

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

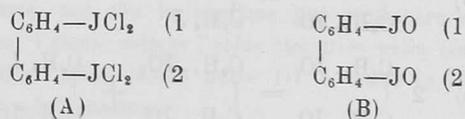
1912

Chimica. — *Ricerche sulle combinazioni sub-alogeniche di alcuni elementi. I. Sul cosiddetto sottoioduro di bismuto.* Nota di L. MARINO e L. BECARELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

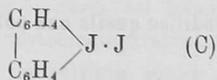
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Formazione spontanea di basi iodoniche contenenti iodio in un nucleo eterociclico pentaatomico.* Nota di L. MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Proseguendo le ricerche già intraprese da qualche anno sul comportamento di sostanze organiche contenenti gli aggruppamenti —JCl₂, —JO, JO₂, ebbi occasione di lasciare a sè per lungo tempo e sotto acqua il tetracloruro dell'o'-o'-diiodosodifenile (A) e l'o'-o'-diiodosodifenile (B):



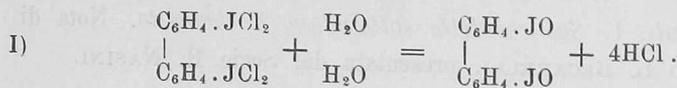
Col soggiorno di parecchi mesi, questi corpi cambiano alquanto d'aspetto, mentre nell'acqua soprastante passa in soluzione (particolarmente nel caso del iododerivato) una sostanza capace di precipitare sotto forma di polvere lievemente gialla, quando la soluzione acquosa sia trattata con anidride solforosa. L'esame di questa polvere dimostrò trattarsi di ioduro di difeniliodonio (C):



Spontaneamente quindi è avvenuta qui una trasposizione degli atomi di iodio, per cui si è formata una sostanza eterociclica contenente lo iodio in catena chiusa; trasposizione, questa, già notata più volte in composti simili, ma avverantesi finora in condizioni di esperienza assai diverse da questa (1).

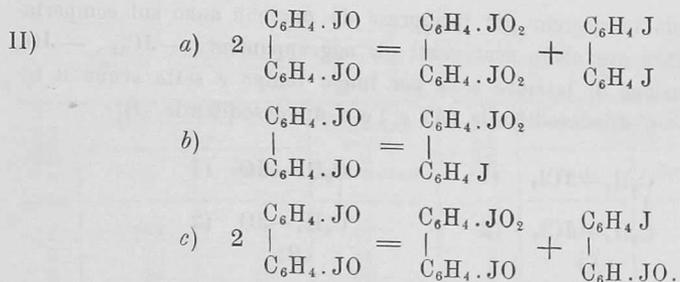
(1) Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, 1907, II, 562; 1908, II, 580; 1909, II, 190; 1910, II, 308; Chemiker Zeitung, 1910, I, n. 2.

Con tutta verosimiglianza le reazioni che si compiono sono le seguenti: In un primo tempo il tetracloruro reagisce coll'acqua per formare iodoso-derivato e liberare acido cloridrico:

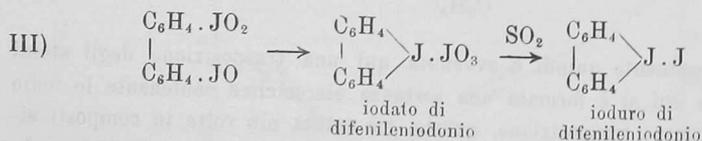


Questo passaggio non è sostanzialmente diverso da quello che si effettua nella preparazione dei derivati iodosi per azione di una soluzione acquosa e diluita di idrato potassico sui bicloruri corrispondenti (1): l'alcali lega l'acido cloridrico il quale, come è noto, reagendo sul iodoso-derivato avrebbe tendenza a produrre la reazione inversa.

In un secondo tempo il derivato iodoso subisce un processo di contemporanea ossidazione e riduzione:



Queste reciproche ossidazioni e riduzioni sono in accordo col contegno dei derivati iodosi, i quali, come venne illustrato dallo stesso Willgerodt (2), spontaneamente si trasformano in derivati iodilici. Nel caso nostro particolare, la presenza contemporanea di due gruppi —JO nella stessa molecola rende possibile la formazione di tutti i prodotti indicati in II. La ossidazione che più ci interessa è quella indicata sotto c), poichè sarà verosimilmente il derivato iodoso-iodilico quello che potrà dar luogo alla trasposizione seguente:



Trasposizioni analoghe fra due molecole contenenti rispettivamente il gruppo iodoso ed il gruppo iodilico sono già note nella letteratura ed anche

(1) Willgerodt, Ber. d. d. Chem. Ges., 25, 3494 (1892).

(2) Berichte d. deut. chem. Ges., 1894, pag. 1826.

ultimamente Forster e Schaeppi (1) ammettono che l'alterazione, che subisce col tempo l'o-iodoso-triazobenzolo $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot JO$ sia della stessa natura.

Nel caso nostro poi tale trasformazione può anche essere regolata dall'originarsi di un nucleo eterociclico pentaatomico relativamente stabile e dalla tendenza, abbastanza marcata, che detto nucleo mostra a chiudersi. Questa chiusura, infatti, avviene già quando si tratti con ioduro alcalino il prodotto tetradiazoico proveniente dalla azione dell'acido nitroso sull'o-o'-diaminodifenile e suoi derivati (2).

