

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1916

La sostanza, dissecata a 100°, si analizza:

Sostanza gr. 0,2102; CO<sub>2</sub> gr. 0,6152; H<sub>2</sub>O gr. 0,1308.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
C	79,82	80,00
H	6,96	6,70

L'acido  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-idrocinnamico, a differenza degli acidi  $\alpha$ -metil- $\beta$ -difetil-lattico e  $\alpha$ -metil- $\beta$ -fenil-cinnamico, non si colora in verde smeraldo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato.

È una sostanza molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio.

Chimica. — *I composti molecolari di addizione in chimica organica* (1). Nota di MICHELE GIUA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La descrizione del comportamento degli elementi chimici, che forma il tema precipuo della chimica generale, presenta oggidì tre lacune che saranno col tempo colmate in seguito ai tentativi tendenti ad estendere le nostre conoscenze. Esse sono: i complessi inorganici, i composti intermetallici e i composti molecolari organici di addizione. Sui complessi inorganici, i numeri di coordinazione del Werner, illustrati da numerose e profonde ricerche sperimentali, hanno portato molta luce, tanto che, senza tema di errore, si può affermare costituire essi il più ardito tentativo di sistematica scientifica, dopo la legge periodica di Mendelejeff e Lothar Meyer. Lo stesso non si può dire dei composti intermetallici o di quelli molecolari organici. Le comuni opinioni sulla valenza sono insufficienti nel più dei casi. È noto come alcuni composti intermetallici sfuggano anche alla legge delle proporzioni multiple, rendendo così di attualità la celebre polemica fra Berthollet o Proust sui limiti nelle proporzioni delle combinazioni chimiche.

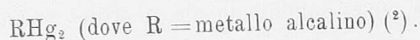
Come afferma Tamman (2), il concetto di valenza ha dato frutti abbondanti in due grandi gruppi di composti chimici, quelli del carbonio e dei sali inorganici. Questi ultimi, soprattutto, sono vincolati da regole molto semplici, in cui ha un'importanza relativa il carattere chimico dell'elemento. Confrontando, invece, l'elenco dei composti intermetallici, riportato nelle pp. 222 e 223 dell'opera del Tamman, testè nominata, si vede che, dei 150 composti circa ivi contenuti, solo 35 si possono chiarire in base alla valenza

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità Pubblica, Roma.

(2) Cfr. *Lehrbuch der Metallographie*: Chemie und Physik der Metalle und ihrer Legierungen, pag. 229. Leipzig 1914.

salina esplicita dai metalli. E il Tammann stesso può quindi ben concludere che, « basandosi sul materiale, a nostra disposizione, dei composti binari, si può sostenere che le loro formole, in quanto essi composti non sono sali o non si avvicinano a questi, non vengono determinate in genere dalle valenze saline note » (1).

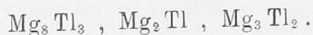
Per fermarci soltanto ad alcuni esempi, consideriamo due gruppi di composti metallici, quello delle amalgame dei metalli alcalini, così ricche di individui e quello del magnesio col tallio. Il litio, il potassio, il sodio e il cesio formano col mercurio una serie completa di composti in cui il mercurio è del tipo seguente:



Solo il rubidio forma col mercurio il composto  $RbHg_6$ . Ma, oltre questa serie (la più stabile, del resto), fra i metalli alcalini accennati troviamo i seguenti composti:

		$Na_3 Hg$	
		$Na_5 Hg_2$	
$Li_3 Hg$		$Na_3 Hg_2$	$Cs_2 Hg$
$Li_2 Hg$		$Na Hg$	$Cs Hg$
$Li Hg$	$K Hg$	$Na_7 Hg_3$	
		<b><math>Na Hg_2</math></b>	<b><math>Cs Hg_2</math></b>
<b><math>Li Hg_2</math></b>	<b><math>K Hg_2</math></b>		
		$Na Hg_4$	$Cs Hg_4$
$Li Hg_3$	$K Hg_3$		$Cs Hg_6$
	$K_2 Hg_9$		$Cs Hg_{10}$
	$K Hg_{10}$		

Il magnesio è notevole, perchè nei composti con gli altri metalli dà luogo a individui con un punto di fusione ben netto. Col tallio il magnesio forma i seguenti composti:



I composti che il mercurio forma coi metalli alcalini, tutti più o meno stabili, si differenziano per il loro carattere salino. Il mercurio, è vero, forma composti del tipo  $RHg$ ; ma i composti più stabili, come ho ricordato, sono quelli del tipo  $RHg_2$ , dove la valenza salina dei metalli alcalini non può essere riscontrata.

