

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

Chimica. — *Sopra un nuovo metodo di formazione delle solfine e del solfuro di metiletile* (1). Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

• Nella formazione delle solfine col metodo di Oefele (2), azione degli ioduri alcoolici sopra i solfuri alcoolici, avvengono talvolta delle reazioni secondarie, molto complesse, per le quali si vedono formarsi solfine diverse da quelle che si potrebbero prevedere (3).

• Riesce dunque di grande interesse, per lo studio di questo meccanismo di reazione, ogni modo di formazione delle solfine diverso da quello di Oefele, con il quale ordinariamente si preparano.

• Gli altri modi di formazione attualmente conosciuti sono: quelli di Cahours (4), azione degli ioduri alcoolici sul mercaptano e azione dell'acido iodidrico sopra i solfuri alcoolici; di Klinger (5), azione del solfo sopra gli ioduri alcoolici; di Klinger e Maassen (6) azione dei solfuri metallici sopra gli ioduri alcoolici.

• Il metodo che io esporrò nella presente Nota è dovuto all'azione dell'iodio sopra i solfuri alcoolici.

• L'azione diretta degli alogeni sopra i solfuri alcoolici sembrava condurre veramente a risultati affatto diversi; infatti Cahours (7) facendo reagire il bromo sopra il solfuro di metile ottenne un prodotto di addizione $S(CH_3)_2Br_2$ con una reazione molto viva.

• Però come vedremo anche qui si formano piccolissime quantità di solfina; e si può facilmente trasformare il prodotto $S(CH_3)_2Br_2$ nel $S(CH_3)_2Br$.

Azione dell'iodio sul solfuro di metile.

• Misi in tubi chiusi del solfuro di metile con il 10 per 100 di iodio puro e secco; scaldai per 24 ore a 110° - 120° ; la reazione avviene, ma più lentamente, anche a bagno maria; trovai nei tubi dei bellissimoi cristalli, mentre non vi era alcuna pressione nè traccia di acido iodidrico.

• Trattai tutto il prodotto della reazione con acqua dove si sciolsero prontamente i cristalli, e separai per mezzo di imbuto a robinetto il solfuro di metile inalterato che teneva in soluzione la massima parte dell'iodio.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

(2) Liebig's Annalen, t. CXXII, pag. 82, anno 1864.

(3) Liebig's Annalen, t. CCLII, pag. 241, anno 1889.

(4) Liebig's Annalen, t. CXXXV, pag. 352, anno 1865.

(5) Berl. Ber., t. X, pag. 1880, anno 1877.

(6) Liebig's Annalen, t. CCLII, pag. 241, anno 1889.

(7) Liebig's Annalen, t. CXXXII, pag. 82, anno 1864.

• La soluzione acquosa, agitata con solfuro di carbonio per liberarla dall'iodio libero, venne poscia trattata con cloruro d'argento, fino a totale eliminazione dell'iodio e trasformazione dell'ioduro in cloruro di solfina, e da ultimo concentrata a bagno maria e precipitata in soluzione alcoolico-etera con cloruro di platino.

• Il cloroplatinato così avuto venne ricristallizzato dall'acqua e diede dei bellissimoi cristalli monometrici di cloroplatinato di trimetilsolfina. Infatti all'analisi

- I. Da gr. 0.1198 di cloroplatinato ebbi gr. 0.0412 di platino.
 II. Da gr. 0.3176 di cloroplatinato ebbi gr. 0.1088 di platino.
 III. Da gr. 0.2258 di cloroplatinato ebbi gr. 0.0774 di platino.
 IV. Da gr. 0.4841 di cloroplatinato ebbi gr. 0.2283 di CO₂ e gr. 0.1538 di H₂O.

• Per 100 si ha

	I	II	III	IV	calcolato per (S(CH ₃) ₂ Cl) ₂ Pt Cl ₂
Pt =	34,62	34,25	34,27	—	34,58
C =	—	—	—	12,86	12,83
H =	—	—	—	3,52	3,21

• Il solfuro di metile separato dalla solfina per mezzo dell'acqua, venne asciugato sul cloruro di calcio indi distillato frazionatamente. Si riconobbe che nella massima parte era solfuro di metile inalterato, mentre una piccola porzioncina solo bolliva sopra i 110°, aveva un odore agliaceo affatto diverso da quello del solfuro di metile, e con il cloro dava dei piccolissimi aghetti gialli. Si trattava evidentemente del S₂(CH₃)₂. Restava nel palloncino un ultimo residuo misto all'eccesso di iodio dal quale non riuscii a cavar nulla che potesse identificarlo.

