

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

vantaggioso adoperare la gasolina. L'osazone si ottiene in aghi gialli che fondono a 135-136°. Analisi:

	Calcolato	Trovato
N	9,30	9,10

Per la maggior parte delle sostanze descritte incontrammo notevoli difficoltà nella preparazione, e dovemmo tentare vari metodi prima di ottenere risultati soddisfacenti. Abbiamo anche tentato, senza riuscirvi, di preparare il difenilosazone del piperile.

Come già si è accennato, in conformità alle nostre previsioni, nessuno dei composti descritti è fototropo.

Chimica. — Sulla tendenza degli alogenuri alcalini a combinarsi cogli alogenuri d'argento ⁽¹⁾. Nota I di CARLO SANDONINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

La maggior solubilità degli alogenuri di argento nelle soluzioni concentrate di alogenuri alcalini viene spiegata ammettendo la formazione di complessi tra il sale di argento e i sali alcalini. Di questi composti, per i cloruri venne isolato allo stato solido solamente il composto col cloruro di cesio da Wells ⁽³⁾. In Note precedenti ⁽⁴⁾ venne dimostrato come nei sistemi dei cloruri alcalini col cloruro d'argento appunto solamente nel sistema cloruro di cesio, cloruro d'argento sia rivelabile all'analisi termica la formazione di un composto, e come nei sistemi di cloruri di potassio e di rubidio col cloruro d'argento sia da escludere che dalle miscele fuse si depositino composti, e finalmente come anzi da miscele fuse dei cloruri di litio e di sodio col cloruro di argento si depositino cristalli misti in ogni rapporto o in misura assai larga.

Ora siccome è noto che la tendenza a dare combinazioni complesse per gli alogenuri degli stessi elementi aumenta dal cloruro all'ioduro, non mi parve privo di interesse vedere se anche coll'analisi termica si rivela questa regolarità. Vennero quindi sperimentate le miscele di bromuri di potassio e rubidio col bromuro di argento, e le miscele di ioduri di potassio e rubidio col ioduro d'argento: le miscele col bromuro e col ioduro di cesio non vennero sperimentate e per il costo del materiale, e perchè già per il cloruro è rivelabile un composto.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1912.

⁽³⁾ Zeit. f. an. Ch., 2, 307, 1894.

⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, 20, 1°, 758; 20, 2°, 588.

Il sistema KBr-Ag Br.

Il punto di solidificazione del bromuro potassico adoperato giaceva a 742° in buon accordo con quello già trovato da Amadori e Pampanini⁽¹⁾ 740°; quello del bromuro d'argento a 419°: secondo Mönkemeyer⁽²⁾ questo punto giace a 422°.

TABELLA 1^a.

Molecole % di Ag Br	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature d'arresto eutettico	Durate in secondi
0	742°	—	—
10	682	290°	—
20	610	290	30''
30	575	290	100
40	490	291	160
50	370	291	200
60	?	290	150
70	330	291	100
80	355	290	80
90	390	290	50
100	419	—	—

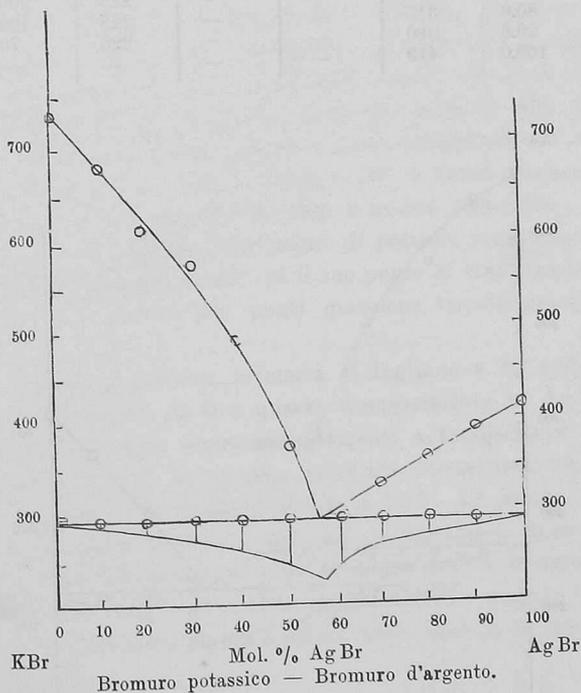


FIG. 1.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, 20, 2, 572, 1911.

⁽²⁾ N. Jah. f. M. G. P. 22, Bb., 1, 1906.

I due componenti sono solubili solamente allo stato liquido. Le due curve di deposizione primaria si tagliano in un punto eutettico a 290° e a circa 51 mol. % di Ag Br (tabella 1^a, fig. 1^a). Come chiaramente si vede dal diagramma e dalla tabella prima si deve escludere tanto la presenza di composti che di cristalli misti.

Il sistema Rb Br - Ag Br.

A quanto mi consta non venne mai preparato alcun composto fra i due sali, nemmeno per via umida.

TABELLA 2^a.