Questa stessa considerazione vale per i composti che il tallio forma col magnesio. È inoltre da ricordare che nelle sue leghe con vari metalli il tallio ha un carattere doppio. Nel suo comportamento col sodio e col po-

(1) Tammann, op. cit., pag. 232.

(2) Cfr. W. S. Kurmakow e G. J. Zukowsky, Zeitschr. anorg. Chemie, 52, 416 (1907).

tassio è affine al mercurio, al cadmio, al piombo e agli altri metalli pesanti, formando composti ben definiti e stabili, i cosiddetti *talloruri*, simili ai *mercururi*, *cadmiuri* e *plumburi alcalini*; ma d'altro canto esso ha la proprietà di formare soluzioni solide coi metalli pesanti, come il bismuto, il piombo, lo stagno, il cadmio e il mercurio (1).

Senza voler entrare, per il momento, nel campo alquanto nebuloso dei composti intermetallici, basti dire che, a parte il carattere della valenza salina dei singoli metalli, essi si uniscono spesso atomo con atomo, il che dimostra una certa semplicità nei legami che vincolano le forze molecolari. Il fatto notato da Rausch e Traubenberg (2) e ricordato a questo proposito dallo stesso Tammann, che nelle scariche elettriche gli atomi dei metalli trasportano quantità eguali di elettricità, può far pensare ad una natura elettrica dei composti intermetallici; questo caso cadrebbe, così, sotto l'egida della seconda legge dell'elettrolisi di Faraday (3).

Ma se incertezze non lievi regnano nel campo dei composti intermetallici, il tentativo del Tammann di dare una sistematica delle combinazioni chimiche fra i metalli in base alla legge periodica è da considerarsi come una prima conquista nella ricerca delle relazioni seriali.

I composti molecolari di addizione, in chimica organica, non hanno avuto finora nessuna classificazione adeguata. Prima però di entrare a trattare questo argomento, cercando di chiarire alcuni lati della questione, è necessario il dire che fra i composti molecolari non comprendo le addizioni di molecole o atomi a gruppi atomici determinati, come sarebbero, ad esempio, le addizioni degli idracidi ai chetoni non saturi (4), degli alcoolati ai nitrocomposti (5), del biossido di azoto ai chetoni (6), ecc. ecc. Basta di ricordare le ricerche di von Baeyer, Collie e Tickle, Thiele, V. Meyer, Angeli, Hantzsch, Werner e altri, perchè questa separazione da me fatta apparisca necessaria (7). Fra i composti molecolari organici che finora sono rimasti inspiegati e, che sono direi quasi, strani, io comprendo i composti di addizione fra sostanze organiche, le quali, secondo le nostre conoscenze più ovvie, hanno una satu-

(1) Cfr. Kurmakow e Puschin, *Zeit. anorg. Chem.*, 52, 430 (1907).

(2) *Phys. Zeitschr.* 1912, pag. 415.

(3) Cfr. al riguardo H. C. Jones, *Trattato di chimica-fisica*. Edizione ital., pp. 448 e 504, Milano 1913.

(4) Claisen e Claparède, *Ber.* 14, 350 (1881); v. Baeyer e Villiger, *Ber.* 34, 2679 (1901); Vorländer e Mumme, *Ber.* 36, 1470 (1903); Vorländer, *Annalen* 341, 1 (1905); Francesconi e Cusmano, *Gazz.* 37, II, 70 (1908).

(5) Cfr. M. Giua, *Gazz.* 45, II, fasc. V-VI (1915); ivi è contenuta la letteratura sul soggetto.