• La reazione dunque potrebbe esprimersi con la seguente equazione

$$4 S(CH_3)_2 + I_2 = 2 S(CH_3)_2 I + S_2(CH_3)_2$$

• Ho fatto reagire l'iodio sopra miscugli molecolari di solfuri diversi, per vedere se quella che Klinger e Maassen chiamano tendenza al composto trimetilico (1) si avverasse anche in questo caso, e se fosse dovuta all'affinità preponderante dell'iodio verso il metile o fosse la conseguenza di un fatto più generale nel senso di avere prevalentemente il composto contenente un numero minore d'atomi di carbonio.

Azione dell'iodio sopra un miscuglio di solfuro di metile e solfuro d'etile.

• Un miscuglio in proporzioni molecolari di solfuro di metile e solfuro d'etile, contenente in soluzione il 10 per 100 di iodio libero, venne posto in tubi chiusi e scaldato per 24 ore a 120°-140°.

(1) Nota citata.

• All'apertura dei tubi anche qui non si manifestò pressione di sorta, e si ebbe assenza completa di acido iodidrico.

• Il prodotto della reazione, dove si notava solo una porzione più densa e più colorita, venne agitato in imbuto a robinetto e lavato bene con acqua per isciogliere la solfina; e la soluzione acquosa, agitata con CS_2 per liberarla dall'iodio, venne poscia trattato con cloruro d'argento. Concentrata a bagno maria la soluzione del cloruro della solfina venne poi precipitata con cloruro di platino in soluzione alcoolico-etera. Il cloroplatinato cristallizzato dall'acqua frazionatamente si dimostrò nelle prime e nelle ultime frazioni costituito da due cloroplatinati, come vedremo dalle analisi.

• Nella porzione meno solubile

I. Da gr. 0.2288 di cloroplatinato si ebbe gr. 0.0754 di platino.

II. Da gr. 0.2184 di cloroplatinato si ebbe gr. 0.0717 di platino.

• Per 100

I	II	calcolato per $((C_2H_5)_2S_2C_2H_4Cl)_2PtCl_4$
32,95	32,82	32,93

• Nelle porzioni più solubili

I. Da gr. 0.2614 di cloroplatinato si ebbe gr. 0.0869 di platino.

II. Da gr. 0.2308 di cloroplatinato si ebbe gr. 0.0761 di platino.

• Per 100 si ha

I	II	calcolato per $((C_2H_5)_2S_2C_2H_4Cl)_2PtCl_4$	per $((C_2H_5)_2S_2Cl)_2PtCl_4$
33,24	33,40	32,93	34,58

• Evidentemente nelle seconde porzioni l'aumento di platino indica la presenza del cloroplatinato di trimetilsolfina in quantità di poco inferiori al 50 per 100, nel qual caso si dovrebbe avere un percentuale di Pt = 33,74.

• Il liquido miscuglio di solfuri, da cui si era separata la solfina per mezzo dell'acqua, il quale teneva in soluzione ancora la massima parte dell'iodio, venne asciugato sopra il cloruro di calcio e poi distillato frazionatamente. Non si rinvennero che poche tracce di solfuro di metile, che bolle a 37°,5, mentre una gran parte del liquido, che cominciò a bollire sopra i 50°, distillò tra 60°-75° e il resto a 91°; quest'ultimo era solfuro di etile inalterato.

• La porzione bollente tra 60°-75° era costituita principalmente da un liquido che passava tra 65°-66° (punto di ebullizione del solfuro di metile) e da un po' di ioduro di etile, dal quale è difficile a separarsi: determinai la densità di vapore col metodo di Meyer della porzione bollente tra 65° e 66° e trovai che realmente era solfuro di metile.

gr. 0.0846 di sostanza diedero c.c. 27,15 d'aria a + 16° e a 767^{mm}.

* Per cui la densità di vapore è uguale a 2,57 e il peso molecolare sarà perciò

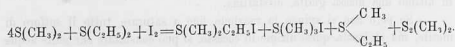
trovato	calcolato per	$\begin{matrix} \diagup \text{C H}_3 \\ \text{S} \\ \diagdown \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \diagup \text{C H}_3 \\ \text{S} \\ \diagdown \text{C H}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \diagup \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{S} \\ \diagdown \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$
74		76	62	80.

