

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

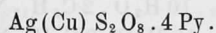
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

gr. 1,0014 di sostanza, previa riduzione con solfato ferroso, diedero per distillazione con soda caustica gr. 0,4423 di piridina che venne titolata acidimetricamente.

Da questi risultati si calcola per il rapporto atonico  $\frac{Ag}{Cu}$  il valore di  $\frac{1}{0,6438}$ , e per il metallo misto Ag (Cu) contenuto nei cristalli il peso atomico medio 90,27. Da ciò consegue che il rapporto  $\frac{Ag(Cu)}{SO_4} = \frac{1}{2,02}$  e quello  $\frac{Ag(Cu)}{Py} = \frac{1}{3,92}$ .

Come si vede questi rapporti corrispondono alla formula:



Chimica. — *Composti di sali alcalini e alcalino-terrosi con basi organiche* (1). Nota di F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mentre sono stati preparati moltissimi idrati e parecchi ammoniacati di sali alcalini e alcalino-terrosi, si conoscono pochi composti di questi sali con sostanze organiche a carattere basico. Nella letteratura sono descritti alcuni composti di sali alcalini con l'urea (2) e con la tiourea (3), e recentemente Pfeiffer (4) ha descritto due composti formati dalla piridina coi sali di potassio e di sodio dell'acido complesso cromipiridinsolfocianico. Sono molto noti per il loro impiego terapeutico il composto che il benzoato di sodio forma colla caffeina — che secondo le ricerche recenti di Pellini (5) esisterebbe soltanto in soluzione, mentre allo stato solido sarebbe una miscela dei componenti — e il composto di acetato di sodio ed esametilentetrammina, noto in terapia sotto il nome di cistopurina.

In continuazione delle ricerche eseguite in questo Laboratorio sui composti di sali idrati con l'esametilentetrammina (6) e con la caffeina (7), ho fatto reagire con queste basi diversi sali alcalini e alcalino-terrosi.

(1) Dessaignes J., 1857 pag. 545; Werther, J. pr., 35, 5.

(2) Rosenheim e Loewenstamm, Z. f. anorg. Chem., 34, 73.

(3) Ber. deutsch. chem. Ges., 39, (1906), 2124.

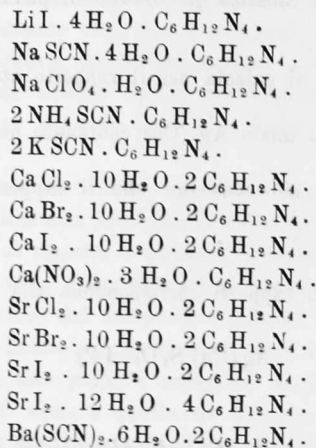
(4) Questi Rendiconti, 1910, I, 239, 333.

(5) Barbieri e Calzolari, Rend. Accad. Lincei, 1910, II, 584; 1911, I, 119, 164; Barbieri e Lanzoni, ibid. 1911, I, 161.

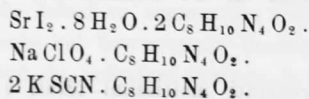
(6) Calzolari, Atti del R. Istituto veneto di Scienze e Lettere, LXX, II, 937.

(7) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica dell'Università di Ferrara, diretto dal prof. G. A. Barbieri.

Con l'esametilentetrammina ho ottenuto i seguenti composti:



e con la caffeina:



Tutti questi composti sono ben cristallizzati, ed è facile assicurarsi, anche col semplice esame microscopico, che si tratta di sostanze omogenee e non di miscele. Essi sono quasi tutti stabili all'aria, anche quelli ottenuti da sali igroscopici come il cloruro di calcio o da sali facilmente alterabili come l'ioduro di calcio e quello di litio. Si dimostrano lievemente igroscopici soltanto quei composti che contengono due molecole di sale alcalino per una di base.