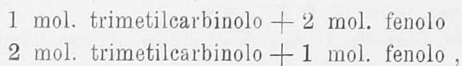
(6) Cfr. W. Traube, *Annalen*, 300, 89 (1898).

(7) Una distinzione fra composti nei quali entrano in gioco le affinità chimiche fra atomo e atomo e quelli dovuti a forze di attrazione molecolari, sebbene discussa da tempo, è anche accennata nella bella monografia di F. W. Hinrichsen, *Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre*, contenuta nella raccolta di Ahrens, vol. VII, pag. 189 (1902).

razione ben definita nei legami fra gli atomi o i gruppi che entrano a formare l'assetto molecolare. Tali sono, per esempio, i composti molecolari che l'acido picro, il trinitrobenzene (1 : 3 : 5), il trinitrotoluene (2 : 4 : 6), formano con gli idrocarburi aromatici e con le amine: inoltre sono da ricordare quelli che vari cloruri metallici formano col cinnamilidenacetofenone e -acetone (<sup>1</sup>). Qui, più che alla reattività degli atomi o dei gruppi atomici contenuti nella molecola della sostanza organica, è necessario di pensare al carattere della saturazione della molecola, carattere che senza dubbio ne definisce il comportamento. Altrimenti non si potrebbero spiegare le anomalie evidenti in molti composti molecolari organici. Molte sostanze, per esempio, che hanno la capacità di aggiungere  $n$  atomi o complessi molecolari monovalenti, appunto per la presenza, nella loro molecola, di  $n$  gradi di libertà nel loro stato di saturazione, non aggiungono invece che  $n - x$  atomi o complessi molecolari monovalenti. Perché ciò? Evidentemente anche in questi casi, come per i metalli, la valenza ordinaria di reattività non è sufficiente a spiegare tale comportamento.

Osservando l'elenco delle combinazioni binarie fra sostanze organiche (<sup>2</sup>), si vede che i composti di addizione molecolari hanno, nel più dei casi, una natura semplice, anche quando i componenti mostrano vari gradi o possibilità di reazione. Il caso riscontrato nelle combinazioni metalliche e, come abbiamo visto, messo in evidenza dal Tammann, si rileva anche per le combinazioni molecolari organiche. Che cosa conosciamo noi della natura del complesso molecolare? In chimica organica si è data finora importanza, e del resto giustamente, agli atomi o gruppi atomici, perchè nei processi di sostituzione, e nei caratteri fisici delle sostanze, solo essi entrano in gioco. Nella formazione dei composti molecolari organici gli atomi o gruppi atomici sembrano esercitare una funzione limitata. Epperò mi pare lontano dal vero il paragonare i composti molecolari-organici ai complessi inorganici, per i quali vale la teoria della coordinazione di A. Werner. Bisogna inoltre notare che i complessi inorganici si formano, nel più dei casi, per reazioni joniche.

Un caso notevole di sostanze organiche che formano composti, la cui natura si può spiegare difficilmente con le comuni opinioni sulla valenza, è quello del trimetilcarbinolo col fenolo, studiato e ben stabilito da Paternò e collaboratori (<sup>3</sup>). Lo studio del sistema fra dette sostanze mostra l'esistenza dei due composti seguenti:



(<sup>1</sup>) Cfr. A. Rosenheim e W. Levy, Ber. 37, 3662 (1904).

(<sup>2</sup>) Un elenco completo dei sistemi binari organici si trova nelle Phys. chem. Tabellen di Landolt (ultima edizione); e nel Journal de chimie physique 8, 569 (1910); 9, 641 (1911); 11, 677 (1913).

(<sup>3</sup>) Cfr. Paternò e Montemartini, Gazz. 34, II, 208 (1894); Paternò e Ampola, Gazz. 27, II, 481 (1897); Paternò e Mieli, Gazz. 38, II, 137 (1908).

nei quali è evidente, come nei composti intermetallici, la doppia funzione delle singole valenze. Nella parte sperimentale di questa Nota descrivo i composti che alcuni polinitroderivati formano col *p*-amidoacetofenone. Il trinitrobenzene (1:3:5) forma, col *p*-amidoacetofenone, un composto di addizione fortemente colorato in rosso (1); così pure si addizionano il trinitrotoluene (1:2:4:6) e l'acido picrico. L'addizione delle amine ai nitrocomposti è già nota da molto tempo (2). La formazione del composto acido picrico-*p*-amidoacetofenone si dovrebbe quindi attribuire alla presenza dei gruppi nitrici del trinitrofenolo e, *a priori*, si dovrebbe prevedere un rafforzamento nella colorazione rossa dei composti di addizione nella serie:

trinitrotoluene - trinitrobenzene - trinitrofenolo .

