

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

zione di stabilità cui va incontro la forma tetravalente, a risalire dal platino e dal palladio fino al nichel.

Come abbiamo detto in principio, per criteri di eterologia, fra i tre omologhi Ni, Pd, Pt, deve essere il platino a mostrare maggiormente tendenza alla forma trivalente; così difatti abbiamo visto essere in realtà e così si avvera anche nel campo dei composti solforati, dappoichè è per il solo platino, e non per il palladio e per il nichel, che è nota la forma M^2S^3 .

Per concludere, il nichel trovasi anche per i composti solforati in perfetto accordo con i suoi omologhi palladio e platino (il solfosale $3NiS, SK^2$ trova fra l'altro riscontro nel solfosale $3PdS, SK^2$), come d'altra parte le forme solforate del cobalto, nelle quali invece predomina il tipo trivalente, stanno all'unisono con quelle del rodio e dell'iridio. Dall'insieme dei quali fatti a noi sembra di poter dedurre un'altra conferma della giusta ed inamovibile posizione del nichel nel sistema periodico, dopo del cobalto e prima del rame.

Chimica. — *Alcune considerazioni sugli equilibri in sistemi ternari. (Sui prodotti di addizione fra nitroderivati aromatici e cloruro-mercurici)* ⁽¹⁾. Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella Nota precedente dallo stesso titolo ⁽²⁾ ho esposto alcune considerazioni teoriche, che mi proponevo di illustrare poi con ricerche sperimentali. In questa II Nota comunico quindi, molto brevemente, i risultati ottenuti.

Già lo scorso anno ⁽³⁾ ebbi a dimostrare, mediante lo studio delle curve di saturazione, che quasi tutti i nitroderivati aromatici, a somiglianza di quanto succede per i derivati iodilici ⁽⁴⁾, con cui hanno analogia di struttura, sono capaci di dare prodotti di addizione col cloruro mercurico. Le curve di congelamento, allora riportate, sono tali che non permettono di stabilire quale sia la composizione quantitativa di tali prodotti: fin d'allora però notavo che detta composizione sarebbe stata dimostrata con ulteriori esperienze su miscele ternarie.

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

⁽²⁾ Rendic. R. Accad. Lincei, XVI, II, 691. N. B. In questa Nota nella prima linea dopo la fig. 5 invece di: *da una molecola di A e una di B*, leggi: *da una molecola di C e una di B*; e più sotto invece di: *fra le due sostanze A e B*, leggi: *fra le due sostanze C e B*.

⁽³⁾ Rendic. R. Accad. Lincei, 15, II, 459 e Gazz. ch. it. 37, I, 125.

⁽⁴⁾ Rendic. R. Accad. Lincei, 14, II, 199.

I prodotti d'addizione che qui vennero presi in considerazione sono quelli tra:

<i>p</i> - nitrotoluolo	e	cloruro mercurico
<i>p</i> - nitranisolo	e	cloruro mercurico
α - nitronaftalina	e	cloruro mercurico

Si scelsero questi nitroderivati perchè già dallo studio dei rispettivi sistemi binari (l. c.) risultava, che i loro prodotti d'addizione col cloruro mercurico hanno un campo d'esistenza maggiore, che quelli di altri nitrocomposti, ciò che evidentemente rendeva più facili le esperienze relative.

Le prime misure furono intraprese a dimostrare la concordanza tra la parte sperimentale e la teoria, già riassunta nella precedente Nota (l. c.); ma poi, siccome i caratteri fisici esterni dei componenti le miscele ternarie studiate permettevano di riconoscere con una certa facilità non solo quale dei componenti costituiva la fase, che per prima si andava separando, ma anche le varie fasi, che si sovrappongono l'una all'altra col progressivo abbassarsi della temperatura, così venne esteso maggiormente questo studio per conoscere meglio l'equilibrio, che si stabilisce fra i tre componenti. Come terza sostanza impiegai l'uretano etilico, il quale si mostrò specialmente adatto per le sue buone proprietà solventi sia rispetto al cloruro mercurico, sia rispetto ai nitroderivati; inoltre perchè il comportamento crioscopico verso queste sostanze è perfettamente normale, come lo dimostrano le curve di congelamento più sotto riportate.