Molecole % Ag Br	Temperature di cristal- lizzazione primaria	Secondo arresto	Durate in secondi	Temperature di arresto eutettico	Durate in secondi
0.0	670°	—	—	—	—
10.0	645	260°	—	—	—
20.0	573	266	40''	225°	—
27.8	540	265	40	226	60''
33.3	510	265	70	237	80
36.7	493	270	70	228	100
46.8	378	280	60	228	120
56.9	258	—	—	228	140
70.0	238	—	—	228	200
80.0	315	—	—	228	100
90.0	380	—	—	226	70
100.0	419	—	—	—	—

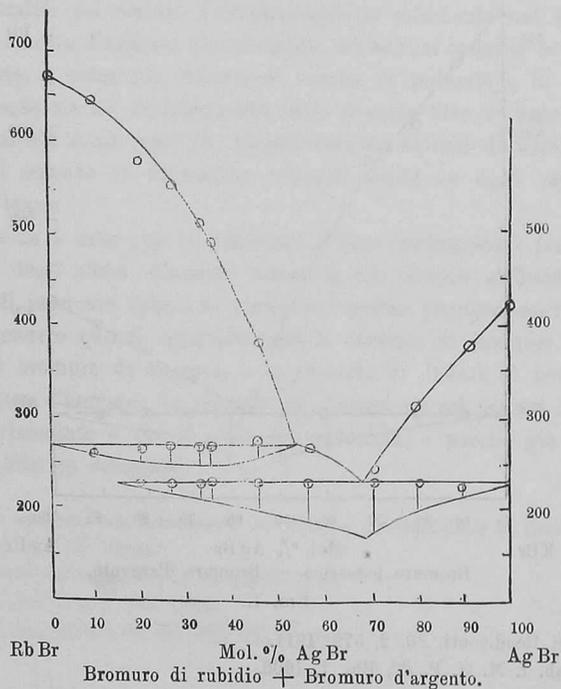


FIG. 2.

Il punto di solidificazione del bromuro di rubidio risultò a 670° , secondo Carnelley questo punto giace a $683^\circ \pm 3$. Dal punto di solidificazione di RbBr, la curva di cristallizzazione primaria discende sino a 265° e circa a 55 mol. % di Ag Br, ove si nota un evidente gomito, poi scende sino a 228° e a 68 mol. % Ag Br in un punto eutettico per risalire poi direttamente al punto di solidificazione del bromuro d'argento. Per le miscele da 0 a 56 mol. % di Ag Br si ha un arresto a 265° , che ha la sua massima durata a 33,4; 36,7; 46,4 mol. % Ag Br; l'arresto eutettico appare ancora per la miscela a 20 mol. % di Ag Br (tabella 2^a, fig. 2^a).

L'arresto a 265° si deve ad un composto decomponibile colla fusione, ma per la durata pressochè identica degli arresti per le miscele vicine alla sua composizione e per la presenza dell'eutettico per miscele molto ricche in bromuro di rubidio, fatto dovuto forse al noto caso anomale di Tammann, non si può esattamente stabilire la composizione di detto composto. Pare tuttavia lecito supporre che questo composto abbia una composizione compresa da 30 e 40 mol. % di Ag Br e quindi assai probabilmente la sua formola deve essere o 2 Rb Br, Ag Br o 3 Rb Br · 2 Ag Br.

Il sistema KI-AgI.

La solubilità dell'ioduro d'argento nelle soluzioni di ioduro di potassio è stata oggetto di molti studi di Boullay (1), Hellwig (2) e recentemente di W. van Dam e A. D. Donk (3), dai quali risultò che in soluzione i due sali si combinano per dare composti complessi isolabili allo stato solido; la composizione dei quali pare dipendere dalla temperatura a cui si opera. Così recondo W van Dam e A. D. Donk a 30° si forma solamente un composto 2 KI · AgI e a 50° un altro KI · AgI e questo solamente.

Il punto di solidificazione dell'ioduro di potassio usato giaceva a 680° , quello dell'ioduro d'argento a 546° ed il suo punto di trasformazione a 142° . Secondo Mönkemeyer questi due punti giacciono rispettivamente a 552° e a 143° .

I due rami di deposizione primaria si tagliano a 62 mol. % di Ag I e a 243° ; per le miscele da 0 a questa concentrazione in Ag I la miscela eutettica cristallizza senza sopraraffreddamenti a temperatura costante. Da 63 a 100 mol. % di AgI la miscela eutettica cristallizza con forti sopraraffreddamenti e ha il suo punto d'arresto a 254° . Le durate di questi arresti vanno aumentando da 0 a 33 mol. KI. L'innalzarsi della temperatura in questa parte del diagramma è verosimilmente dovuta al fatto che questo punto di arresto più che a un arresto eutettico vero e proprio è dovuto alla formazione di un composto decomponibile alla fusione la cui temperatura

(1) Ann. Chim. Phys., 34, 377.

(2) Zeit. f. an. Chem., 25, 180, 1900.

(3) Chem. Weekblad. 8, 864, 1911.

TABELLA 3^a.