La quantità di solfuro di metiletile che in questo modo si forma è notevole, e questo processo potrebbe diventare un buon metodo di preparazione. Si eviterebbero così parecchi inconvenienti che si verificano allorchè si prepara il solfuro di metiletile col metodo di Krüger. Difatti per azione dell'ioduro di metile sopra il mercaptido sodico, e conseguente distillazione del prodotto, avviene una notevole perdita perchè si forma molta solfina dimetiletolica, come prodotto di reazione fra il solfuro che va formandosi e l'ioduro che si va aggiungendo. Questo anche quando si tiene l'ioduro in difetto in confronto del mercaptido. Distillando poi il prodotto passa insieme col solfuro di metiletile dell'ioduro di metile che o non ha completamente reagito o che appartiene ai prodotti di scomposizione della solfina preformata.

* Cosicchè succede che, malgrado i lavaggi con acqua e tutti i tentativi di accurata distillazione frazionata, il solfuro di metiletile dopo pochi minuti si intorbidisce e depona ioduro di solfina dimetiletolica.

* In questo caso io riuscii a separare tutto l'iodio solamente quando mettevvo il prodotto a ricadere sopra il benzoato d'argento per un giorno, e lo distillavo poscia.

* La reazione dell'iodio sopra il miscuglio dei due solfuri si potrebbe esprimere con la seguente equazione



* Quantunque qui io non abbia potuto isolare il $\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ credo che si possa ammettere la sua formazione prima per il fatto che mentre nei prodotti della reazione si rinviene ancora quantità notevole di $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ non si rinviene quasi affatto $\text{S}(\text{CH}_3)_2$, e poi perchè nella reazione precedentemente descritta fra il $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ e iodio questo indubitatamente si forma.

* Il Klinger aveva trovato che per l'azione dello zolfo sopra gli ioduri alcoolici si formano ioduri solfinici: egli però si limitò a constatare questo fatto senza studiare gli altri prodotti della reazione. Potrebbe supporre che nel caso attuale si mettesse in libertà dello zolfo che agisse poi nel modo indicato dal Klinger; ma avendo constatato la formazione del bisolfuro credo più probabile la spiegazione da me data: del resto una reazione non esclude l'altra.

Azione dell'iodio sul solfuro d'etile e solfuro d'amile.

• Un miscuglio in proporzioni molecolari di solfuro d'etile e di solfuro d'amile che teneva in soluzione il 10 per 100 di iodio venne scaldato a 130°-140° in tubi chiusi per 24 ore. All'apertura dei tubi anche qui non si ebbe nè pressione, nè presenza di acido iodidrico.

• Ripetevi sul prodotto di reazione il solito trattamento con acqua, con S₂C e con ClAg e precipitai con cloruro di platino; cristallizzai dall'acqua e all'analisi ebbi da gr. 0.1028 di cloroplatinato gr. 0.0310 di platino.

• Per 100 si ha

		calcolato per ((C ₂ H ₅), S Cl), Pt Cl.
Pt	30,15	30,07.

• Qui dunque il solfuro d'amile non prende affatto parte alla reazione e l'unico prodotto è la trietilsolfina.

• Nel liquido restante in causa probabilmente di una resinificazione del prodotto amilico non potei constatare il bisolfuro d'etile.

Trasformazione del composto bibromurato del solfuro di metile in solfina.

• Il bromo reagisce direttamente sopra i solfuri alcoolici addizionandosi, come dissi in principio della presente Nota, e formando col solfuro di metile il composto S_{Br₂}(C H₃)₂ descritto da Cahours (1). La reazione si fa aggiungendo goccia a goccia del bromo, fino a che se ne scioglie, a dell'S (C H₃)₂ con metà del suo volume d'acqua. La reazione è molto viva il bromo si scolora e si ha in ultimo una massa gialla, cristallina.

• Se però non si spinge la reazione fino a saturare tutto il solfuro di metile, ma si lascia quest'ultimo in eccesso, si può constatare che nelle acque madri dalle quali cristallizza il prodotto di addizione esistono piccolissime tracce di solfina.

• Infatti mentre il bromuro di solfuro di metile puro dopo trattato con ClAg non reagisce affatto con il cloruro di platino in soluzione alcoolico-etera, le acque madri invece, con un identico trattamento, danno un leggerissimo precipitato di cloro platinato, che in causa della sua piccola quantità non potei analizzare; ma nel quale potei benissimo riconoscere le forme monometriche caratteristiche del cloroplatinato di trimetilsolfina.

(1) Memoria citata. — Il Patein (Bull. de la Sor. chimique, t. L, pag. 205, anno 1888) asserisce che anche per l'azione dell'iodio sul solfuro di metile si ha un fortissimo sviluppo di calore, tanto da esigere che il miscuglio non sia effettuato senza certe precauzioni, e formazione del composto (C H₃), S I. Io non ho potuto constatare a freddo nessuna reazione dell'iodio sul solfuro di metile.