Le sostanze usate provenivano dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino e vennero purificate come è detto in una Nota precedente (1); le misure si fecero con una provetta crioscopica Beckmann, il termometro era diviso in decimi oppure in centesimi di grado a seconda della convenienza. La fusione e la solidificazione della massa veniva provocata da apposito bagno ad acqua oppure a paraffina. Durante le determinazioni si faceva attraversare l'apparecchio da una corrente di aria secca e priva di anidride carbonica (2).

Ho avuto come collaboratore in queste misure il laureando in chimica sig. Luigi Dalprato, che ringrazio qui pubblicamente.

(1) Gazz. ch. it., 37, I, 125.

(2) Per brevità sono qui omesse le tavole coi dati numerici avuti dall'esperienza, queste verranno pubblicate per esteso in altro luogo: qui basteranno i diagrammi costruiti su quei dati. Si noti che le concentrazioni si riferiscono alle molecole per cento molecole di miscela totale e questo per rendere le figure più facilmente intelligibili ad una semplice ispezione. Per seguire poi l'usanza sono indicate con lettere ad apice (*a'*; *b'* ecc.) i punti o le linee che sono la proiezione ortogonale dei rispettivi punti o linee nello spazio.

I. Sistema ternario	}	<i>p</i> -nitrotoluolo . p. solidif. 51°3
		cloruro mercurico 280°
		uretano etilico 47°3

Anzitutto si studiarono le curve di congelamento dei tre sistemi binari a cui il ternario può dare origine, indi si determinò l'andamento della curva criodratrica tra *p*-nitrotoluolo e sublimato in presenza di una quantità costante di uretano: finalmente vennero eseguite altre misure, che servirono

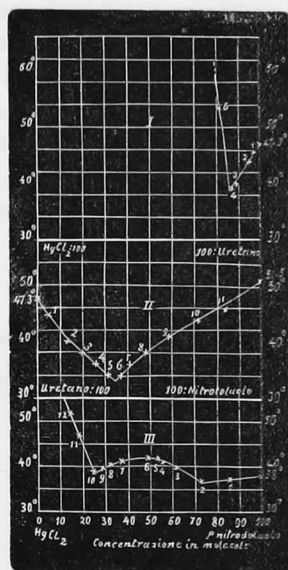


FIG. 1.

a mettere meglio in rilievo l'equilibrio che si stabilisce fra i tre componenti.

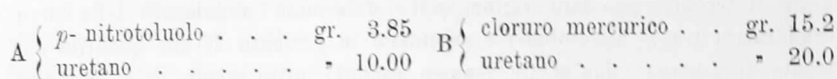
a) Sistema binario: *p*-nitrotoluolo e cloruro mercurico. — I risultati di questo sistema furono già comunicati in altro luogo (1); da essi risulta che le due sostanze formano un composto, che si scinde già verso 108° (fig. 3, curva N c d).

b) Sistema binario: cloruro mercurico e uretano (fig. 1, I). — Il comportamento delle due sostanze è normale, cioè la curva criodratrica delle varie miscele è costituita di due rami incontrantisi nel punto eutettico (a, fig. 3).

(1) Gazz. chim. it., 37, I. 125.

c) *Sistema binario: p-nitrotoluolo e uretano* (fig. 1, II). — Anche qui il comportamento è regolare. Il punto eutettico è in *b*, fig. 3.

d) Riconosciuto per tal modo che l'uretano non forma prodotti d'addizione nè col sublimato nè col nitroderivato e che i valori dei pesi molecolari di queste due sostanze sciolte in uretano sono normali (a piccole concentrazioni), si prepararono le due miscele.



La miscela A (che solidificava a 38° 0) fu adoperata come solvente e ad essa vennero aggiunte quantità sempre crescenti della B, determinando ad ogni concentrazione la temperatura di solidificazione della miscela. Il diagramma III fig. 1, costruito coi dati delle colonne 5. 6. 7 della tavola I^a, cioè prescindendo dalla quantità di uretano, che è sempre presente in quantità costante, dimostra che la curva segna un massimo corrispondente alla ordinata 50, ciò che significa che il prodotto d'addizione risulta di una molecola di nitrotoluolo e una di sublimato.

