

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

I vantaggi della *bussola hertziana* possono compendiarsi nei seguenti:

1) Certezza per le navi di conoscere la loro posizione esatta presso la costa, in tempo di nebbia.

2) Impossibilità di abbordo tra navi naviganti in tempo di nebbia, giacchè esse possono evitarsi rilevandosi reciprocamente ad ogni istante.

3) Rapidità di soccorrere navi pericolanti che chiedano aiuto mediante il telegrafo senza filo; giacchè, presone il rilevamento, si correrà sulla nave in pericolo guidati dai suoi segnali come da un punto visibile, e non si dovrà correre alla ricerca del punto determinato da grossolana e spesso errata latitudine e longitudine, quale è quello che viene segnalato in generale dalle navi in pericolo.

4) In tempo di guerra, spenti i fari, la navigazione costiera per il nemico sarà difficile. Sarà facile per le navi nazionali munite di *bussola hertziana*, se all'inizio delle ostilità verranno istituite stazioni mobili emettitrici di onde hertziane la cui posizione sia nota soltanto ai comandanti delle navi nazionali; da esse potendosi sempre conoscere, in tal modo, la propria esatta posizione.

Chimica. — *Solfati anidri*. Nota III di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica-fisica. — *Equilibri fra composti organometallici* (¹).
Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

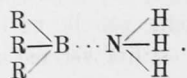
La teoria della valenza, quale viene tuttora più generalmente intesa, non è più sufficiente alla comprensione di tutti i composti inorganici. Tale insufficienza si nota principalmente in composti appartenenti a due gruppi estremi della chimica inorganica: da un lato nei composti binari più semplici, fra metalli, dall'altro nei composti complessi.

Come è noto, nei composti complessi l'atomo metallico manifesta affinità ulteriori, anche quando ha sviluppato già il suo grado massimo di valenza. Nei composti puramente metallici s'incontrano numerosi casi di formole che non si adattano allo schema usato di valenze. Occorre riconoscere che in molti di questi composti, ricordo fra i più tipici KHg_{12} , NaCd_5 , CaZn_{10} , gli atomi metallici manifestano nuove affinità, per lo meno oltre quelle che presentano nei composti binari più semplici.

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico Superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

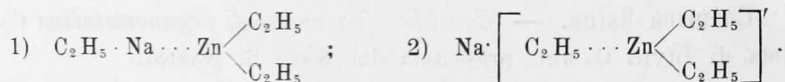
Può venire posta la questione: se, in alcuni casi, i fatti osservati nei due gruppi di composti possono convergere verso un'unica concezione; non si avrà in alcuni composti fra due metalli una manifestazione di quelle valenze che conducono ai composti doppi e complessi?

L'atomo metallico, anche allo stato neutro, può concorrere alla formazione di composti complessi: in quelli formati da alcuni metalli con l'ammoniaca, ad es. $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$; $\text{Ba}(\text{NH}_3)_4$ (1). Nei composti complessi più frequenti incontriamo sali in cui gli atomi di metallo manifestano le affinità residue con atomi non metallici: tali l'azoto, l'ossigeno, il solfo, gli alogeni ecc. Conosciamo altresì composti numerosi complessi che sussistono in virtù di tali affinità fra due atomi non metallici, come ad es. quelli dei boroalchili con l'ammoniaca (2),

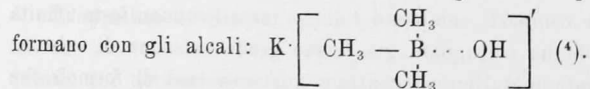


Non si conoscono però con sicurezza associazioni complesse dovute unicamente ad affinità residue manifestantesi fra due atomi metallici; questi composti sarebbero interessanti per la questione suesposta: essi ci indicherebbero le affinità residue esistenti fra due metalli che abbiano saturate le loro valenze principali, e potrebbero fornire un interessante confronto con le combinazioni fra i due allo stato metallico.

A quanto io sappia, l'unico accenno a l'esistenza di tal genere di composti si ha nel prodotto d'addizione che Wanklyn ha ottenuto fra sodio-etile e zinco-etile; $\text{NaC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, composto cristallino fondente a 27° (3). Le formule che più probabilmente gli spettano sono:



Nel primo caso si potrebbe supporre che il sodio manifestasse con lo zinco alcune di quelle affinità presentate nel composto probabile NaZn_{12} . Nel secondo caso avremmo un etilzincato di sodio, analogo per struttura al sale KZnCl_3 : l'esistenza di un anione complesso contenente aggruppamenti organometallici troverebbe una certa analogia nei composti che i boroalchili



Da queste considerazioni sorgeva l'interesse ad estendere il caso che ho citato, scoperto da Wanklyn, ad altri composti metallorganici.