Molecole % Ag I	Temperatura di cristal- lizzazione primaria	Secondo arresto	Durata in secondi	Temperatura d'arresto eutettico	Durate in secondi	Trasforma- zione di Ag I
0.0	680°	—	—	—	—	—
10.0	650	212°	—	—	—	—
20.0	602	243	50"	—	—	—
30.0	510	245	80	—	—	—
40.0	462	244	100	—	—	—
50.0	380	246	110	—	—	—
60.0	260	242	130	—	—	—
65.0	280	—	—	254°	120"	134°
66.6	300	—	—	256	100	138
70.0	340	—	—	254	90	141
80.0	390	—	—	255	80	140
90.0	462	—	—	256	30	144
100.0	546	—	—	—	—	142

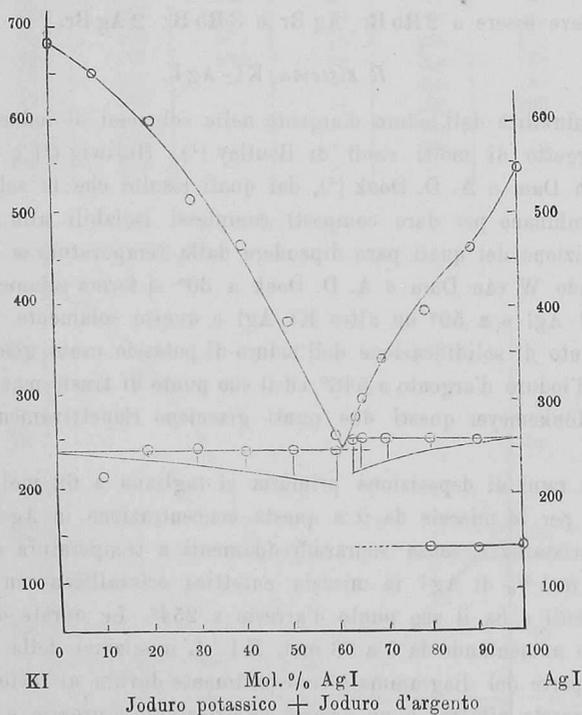


FIG. 3.

di formazione è molto vicina a quella dell'arresto eutettico, dimodochè non fu possibile realizzare il tratto di deposizione primaria che spetterebbe ad esso composto (tabella 3^a, fig. 3^a). Si vede chiaramente dalla figura 3^a che questo verrebbe così ad avere una composizione diversa da quelli trovati

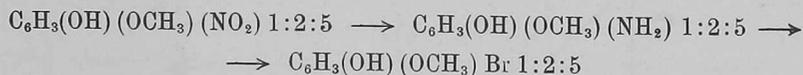
La miscela eutettica giace a 75 mol. % AgI e a 196°; e benchè di questa si abbia indizio di formazione alla miscela a 26.5 mol. di AgI; dalle durate d'arresto a 280° si può dedurre che il composto che si forma abbia la composizione 2 Rbl·AgI. Della stessa composizione venne isolato un composto dal Wells (loc. cit.). Il punto di trasformazione di AgI si nota con sicurezza sino a miscele a 57 mol. % di AgI.

Così come da Abegg venne dedotto, vien dimostrato anche coll'analisi termica, che la tendenza degli alogenuri di argento a dare complessi aumenta dal cloruro all'ioduro, e coll'aumentare dell'elettropositività dei metalli che in questi complessi possono poi funzionare come joni semplici. Mentre per i sali potassici si rivela solamente un composto e non chiaramente tra gl'ioduri, per i sali di rubidio si rivela già pei bromuri e per quelli di cesio già pei cloruri.

Chimica. — *Bromo- e cloro-guajacoli* (1). Nota di TEMISTOCLE JONA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

In continuazione allo studio dei guajacoli monoalogenati (3), riferirò brevemente sulla preparazione del 5-bromo e del 3-cloroguajacolo.

Partendo dal 5-nitroguajacolo (nel quale la posizione del nitrogruppo nella molecola è determinata con sicurezza) (3), sono passato per riduzione all'amina indi, per diazotazione e successiva bromurazione, al 5-bromoguajacolo



del quale ho preparato alcuni derivati.

Per giungere al 3-cloroguajacolo, non ho creduto conveniente seguire un procedimento analogo partendo dal 3 nitroguajacolo, in considerazione del rendimento molto scarso che si ha quando si prepara questo nitrocomposto secondo le indicazioni di Komppa (4) di Kauffmann e Frank (5). Ho però raggiunto lo scopo partendo dalla 3-nitrovaniglina I di Pschorr e Sumuleanu (6)

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Pavia.

(2) Pervenuta all'Accademia il 24 luglio 1912.

(3) *Sui cloroguajacoli*, Gazz. chim. it., XLI, parte I, e Bollettino Soc. Med. chir., Pavia, 1910.

(4) *Chemisches Zentralblatt*, 1898, II, 1169.

(5) *Berichte d. deut. chem. Ges.*, 1905, 39, pag. 2725.

(6) *Berichte d. deut. chem. Ges.*, 1899, 32, pag. 3405.