TAVOLA I.

N. d'ordine	Quantità assolute in grammi		Concentraz. in molec. 0/0 molec. di miscela ternaria Uretano	Concentrazione in molec. per 0/0 molecole di miscela binaria		Temperatura
	Miscela A	Miscela B		p-nitrotoluolo	Hg Cl ₂	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
	8.0	—	79.98	100	—	38° 0
1	—	1.6933	79.99	85.73	14.27	37° 4
2	—	3.7756	79.96	72.93	27.07	36° 8
3	—	6.2102	80.02	62.10	37.90	40° 3
4	—	8.1752	80.01	55.45	44.55	41° 3
5	—	10.0134	80.00	50.40	49.60	41° 8
6	—	11.9446	79.97	45.95	54.04	42° 0
7	5.0	11.0114	80.07	36.86	63.14	41° 2
8	—	13.3866	80.34	32.21	67.79	40° 7
9	—	15.7602	79.97	28.84	71.16	39° 8
10	—	19.4624	79.97	24.61	75.39	39° 3
11	2.32	13.2022	80.01	18.23	81.77	47° 0
12	—	17.3415	80.03	14.51	85.49	52° 3
13	0	10.05	80.00	0	20.00	68° 0

NB. — Alla concentrazione 2 compare il composto d'addizione, alla 10 il cloruro mercurico.

Questo metodo di operare è quello che permette di seguire, quando si adottò la rappresentazione diagrammatica triangolare proposta da Roozeboom⁽¹⁾, una via nell'interno del triangolo (via $x'y'$, fig. 3) parallela al lato su cui viene rappresentato l'equilibrio nel sistema binario — *p*-nitrotoluolo e sublimato — per modo che l'uretano sia sempre presente nel rapporto di 80 molecole per 100 di miscela ternaria. Che le condizioni più favorevoli, perchè si manifesti il massimo nella curva del composto, siano quelle ora scelte risultò da ricerche preliminari, le quali servirono anche a togliere il dubbio, facile a nascere, che il composto separantesi in presenza di sì grande

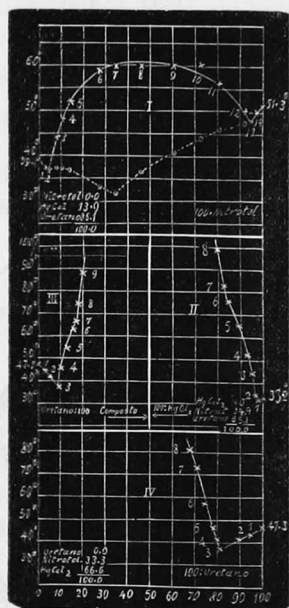


FIG. 2.

quantità di uretano non abbia la stessa composizione di quello che si origina quando vi è assenza di uretano.

Difatti del sistema ternario si studiò ancora l'andamento dei punti di fusione delle seguenti miscele:

e) Il diagramma I fig. 2 mostra l'andamento della curva criodratrica nel caso che al *p*-nitrotoluolo si aggiunga una miscela (fatta nei rapporti del punto eutettico) di sublimato e uretano (via $N'a'$, fig. 3). Si osserva che già alla concentrazione 2 si separano i cristalli esili del sale doppio, i quali persistono a separarsi come prima fase solida fino alla 12, che è assai vicina al lato del sistema binario — nitrotoluolo e sublimato — in cui si

(1) Zeit. f. phys. Ch. 1894, 15, 147.

forma appunto il composto in parola: ciò significa che la fase solida che si separa in 2 ha la stessa composizione di quella che si separa in 12, la quale deve avere evidentemente la composizione del sale doppio formantesi tra nitrotoluolo e sublimato. In questa via si possono (con un po' di pratica) fare letture riguardanti la separazione di altre fasi solide, che si vanno separando dopo la prima: per tal modo è stata tracciata nella fig. 2, I oltre