Al contrario, mentre il composto del *p*-amidoacetofenone col trinitrobenzene simmetrico e col trinitrotoluene è intensamente colorato in rosso, quello coll'acido picrico è giallo. Se il picrato di *p*-amidoacetofenone è da attribuirsi alla presenza dell'ossidrile fenico, nella molecola del trinitrofenolo, i gruppi nitrici non esercitano un'influenza appariscente, mentre tale influenza è visibile, in vari casi, nella somiglianza di comportamento del trinitrobenzene e del trinitrotoluene simmetrici e dell'acido picrico.

Nello studio dei casi riferiti nella parte sperimentale mi sono valso del metodo crioscopico e, dove ho separato per cristallizzazione da qualche solvente un dato composto, ho prima fuso le quantità equimolecolari delle sostanze, in modo da non allontanarmi dal metodo informatore delle mie ricerche.

Sull'importanza dell'analisi termica come metodo d'indagine anche per la chimica organica è stata spesso richiamata l'attenzione dei chimici (3). È bene però ricordare, con l'Abegg e col Tammann, che la capacità tra due sostanze di formare composti vale soltanto per l'intervallo di temperatura in cui il sistema viene investigato, nè esclude quindi una possibilità di formazione di composti per temperature più elevate. Il metodo termico applicato allo studio dei sistemi binari tra sostanze organiche soffre ancora una limitazione: finora, nessuno ha studiato (e, senza dubbio, per le enormi difficoltà sperimentali) gli effetti termici dopo la fine della cristallizzazione, i quali possono essere in relazione o con una trasformazione polimorfa o con la formazione o scomposizione di un composto.

Comunque, i dati ottenuti con lo studio della curva di equilibrio fra due sostanze organiche sono molto attendibili, e il metodo offre maggior precisione di quello, comunemente seguito, della mescolanza delle due sostanze

(1) Sudborough e Beard, *Soc.* 97, 773 (1910).

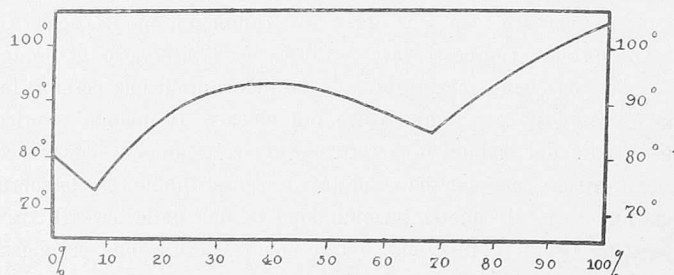
(2) Cfr. Hepp, *Annalen* 215, 366 (1882).

(3) Cfr. Ph. A. Guye, *Journal de chim. phys.*, vol. 8<sup>o</sup>, pag. 119 (1910).

per mezzo di un solvente. Come osserva il Tammann (1), anche nello stato anisotropo, se ha luogo formazione o scomposizione di composti, questi decorrono con velocità lineari dello stesso ordine di grandezza delle velocità lineari di cristallizzazione: i punti di arresto, che si osservano nelle curve di raffreddamento, dipendono appunto da queste reazioni.

SISTEMA  $\alpha$ -TRINITROTOLUENE *p*-AMIDOACETOFENONE.

