesse proprietà, si può avere bollendo il bichloruro di p-jodotoluolo, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{JCl}_2$, con soluzione acquosa di cloruro mercurico.

p-Jodittoluolo e bromuro mercurico. — Preparato nel modo che si è detto a proposito del relativo sale di jodilbenzolo.

Dalla soluzione acquosa si separa in esilissimi cristalli bianchi, raggruppati in mammelloni a lucentezza setacea. Raccolti su filtro hanno aspetto di bambagia. Anneriscono a 290° circa.

m-Jodittoluolo con cloruro e con bromuro di mercurio. — Entrambi questi sali doppi si hanno con facilità facendo cristallizzare dall'acqua i componenti sciolti in quantità equimolecolari.

Il sale del m-jodittoluolo col sublimato, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \text{JO}_2 + \text{HgCl}_2$, forma piccoli prismi bianchi lucenti, raggianti da un punto centrale.

Punto di scomposizione 260°, ingiallisce però verso i 200°.

Il sale col bromuro mercurico dà esili cristalli aghiformi lucenti, avvicinati in modo da simulare certe muffe. Non lo purificai completamente: il prodotto che ebbi si fa giallo a 240° ed è giallo intenso a 270°.

o-Jodittoluolo e cloruro di mercurio. — Per riguardo ai sali doppi che l'o-jodittoluolo è capace di formare sia col cloruro, sia col bromuro di mercurio, faccio notare subito una differenza da tutti quelli finora preparati.

Infatti mentre i precedenti jodilderivati cristallizzano con una molecola di sale mercurico, questo invece, come s'è accennato più sopra, ha sempre dato cristalli con mezza molecola, e questo avviene sia che si facciano cristallizzare i componenti sciolti in quantità equimolecolari, sia che si impieghi un eccesso di sale mercurico.

Anche trattando il bichloruro di o-jodotoluolo con sublimato, si ottiene il sale con mezza molecola di cloruro mercurico.

Il sale $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{JO}_2 + \frac{1}{2} \text{HgCl}_2$ si separa dalle soluzioni acquose in cristalli bianchi, aghiformi, raggruppati a stella. Per azione del calore annerisce a 190°, si decompone rapidamente a 210°.

Il sale $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \text{JO}_2 + \frac{1}{2} \text{HgBr}_2$ cristallizza in esili prismi raggruppati in masse fiocose. Ingiallisce a 240°.

Comportamento di altri jodilderivati coi sali di mercurio. — Furono preparati i seguenti jodilcomposti:

β -jodilnaftalina	: β -JO ₂ . C ₁₀ H ₇	; p. es. 200°
p-clorojodilbenzolo	: Cl. C ₆ H ₄ . JO ₂	; p. es. 232°
p-bromojodilbenzolo	: Br. C ₆ H ₄ . JO ₂	; p. es. 231°
p-nitrojodilbenzolo	: NO ₂ . C ₆ H ₄ . JO ₂	; p. es. 216°

I tentativi fatti per ottenere i sali doppi da questi corpi furono sino ad ora infruttuosi, sia perchè alcune di queste sostanze sono quasi insolubili in acqua od in solventi che si prestino a questo genere di ricerche, sia perchè in altri cristallizzano inalterate anche in presenza di sali di mercurio.

p-Nitrotoluolo e cloruro mercurico. — Il p-nitrotoluolo è finora l'unico fra i nitroderivati studiati che cristallizzi con una molecola di cloruro mercurico. Questo sale doppio si separa dalla soluzione alcoolica (fatta in quantità equimolecolare) dei componenti.

I cristalli sono aghiformi, lievemente gialli, e ricristallizzati dall'alcool assoluto, diedero all'analisi numeri corrispondenti alla formola



I cristalli di questo sale differiscono per la forma cristallina da quelli del p-nitrotoluolo, poichè mentre il p-nitrotoluolo si presenta in forme romboedriche, il sale doppio col sublimato dà invece cristalli prismatici.

Questo sale non si conserva all'aria, nel vuoto perde lentamente nitrotoluolo. Si conserva molto bene in essiccatore su cloruro di calcio e saturo di vapori di p-nitrotoluolo.

Per azione del calore i cristalli si rammolliscono a 105° circa (p. f. del p-nitrotoluolo 54°), la fusione è avanzata a 150°, è evidente a 200°, a circa 222° la sostanza annerisce.

Questo lavoro comparirà con maggiori particolari nella Gazzetta Chimica Italiana.

Per ultimo ringrazio il laureando in chimica, sig. A. De Vecchi per il valido e costante aiuto prestatomi in questa serie di ricerche.

V. C.