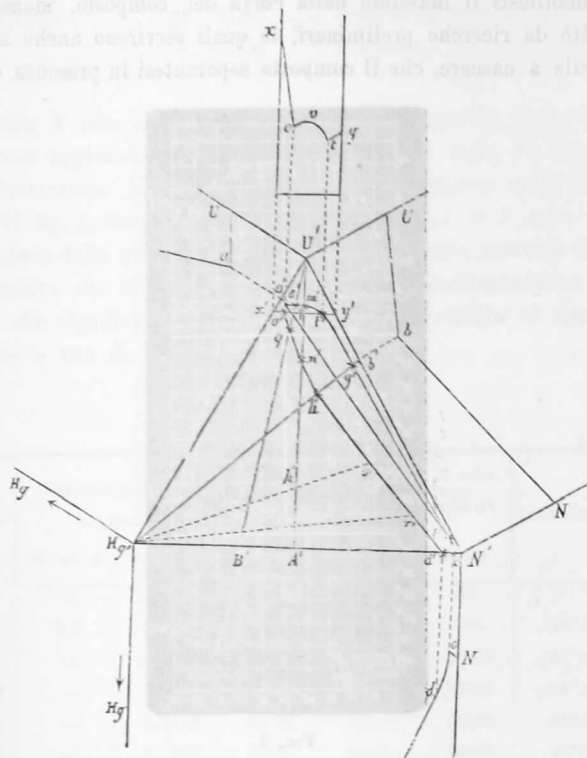


FIG. 3.

la curva superiore anche quella inferiore tratteggiata, la quale dà un'idea dell'andamento delle curve univarianti, che limitano il campo d'esistenza del composto rispettivamente da quello dell'uretano e da quello del nitrotoluolo. In questa curva tra $e'f'$ (fig. 3, via $N'a'$) è compreso il tratto corrispondente al composto.

f) L'andamento della curva di saturazione dei miscugli a composizione variabile tra cloruro mercurico e miscela eutettica di nitrotoluolo e uretano, è riassunto nel diagramma II fig. 2. La via $Hg'b'$ nella fig. 3 mostra i due punti $g'h'$ che racchiudono il tratto di curva in cui si separa il composto.

g) Se all'uretano puro si aggiunge una miscela equimolecolare di nitroderivato e di sublimato, si ottengono valori che permettono di costruire il diagramma III fig. 2. Nel triangolo di base (fig. 3, via U'A'), *m'* rappresenta il punto eutettico tra uretano e composto, in *n'* poi coesistono sublimato e composto come fasi solide.

h) Aggiungendo all'uretano una miscela di 2 molecole di sublimato e 1 molecola di nitrotoluolo, si compie la via U'B' fig. 3. Il diagramma relativo è dato nella fig. 2, IV: in esso le concentrazioni 3-5 appartengono alla superficie del composto.

Queste misure permettono di stabilire nel triangolo di base (fig. 3) il campo di esistenza delle singole fasi solide, che possono separarsi nel sistema in esame. E cioè:

Il composto $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 + \text{HgCl}_2$ esiste solo nella regione segnata con: *c' d' h' n' q' o' m' g' f'*;

il nitrotoluolo si separa nella regione: *N' c' f' g' b'*;

il cloruro mercurico invece occupa il maggior campo: *Hg' a' q' h' d'*;

l'uretano finalmente esiste in *U' b' m' a'* (1).

II. Sistema ternario	α -nitronaftalina . p. solid. 58° cloruro mercurico . " " 280° uretano " " 47°3
----------------------	--

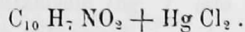
Lo studio in questo sistema fu condotto in modo analogo a quello del precedente.

a) *Sistema binario: α -nitronaftalina e cloruro mercurico.* — Già l'esame di questo sistema (l. c.) aveva dimostrato, che si forma un composto instabile a 83° circa ed in presenza di eccesso di sublimato, ciò che è indicato schematicamente colla curva *Naf c d* della fig. 5.

b) *Sistema binario: cloruro mercurico e uretano.* — (Vedi sopra).

c) *Sistema binario: α -nitronaftalina e uretano.* — Le due sostanze hanno comportamento normale, come si vede nel diagramma I fig. 4; la curva *U e Naf* della fig. 5 mostra in *e* il punto eutettico.

d) Operando in presenza di una quantità costante di uretano, corrispondente a 75 molecole per 100 di miscela totale, si riesce abbastanza bene ad effettuare il massimo spettante al sale doppio: il massimo della curva nel diagramma II fig. 4 (che corrisponde alla sezione *n' m'* della fig. 5) si osserva quando il nitroderivato e il sublimato sono contenuti in quantità equimolecolari; quindi il sale doppio deve avere la composizione



(1) Nella fig. 3: U = uretano; N = nitrotoluolo; Hg = sublimato. Si noti che la figura è solo schematica.