Quantità di trinitrotoluene	Quantità di <i>p</i> -amidoacetofenone	% in peso di trinitrotoluene	% in peso di <i>p</i> -amidoacetofenone	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
6.283	0	100	0	80.6	—
"	0.796	89.98	10.02	77	73°
"	1.274	83.14	16.86	85.5	72.8
"	1.988	76.51	23.49	90.8	73.5
"	2.608	70.67	29.33	92.9	—
"	3.8856	61.80	38.20	94	—
"	5.418	53.69	46.31	93	—
"	7.359	46.05	53.95	95	84.75
0	5.5874	0	100	105°	—
1.2586	"	18.38	81.62	93.7	84
1.801	"	24.37	75.63	90.1	84.5
2.947	"	30.91	69.09	85.5	85
4.571	"	44.99	55.01	90	85
5.815	"	51	49	92.5	85



La curva di equilibrio (vedi figura) indica la formazione del composto 1 mol.  $\alpha$ -trinitrotoluene + 1 mol. *p*-amidoacetofenone, per cui si calcola 62,70 % di  $\alpha$ -trinitrotoluene e 37,30 % di *p*-amidoacetofenone. Le miscele dei due componenti sono colorate in rosso intenso. Il composto fonde a 94°; l'eutettico fra il trinitrotoluene e il composto fonde a 73°, quello fra il

(1) Op. cit., pp. 196-197.

composto e il *p*-amidoacetofenone fonde a 85°. Cristallizzando da alcool quantità equimolecolari fuse dei due componenti, si ottiene il composto in prismi rossi splendenti. Con acetone e ammoniaca dà una colorazione rosso-granato.

COMPOSTO ACIDO PICRICO + *p*-AMIDOACETOFENONE.

Fu preparato fondendo a circa 130-135° gr. 4,58 di acido picrico con gr. 2,70 di *p*-amidoacetofenone. Nella fusione si ottiene una colorazione rossa, che diventa gialla col solidificarsi della massa liquida. Da alcool etilico cristallizzano aghetti gialli fusibili a 130-131°.

Gr. 0,1740 di sostanza dettero cc. 19,5 di N ( $t = 14^\circ$ ,  $H = 748$ ).

Per gr. 0,6768 di sostanza si adoperarono cc. 17,80 di soluzione

$\frac{n}{10}$  di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$	Trovato
N % = 12,06	N % = 12,90
acido picrico % = 62,91	acido picrico % = 60,34.

La determinazione dell'acido picrico fu eseguita titolando con soluzione di barite e usando come indicatore il tornasole.

**Chimica.** — *Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi.* III. *Sul cosiddetto sottobromuro di bismuto* (1). Nota di L. MARINO e R. BECARELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

Come abbiamo accennato in un precedente lavoro (2), quando si scaldano in tubi chiusi delle miscele di bismuto con quantità di tribromuro variabili dal 5 a 85 %, si ottengono al disopra, di 330°, due strati liquidi: uno superiore nero; l'altro bianco lucente, di aspetto metallico. Dicemmo anche che, coll'abbassarsi della temperatura, si origina:

1°) una massa cristallina la quale verso i 240° si trasforma in altri due prodotti, di cui l'uno fonde intorno ai 260°, e l'altro, cristallino, fra 270° e 305°;

2°) una massa nera, amorfa, igroscopichissima, che fonde intorno a 200°.

Riportiamo in questa Nota i dati sperimentali che per questo sistema comprovano quanto allora asserivamo. Le fusioni dei miscugli eran fatte entro

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Per quanto riguarda il contributo portato da ciascuno di noi sull'esecuzione di questo lavoro, vedere la Nota II sullo stesso argomento. Rend. R. Acc. Lincei, 25 [5]. pag. 625 (1915).



i soliti tubi da noi descritti a proposito del sistema bismuto-jodio (<sup>1</sup>), impiegando lo stesso dispositivo per ottenere un lento raffreddamento. Anche in questo caso è necessario di usare la massima cura nell'eliminazione di ogni traccia di umidità allo scopo di evitare la rottura del tubo e la formazione di ossibromuro. Ogni singolo miscuglio pesava 50 grammi. I miscugli al 5-10-20-30-40 % di Br furono preparati sinteticamente; quelli al 25-35-45-50 % di Br si formarono per aggiunta della quantità necessaria di bismuto alla quantità pesata del  $\text{BiBr}_3$  anidro ed esente da ossibromuro; gli altri, al 58,66 % e 60,5 % di Br, furono preparati aggiungendo al  $\text{BiBr}_3$  anidro ed esente da ossibromuro le rispettive quantità necessarie di bromo. Concentrazioni maggiori al 60,5 % di bromo non si poterono studiare, perchè la pressione che si originava col crescere della temperatura faceva scoppiare i tubi.