• La trasformazione poi del bromuro di solfuro di metile puro in solfina avviene molto facilmente ed in modo molto convincente scaldandolo per poche ore in tubo chiuso a 115°-120° con solfuro di metile in eccesso.

• La soluzione acquosa del prodotto della reazione fu al solito trattata con ClAg e precipitata con cloruro di platino, e il cloroplatinato ricristallizzato dall'acqua; all'analisi ottenni i seguenti risultati

Da gr. 0.2355 di cloroplatinato ebbi gr. 0.0811 di platino.

• Per 100 dunque si ha

	trovato	calcolato per $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{PtCl}_4$
Pt	34,43	34,58.

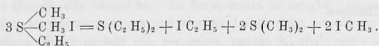
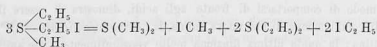
• La formazione delle solfine per azione diretta dell'iodio può avere una notevole importanza per spiegare il meccanismo di reazione delle solfine.

• Infatti nella formazione delle solfine si osserva che l'innalzamento di temperatura, l'aggiunta di solventi neutri può far variare l'andamento della reazione, tanto che mi successe di ottenere per esempio la trimetilsolfina dall'ioduro d'etile e solfuro di metile; di avere la dimetiletilsolfina dall'ioduro di propile e solfuro di etilmetile ec.

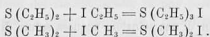
• Questo fatto posto bene in rilievo da Klinger e Maassen ⁽¹⁾ nelle loro importanti ricerche sull'argomento, venne riassunto nel dire che c'è una specie di tendenza al composto trimetilico.

• La spiegazione che essi ne danno si è la scomposizione di questi ioduri solfinici in ioduri alcoolici e solfuri diversi da quelli che li avevano generati; i quali ricomponendosi danno origine a solfine tutt'affatto diverse da quelle aspettate.

• Così per esempio



e ricomponendosi danno



• Il fatto dunque che l'iodio solo può reagire direttamente sopra i solfuri alcoolici, introduce un altro elemento nella spiegazione del fenomeno; perchè l'iodio che si rende libero in queste reazioni è una quantità tutt'altro che trascurabile specialmente a caldo e se la reazione si prolunga per qualche

⁽¹⁾ Memoria citata, pag. 251.

giorno. In un caso e malgrado la presenza dell'acqua, dopo due giorni di riscaldamento mi raggiunse l'1 per 100 dell'iodio totale in reazione.

• Da quanto ho esposto per il fatto che da un miscuglio di solfuro d'etile e solfuro d'amile si forma la trietilolfina; mentre da un miscuglio di solfuro di etile e solfuro di metile si forma la dimetiletil e la trimetilolfina, io credo che piuttosto che una tendenza al composto trimetilico si debba dire che si formano a preferenza quelle solfine che contengono un numero minore d'atomi di carbonio ».

Chimica. — *Ricerche sopra i composti mercurio-anilici* ⁽¹⁾. Nota di LEONE PESCI, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAN.

• Colla denominazione di composti mercurio-anilici sono conosciute diverse sostanze che si ottengono per azione dell'anilina sopra i sali mercurici.

• Alcuni autori considerano queste sostanze come prodotti di addizione dell'anilina ai sali mercurici; altri invece le considerano come sali di una metallamina ipotetica, la *mercuriodifenildiamina*



• Ho intrapreso una serie di ricerche allo scopo di stabilire la loro costituzione ed ho cominciato tentando di preparare la sopra indicata metallamina col fare reagire l'ossido mercurico, allo stato nascente, sull'anilina.

• In queste condizioni si forma un composto ben cristallizzato che, per il suo modo di comportarsi di fronte agli acidi, dimostra di essere il prodotto di combinazione di una nuova amina, la *mercuriofenilamina* $\text{C}^6\text{H}^5\text{HgN}$, con anilina; la quale ultima funziona molto verosimilmente come anilina di cristallizzazione.

Azione dell'anilina sull'ossido di mercurio allo stato nascente.

• A 500 grammi di una soluzione acquosa satura di anilina purissima ⁽²⁾ si aggiunsero 20 cc. di una soluzione di soda caustica al 30 pcto. e poscia tanta acqua da ridonare limpidezza alla massa. In questa miscela si fecero cadere a goccia a goccia, agitando vivamente, 50 cc. di una soluzione di sublimato

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico-farmaceutico della R. Università di Parma.

⁽²⁾ L'anilina che servi per queste ricerche fu preparata dalla acetanilide pura, mediante saponificazione.