(1) O. Ruff u. E. Gutel Berichte 89, 828 (1908).

(2) Frankland Jahrensbericht 1876, pag. 469.

(3) Wanklyn Liebig's Annalen 108, pag.

(4) Frankland, loc. cit.

Pur sapendo di trovarmi dinanzi a derivati ben diversi da quelli alchilici, ho iniziato la ricerca con i metallo fenili — composti che si prestavano meglio per i loro caratteri — e fra essi mi sono limitato, per ora, ai più accessibili. Si poteva anche credere che la presenza del gruppo fenilico, capace in altri casi di affinità residue, potesse favorire la formazione di composti. Ho studiato il comportamento reciproco del mercurio-bifenile con lo stagno-tetrafenile e col bismuto-trifenile, non avendo osservato in sistema binario alcun composto in queste due coppie, mi sono rivolto anche a derivati metalloidici che mostrano, in genere, più facilmente valenze ulteriori e ho studiato la trifenilstibina con lo stagno-tetrafenile ed il mercuriofenile. Infine, volendo porre a confronto due derivati contenenti entrambi un elemento a valenza inferiore alla massima, ho cimentato la trifenilarsina con il trifenilbismuto.

Nella Nota presente citerò le ricerche compiute su tali coppie in sistema binario, applicando l'analisi termica. In tutti i casi studiati non ebbi accenno all'esistenza di composti doppi. Credetti interessante insistere su tal comportamento negativo perchè si manifesta di carattere generale per questi composti fenilici.

Per quanto dal solo comportamento in sistema binario non si possa escludere la possibilità di composti in solventi, è certo che i composti che ho trattati si mostrano reciprocamente assai inerti: si noti ad es. che i sali aloidi d'antimonio si associano facilmente con gl'idrocarburi aromatici. formano i composti $3\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$; $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$; il trifenilantimonio si mostra inerte con i vari metallo-fenili. D'altra parte, le stibine triariliche si associano al cloruro mercurico, si hanno composti $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot \text{HgCl}_2$, la trifenilstilina non si combina con il mercuriofenile.

I metallo fenili hanno un'attività a reagire fortemente diminuita, rispetto agli alchilici; è anche noto che la trifenilstilina come l'arsina, non si combina con gli ioduri alcoolici. Probabilmente tale inerzia, estesa ai metallo-derivati, è dovuta al fatto che le valenze cosiddette residuali vengano trattate più o meno tenacemente, dai gruppi fenilici formando come dei composti complessi interni.

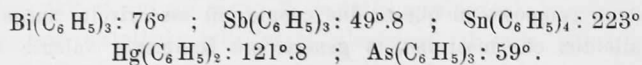
PARTE SPERIMENTALE.

I composti che ho adoperati vennero preparati da me dai cloruri anidri a mezzo del reattivo di Grignard. Il $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ venne purificato dal benzolo, così pure lo $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$; il $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ dall'etere; l' $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ dall'etere di petrolio e così la $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. I composti rispondevano in tutti i loro caratteri a quelli descritti dai vari autori.

Le temperature vennero determinate a mezzo di una termopila di tre elementi argento-costantana, quando erano superiori ai 100° ; per quelle inferiori con una termopila di sei elementi rame-costantana. I fili delle termo-

pile erano del diametro di 0,2 — 0,1 mm. Il galvanometro usato era della ditta Siemens-Halske. La graduazione della termopila venne compiuta per mezzo dei punti di ebollizione delle varie sostanze usate per questi scopi. Le analisi termiche vennero eseguite su 5 grammi di sostanza. Le fusioni vennero compiute in atmosfera di idrogeno o di anidride carbonica.

I punti di fusione degli organometallici adoperati, stabiliti dalle curve di raffreddamento, sono i seguenti:



I) Sistema $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$				II) Sistema $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$			
Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata	Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata
$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 100	76°	—	—	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 100	49° 8'	—	—
85.2	72.8	63.5°	10''	91.8	45.6	40.6°	40'
72.4	66.6	63.6	80	80.2	41.8	41.5	200
66.2	64.5	64.5	180	70.1	61	40.4	140
61.3	72.4	63.6	160	60.2	68.5	41	140
50.8	83	63.4	120	50.2	86.2	39.8	60
39.6	92.4	62.8	100	40.3	95.8	40	30
30.4	101	62.6	60	30.2	102.5	39.6	10
21.9	106.4	62.6	20	20.1	110	?	—
14.1	111.5	?	—	10.1	116.7	—	—
7.7	116.2	—	—	0	121.8	—	—
0	121.8	—	—				