È lecito ora pensare che le reazioni sopraccennate, che sono quelle trovate principalmente da Willgerodt, V. Meyer e loro collaboratori, avvengano spontaneamente per i derivati che contengono tali aggruppamenti atomici: e per vero nella letteratura si riscontrano parecchi esempi favorevoli a questa ipotesi. Esse quindi si iniziano anche senza intervento di agenti chimici: la lentezza però con cui si compiono spontaneamente deve dipendere dallo stabilirsi di uno stato di equilibrio tra la parte trasformantesi ed i prodotti della trasformazione; ciò spiega perchè assai poca sia la base iodonica formata dal tetracloruro ed acqua in confronto di quella che si ha dal iodoso-derivato. Gli agenti chimici che producono tali trasformazioni agiscono solo perchè sottraggono a questo stato di equilibrio uno dei corpi che all'equilibrio prende parte, così che la reazione può continuare e compiersi tutta in un senso solo: l'alcali sottrae l'acido cloridrico nella reazione I, l'ossido d'argento precipita l'acido iodico nella III e mette in libertà l'idrato di difenileniodonio, solubilissimo.

È per questo un altro esempio in cui i vari reagenti chimici compiono le reazioni solo per la loro azione di presenza: il contegno catalizzante di essi è qui facilmente spiegabile in tutto il loro funzionamento.

ESPERIENZA I. — Vennero lasciati per alcuni mesi sotto acqua circa 10 gr. di o-o'-diiodosodifenile (p. f. 110°) preparato dal relativo derivato tetraclorurato per azione dell'idrato di potassio (3) e lavato con acqua fino a debole reazione alcalina (non si riesce col lavaggio ad eliminare completamente la potassa che vien fortemente trattenuta dalla massa gialla ed insolubile del iodosoderivato). La poltiglia gialla primitiva acquista così a poco a poco un colore più chiaro. Per filtrazione venne separata la parte acquosa: questa, trattata con anidride solforosa, diede luogo ad un precipitato polverulento giallo-chiaro, microcristallino, pesante. La quantità ottenuta dopo ricristallizzazione dall'acqua fu sufficiente per riscontrare che trattavasi di ioduro di difenileniodonio:

1) il dosamento dello iodio col metodo Carius diede:

% J trovato 62,67; calcolato per $C_{12}H_8J_2$ 62,54;

(1) Journ. of the Chemical Society, London, 101, pag. 1359 (1912).

(2) Loc. cit.

(3) Rend. R. Accad. Lincei, 1907, II, 566; e Gazz. chim. it., 1908, II, 619.

2) esso fondeva a 210-212° e tale punto di fusione non variava nella prova fatta mescolandolo con uguale quantità di ioduro di difenileniodonio ottenuto per altra via;

3) dibattuto con ossido di argento umido comunicava netta reazione alcalina al liquido, e l'acqua di detta prova dava tutte le reazioni di precipitazione delle basi iodoniche.

ESPERIENZA II. — Circa 12 gr. di tetracloruro di o-o'-diiodosodifenile (p. f. 130°) furono lasciati sotto acqua per alcuni mesi, indi si separò per filtrazione la parte solida dalla parte acquosa; questa aveva reazione acida per acido cloridrico e con ioduro di potassio dava un lieve intorbidamento giallo. La parte rimasta su filtro invece venne lavata a lungo con etere, alcool, cloroformio, finchè rimase in piccola quantità una polvere gialla insolubile negli ordinari solventi. Dopo ricristallizzazione dall'acqua essa mostrava tutte le proprietà del ioduro di difenileniodonio. L'aver riscontrato qui la base iodonica allo stato di ioduro dipende dalla azione ulteriore dell'acido cloridrico presente sopra il iodato primieramente formatosi.

Chimica. — *Studi sui sali dell'uranio*. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e OLGA GRECO D'ALCEO, presentata dal Socio E. PATERNÒ (1).

In studii precedenti, una parte dei quali è stata pubblicata in questi Rendiconti, uno di noi ha avuto occasione di occuparsi di alcuni speciali sali di uranio, dove questo elemento si trova in parte in forma di triossido e in parte in forma di perossido UO_4 , ed è giunto alla conclusione che essi debbono considerarsi come complessi fra un sale di uranile e un peruranato o il perossido di uranio.

In considerazione di tali risultati abbiamo ora voluto fare qualche indagine sulla capacità generale dei sali di uranile di dare complessi, perchè, in considerazione del carattere elettrochimico poco spiccato del perossido, non era escluso che si potesse trovare un parallelismo fra la capacità dei sali di uranile di aggiungere lui, e quella di sommare altre sostanze (sopra tutto organiche) di funzione chimica pure non molto accentuata. Riferiamo in quanto segue i risultati sinora ottenuti.

Nella lista delle sostanze che i sali metallici possono aggiungere, arricchitasi soprattutto in questi ultimi anni, si può citare, fra le più facilmente addizionabili, l'ammoniaca, le ammine alifatiche, aromatiche e cicliche,

(1) Pervenuta all'Accademia il 20 ottobre 1912.