La stessa ricerca eseguita in presenza di 80 molecole di uretano dimostrò, che la sezione era fatta troppo lontana dal lato Hg' Naf'.

e) Seguendo la via *b'* Naf', fig. 5, cioè aggiungendo alla nitronaftalina un miscuglio nel rapporto eutettico tra sublimato e uretano, si ha una curva rappresentabile col diagramma III fig. 4. Nel tratto compreso fra *f'* e *g'* si separa il composto.

f) L'andamento dei punti di congelamento dei miscugli a composizione variabile tra il cloruro mercurico e la miscela espressa dal punto *a'*

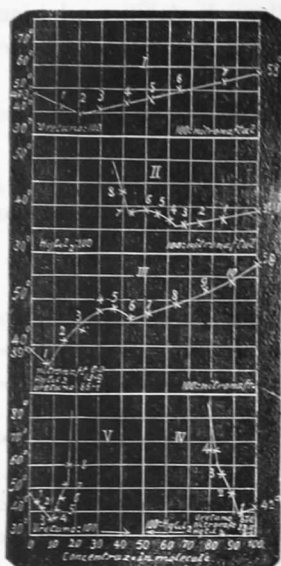


FIG. 4.

(via *a'* Hg' della fig. 5) è dimostrato dal diagramma IV fig. 4. I punti *h' l'* nel triangolo comprendono il tratto di curva spettante al composto.

g) Aggiungendo una miscela equimolecolare di nitroderivato e sublimato all'uretano, la curva criodratrica prende l'andamento del diagramma V fig. 4 e così fu possibile di stabilire nel triangolo i punti *o' p'*.

Nel diagramma triangolare poi (fig. 5) si vede come il campo d'esistenza del composto (*c' d' l' f' o' h' g'*) è più ristretto che nel caso del *p*-nitrotoluolo e ciò sta in accordo col fatto, che lo stesso accade nei relativi sistemi binari (1).

(1) Anche nella fig. 5: U = uretano; Hg = sublimato; Naf = α -nitronaftalina. Essa è solo schematica.

III. <i>Sistema ternario</i>	p-nitranisolo . . .	p. solid.	51° 8'
	cloruro mercurico . . .	" "	280°
	uretano	" "	47° 3'

Lo studio dell'equilibrio che si stabilisce fra i tre componenti di questo sistema potè farsi anche qui come per i due precedenti. Ecco succintamente i risultati avuti:

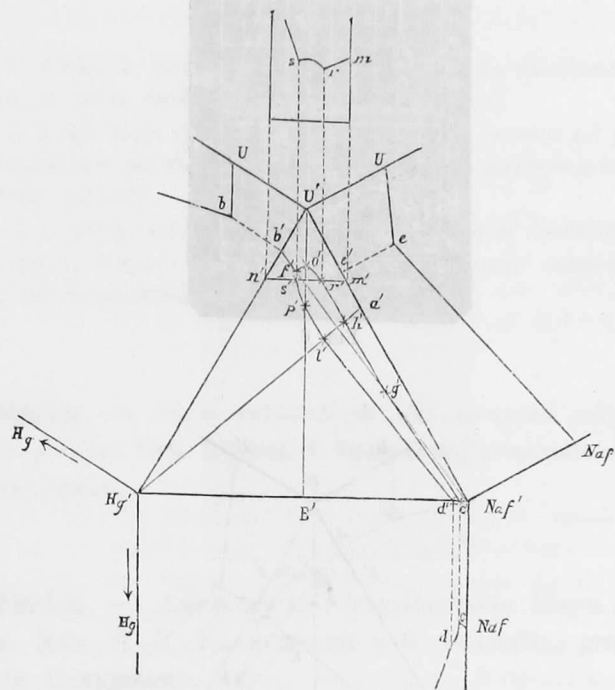


FIG. 5.