III) Sistema $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$				IV) Sistema $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$			
Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata	Composizione su 100 Mol.	Inizio della cristallizzazione	Arresto eutectico	Durata
$\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 100	121.8°	—	—	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 100	223	—	—
98.4	117.8	117.8	240''	90	221	?	—
91.6	134	112.6	230	80	218.4	47.8°	10''
82.8	156.8	114.6	180	70	210.6	46.2	30
64.4	180.5	114	170	60	204	46.4	50
44.6	199	112.6	170	50	194	46.2	70
35	209.5	110	60	40	186	47.8	120
23.2	214.2	108	40	25	162	47.5	140
17.6	216	?	—	10	122.8	49.2	220
11.8	218.8	—	—	6	95.8	49.8	260
0	223	—	—	0	49.8	—	—

Non ho potuto finora completare il sistema $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.
 Fra 100 Mol. di arsina e 40 di bismutofenile non presenta però alcun composto e manifesta un caso semplice di isomorfismo con lacuna di miscibilità.

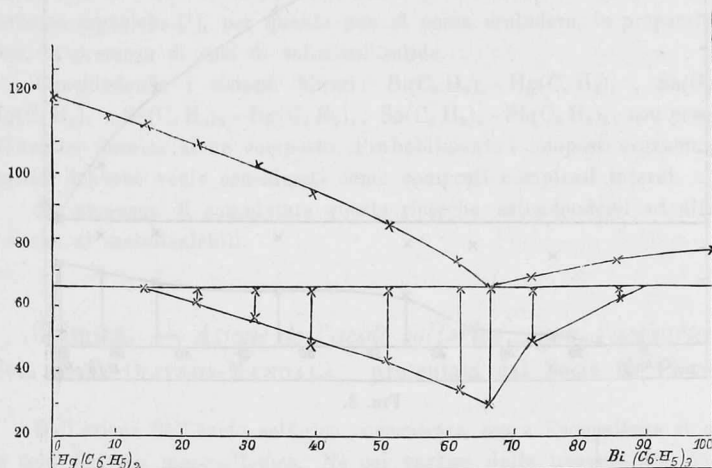


FIG. 1.

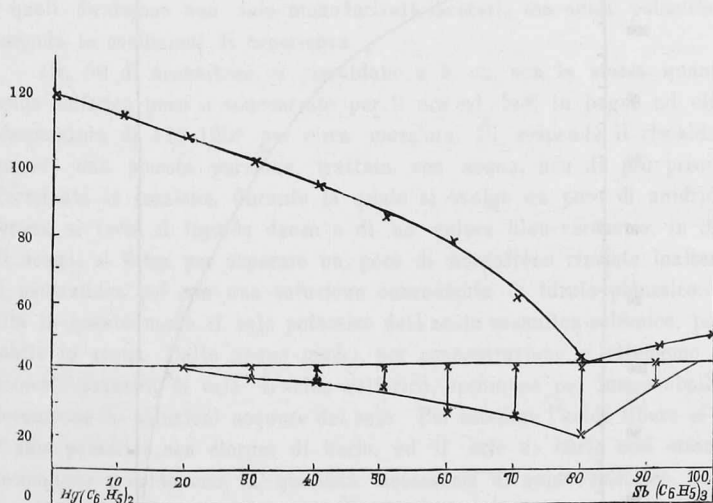


FIG. 2.

In questi sistemi si nota in generale che l'arresto eutectico si presenta a temperature decrescenti a grado che i punti del sistema s'allontanano dall'eutectico stesso. Va tenuto conto però che si tratta di sostanze a velocità

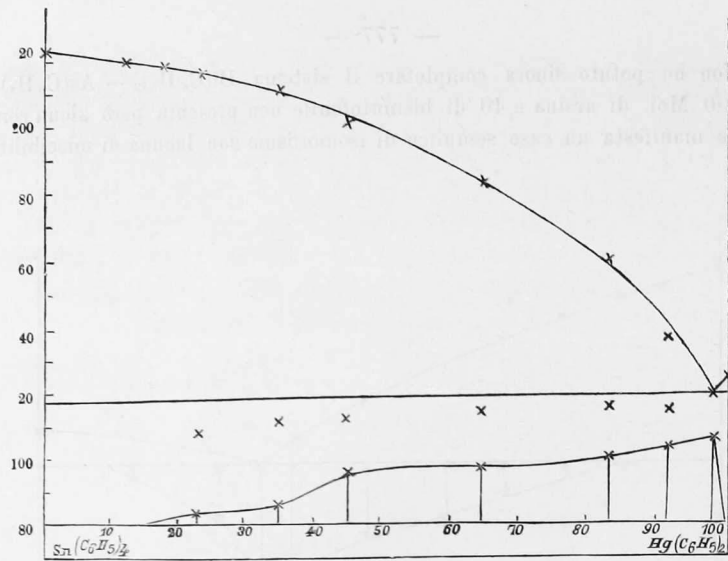


FIG. 3.