Quanto al grado d'idratazione di questi composti, notiamo che i sali di potassio e di ammonio sono anidri, mentre i composti di sodio e di litio sono idrati; che i sali alogenati di calcio e di stronzio assumono due molecole di esametilentetrammina e 10 molecole d'acqua come i sali alogenati di magnesio, manganese, cobalto e nichel nei composti descritti in una Nota precedente <sup>(1)</sup>, e che il composto  $\text{SrI}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  corrisponde perfettamente ai composti degli ioduri di magnesio, manganese, cobalto e nichel con la caffeina <sup>(2)</sup>.

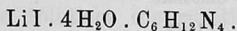
Quanto alla tecnica della preparazione, notiamo che, in generale, per avere i composti in cristalli ben formati, giova impiegare un eccesso del sale alcalino o alcalino-terroso rispetto alla base.

<sup>(1)</sup> Rend. Accad. Lincei, 1910, II, 584.

<sup>(2)</sup> Atti R. Istituto veneto, loco citato.

PARTE SPERIMENTALE.

*Ioduro di litio — esametilentetrammina*

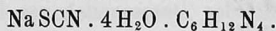


Cristallizza dalle soluzioni molto concentrate di ioduro di litio ed esametilentetrammina per lenta evaporazione nel vuoto.

Dà facilmente soluzioni soprassature. La separazione è facilitata dalla presenza di un eccesso di ioduro di litio. Cristalli incolori trasparenti, non igroscopici; non ingialliscono all'aria.

	Calcolato	Trovato
Li	2.02	2.08
I	36.67	36.39
N	16.19	16.09

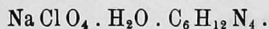
*Solfocianuro di sodio — esametilentetrammina*



Dalla miscela delle soluzioni concentrate dei componenti si separa lentamente in cristalli ben formati, non deliquescenti.

	Calcolato	Trovato
Na	7.84	8.12
SCN	19.81	19.43-19.54
N	19.11	18.70

*Perclorato di sodio — esametilentetrammina*



Si prepara come il precedente. È bene impiegare un eccesso di perclorato di sodio. Lunghi prismi ialini, non igroscopici.

	Calcolato	Trovato
Na	8.20	8.50-8.08
ClO <sub>4</sub>	35.44	35.28
N	19.97	19.42

*Solfocianuro di ammonio — esametilentetrammina*



Si ottiene mescolando soluzioni concentrate di solfocianuro d'ammonio (4 mol.) e di esametilentetrammina (1 mol.) e lasciando evaporare lentamente

su acido solforico. Grossi prismi a base rombica lievemente igroscopici. L'ammoniacca venne dosata distillando con magnesia la soluzione del composto.

	Calcolato	Trovato
NH <sub>3</sub>	11.65	12.05
SCN	39.73	39.48-39.56
N (ammon., totale)	28.75	28.40-28.52

*Solfocianuro di potassio — esametilentetrammina*  
 $2 \text{KSCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ .

Si prepara come il precedente. Cristalli perfettamente simili a quelli del composto d'ammonio, e pure igroscopici.

	Calcolato	Trovato
K	23.38	23.30
SCN	34.72	34.54
N	16.75	16.62

*Cloruro di calcio — esametilentetrammina*  
 $\text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ .

Si ottiene mescolando soluzioni concentrate di cloruro di calcio (4 mol.) e di esametilentetrammina (2 mol.) e lasciando evaporare lentamente su acido solforico. Cristallini regolari incolori, ialini, non deliquescenti, solubilissimi in acqua.

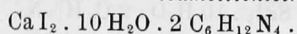
	Calcolato	Trovato
Ca	7.01	7.08
Cl	12.41	12.04-12.21
N	19.61	19.78

*Bromuro di calcio — esametilentetrammina*  
 $\text{CaBr}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ .

Si prepara come il precedente. Cristalli incolori, trasparenti, inalterabili all'aria.

	Calcolato	Trovato
Br	24.20	24.01
N	16.97	16.83

*Ioduro di calcio — esametilentetrammina*



Si ottiene mescolando soluzioni concentratissime di nitrato di calcio (2 mol.), ioduro di sodio (4 mol.) e di esametilentetrammina (2 mol.). Cristallini prismatici, incolori, trasparenti, stabili all'aria, non deliquescenti.