a) *Sistema binario: p-nitranisolo e sublimato.* — Dai dati già pubblicati nella precedente memoria (l. c.) si calcola che il punto eutettico tra sublimato e prodotto d'addizione è a 51°, concentrazione 2.3 sublimato, 97.7 nitranisolo; il punto di scomposizione del composto a 90° circa, concentrazione 5.6 sublimato, 94.4 nitranisolo (fig. 7, lato Ns' Hg').

b) *Sistema binario: p-nitranisolo e uretano.* — Comportamento normale (fig. 6, diagramma I): il punto eutettico è in c (fig. 7).

c) *Sistema binario: sublimato e uretano.* — (Vedi sopra).

d) Aggiungendo all'uretano, preso come solvente, una miscela equimolecolare di nitroderivato e sublimato (via U'A' fig. 7 e fig. 6, II), si poterono stabilire i due punti $e' f'$.

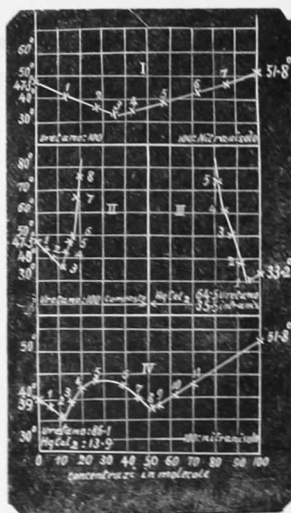


FIG. 6.

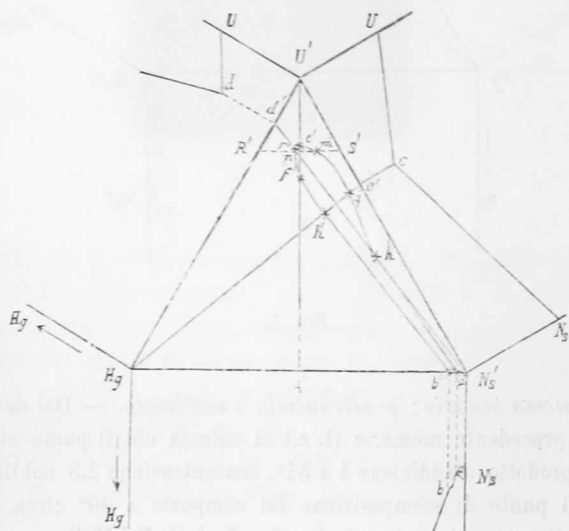


FIG. 7.

e) Il diagramma III fig. 6 mostra l'andamento della curva criodrica per la via $Hg' c'$ (fig. 7). I punti $g' N'$ racchiudono il tratto spettante al composto.

f) Il diagramma IV fig. 6 corrisponde alla via $Ns' d'$ (fig. 7). Il tratto di curva tra $r' k'$ appartiene al composto.

g) Nella via $R'S'$ (fig. 7) le misure riguardanti la separazione del composto sono difficili a farsi, perchè il suo campo d'esistenza in questa regione è assai ristretto: si poterono ad ogni modo stabilire i due punti $m'n'$.

Con questi dati venne costrutta la figura schematica 7.

CONCLUSIONE.

1) Anche in questo caso l'esperienza conferma pienamente quanto fa prevedere la teoria sugli equilibri in sistemi ternari;

2) I sali doppi che i nitroderivati aromatici formano col cloruro mercurico hanno la stessa composizione quantitativa dei corrispondenti sali doppi coi derivati iodilici;

3) È molto verosimile che anche i sali (assai instabili) fra alcuni nitroderivati e bromuro mercurico⁽¹⁾ abbiano la stessa composizione quantitativa dei corrispondenti coi derivati iodilici.

Chimica. — *Sulla costituzione dei composti alogenati del 3.ossi- γ -pirone.* Nota del dott. I. COMPAGNO, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

Chimica. — *Azione della Idrossilammina libera sulla Santonina.* Nota di L. FRANCESCONI e G. CUSMANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Fisiologia. — *Sulle modificazioni istologiche del pancreas di coniglio dopo la legatura del dutto di Wirsung.* Nota del dott. UGO LOMBRoso e del dott. ANSELMO SACERDOTE, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

(¹) Gazz. ch. it., 37, I, 125.