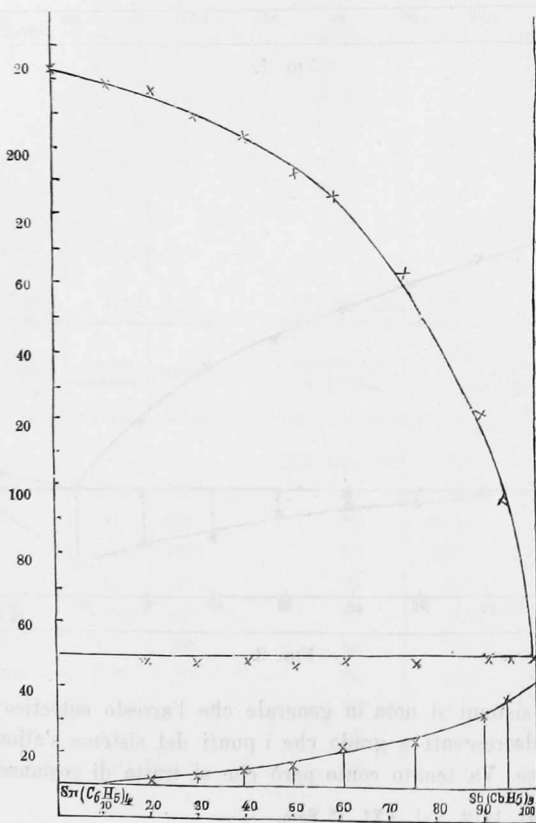


FIG. 4.

di cristallizzazione piuttosto piccola e che presentano facilmente fenomeni di sopraraffreddamento. Si nota anche che gli arresti eutectici scompaiono per un tratto più o meno notevole, verso le concentrazioni estreme. È probabile che si tratti di anomalie simili a quelle osservate in vari sistemi di sostanze organiche⁽¹⁾, per quanto non si possa escludere, in proporzioni minori, la presenza di casi di soluzioni solide.

Conchiudendo i sistemi binari: $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 - \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, non presentano all'analisi termica alcun composto. Probabilmente i composti organometallici fenilici debbono venir considerati come composti complessi interni.

Mi propongo di completare queste ricerche estendendomi ad altri casi e anche ai metalloalchili.

Chimica. — *Azione dell'acido solforico sopra l'acenaftene*⁽²⁾.
Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Dall'azione dell'acido solforico concentrato sopra l'acenaftene si ottiene un solo derivato monosolfonico. Nè col variare della temperatura, nè della quantità di acido solforico si riesce ad introdurre nel nucleo dell'acenaftene più di un solfosile; a differenza dell'antracene, del fenantrene, del fluorene, i quali forniscono non solo monoderivati isomeri, ma acidi polisolfonici a seconda le condizioni di esperienza.

Gr. 50 di acenaftene si riscaldano a b. m. con la stessa quantità di acido solforico puro e concentrato per 2 ore ed indi in bagno ad olio alla temperatura di 115-120° per circa mezz'ora. Si sospende il riscaldamento quando una piccola porzione, trattata con acqua, non dà più precipitato. Terminata la reazione, durante la quale si svolge un poco di anidride solforosa, si versa il liquido denso e di un colore bleu-verdastro, in 300 cc. di acqua, si filtra per separare un poco di acenaftene rimasto inalterato, e si neutralizza poi con una soluzione concentrata di idrato potassico. Precipita in questo modo il sale potassico dell'acido acenaften-solfonico, poco solubile in acqua. Dalle acque madri per concentrazione si ottengono ancora notevoli quantità di sale. L'acido solforico, nemmeno per lunga ebollizione, decompone le soluzioni acquose del sale. Per ottenere l'acido libero si tratta il sale potassico con cloruro di bario, ed il sale di bario così ottenuto si decompone a caldo con la quantità necessaria di acido solforico. Separato il solfato di bario, si evapora il liquido colorato in bruno a b. m. fino a secchezza. Rimane un olio il quale per raffreddamento o stando per qualche

⁽¹⁾ F. Olivari, Rend. Soc. chim. Italiana 1911, pag. 90.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico dell'Università di Palermo.