	Calcolato	Trovato
Ca	5.31	5.22
I	33.65	33.35-33.42
N	14.85	15.26-15.03

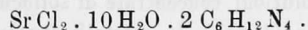
*Nitrato di calcio — esametilentetrammina*



Si prepara sciogliendo a caldo in pochissima acqua nitrato di calcio (1 mol.) ed esametilentetrammina (1 mol.). Per raffreddamento e col riposo si separano prismi ialini non deliquescenti, solubilissimi in acqua.

	Calcolato	Trovato
Ca	11.18	11.12
NO <sub>3</sub>	34.60	34.18
N (ammon.)	15.64	15.57

*Cloruro di stronzio — esametilentetrammina*



Si prepara come il corrispondente composto di calcio. Cristalli trasparenti, non igroscopici.

	Calcolato	Trovato
Sr	14.15	14.01
Cl	11.46	11.28
N	18.10	17.93

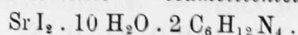
*Bromuro di stronzio — esametilentetrammina*



Si prepara come il corrispondente composto di calcio. Grossi cristalli tabulari, ialini.

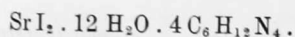
	Calcolato	Trovato
Br	22.58	22.05-22.19
N	15.83	15.99

*Ioduro di stronzio — esametilentetrammina*



Si ottiene mescolando soluzioni di ioduro di stronzio (2 mol.) e di esametilentetrammina (1 mol.) e lasciando evaporare lentamente su acido solforico. Cristalli tabulari, incolori, inalterabili all'aria.

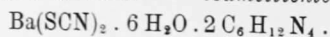
	Calcolato	Trovato
Sr	10.92	11.01
I	31.65	31.98
N	13.97	13.06-13.40



Si ottiene dalle soluzioni di ioduro di stronzio (1 mol.) ed esametilentetrammina (2 mol.), oppure ricristallizzando il composto precedente. Cristalli regolari, ialini, stabilissimi all'aria, non igroscopici.

	Calcolato	Trovato
Sr	7.83	7.83
I	22.70	22.50-22.66
N	20.05	20.52-20.31

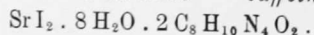
*Solfocianuro di bario — esametilentetrammina*



Si prepara dalle soluzioni concentrate di solfocianuro di bario (1 mol.) ed esametilentetrammina (1 mol.), in cristalli incolori, trasparenti.

	Calcolato	Trovato
Ba	21.40	22.7-21.34
SCN	18.10	17.94-18.08
N	17.46	17.54

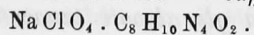
*Ioduro di stronzio — caffeina*



Si separa dalle soluzioni di ioduro di stronzio (2 mol.) e caffeina (1 mol.), per lenta evaporazione su acido solforico, sotto forma di cristallini prismatici, trasparenti, che all'aria ingialliscono lievemente.

	Calcolato	Trovato
Sr	10.03	9.92
I	29.06	28.60-28.78
N	12.83	12.36-12.53

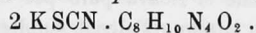
*Perclorato di sodio — caffeina*



Cristallizza dalle soluzioni molto concentrate di perclorato di sodio (4 mol.) e caffeina (1 mol.) per lenta evaporazione su acido solforico. Aghetti incolori, stabili all'aria. Vengono decomposti dall'acqua, con separazione di caffeina cristallizzata.

	Calcolato	Trovato
Na	7.26	7.32
ClO <sub>4</sub>	31.42	31.64
N	17.70	17.31

*Solfocianuro di potassio — caffeina*



Si prepara come il precedente. Cristalli prismatici aghiformi trasparenti, lievemente deliquescenti; con acqua si alterano, mettendo in libertà caffeina.

	Calcolato	Trovato
K	20.13	19.97
SCN	29.90	29.18
N	14.43	14.06

*Matematica. — Sulla commutabilità del segno  $\lim$  col segno integrale, nei campi finiti.* Nota dell'ing. GIOVANNI GIORGI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.