Il bromo impiegato si distillò prima su  $\text{MnO}_2$  e, dopo essiccamento su acido solforico concentrato, fu ridistillato in presenza di anidride fosforica.

Per introdurre nei tubi la quantità voluta di bromo, ci servimmo di una pipetta Schiff a doppio rubinetto munita di capillare all'estremità inferiore e graduata in decimi di centimetro cubo. Si aspirava nella pipetta il bromo, ben raffreddato con ghiaccio, mediante una pompa ad acqua il cui tubo adduttore era munito di tubi essiccanti; dopo si introduceva il capillare nel tubicino laterale del nostro recipiente, entro cui trovavasi già la quantità pesata di bismuto, e aprendo il rubinetto inferiore si lasciava sgocciolare la quantità necessaria di bromo. Il tubicino adduttore veniva poi tirato in capillare, e, dopo avere eliminata tutta l'aria con una pompa a mercurio, si chiudeva alla lampada. Per non fare evaporare del bromo, il tubo si teneva immerso in una miscela di ghiaccio e sale; e per le concentrazioni maggiori in Br nell'anidride carbonica solida o in anidride carbonica solida ed etere. Per i calcoli si assume per il bromo il peso spec. di 3.18.

Prima di eseguire le curve di riscaldamento o di raffreddamento, i miscugli così preparati si scaldavano, nel dispositivo già descritto, prima lentamente in modo da far combinare la massima parte del bromo, e poi si innalzava gradatamente la temperatura per tenerli da ultimo 4-5 ore intorno a  $380^\circ$ .

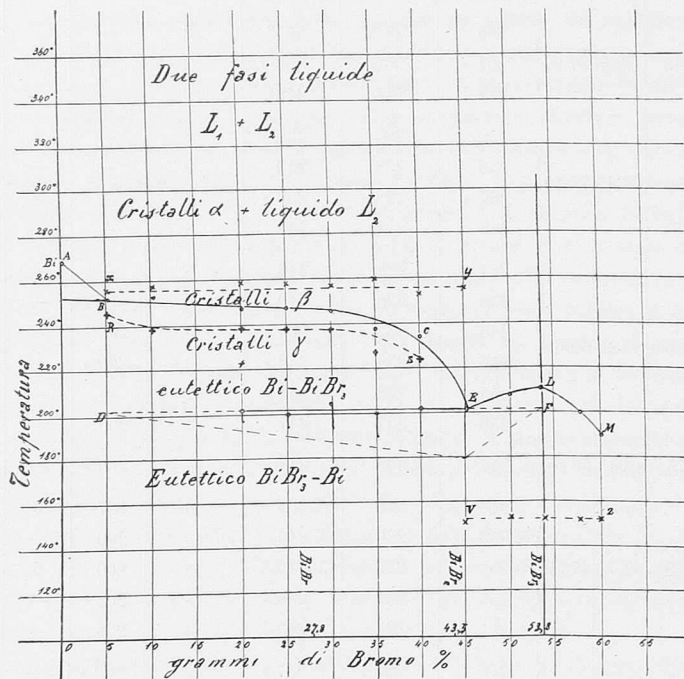
Nella seguente tabella diamo i valori di alcune delle numerose curve di raffreddamento ottenute con una velocità media di circa  $2^\circ$  per minuto. Le letture erano fatte ogni minuto. I dati con l'asterisco furono utilizzati per la costruzione del diagramma (fig. 1). Per ciascuna concentrazione, non solo si eseguirono le curve di raffreddamento rinnovando il miscuglio, ma si ripeterono varie volte anche su uno stesso miscuglio dopo aver mantenuto costante la temperatura massima per vario tempo allo scopo di assicurarci se il prolungato riscaldamento influiva sui risultati. Si osservò sempre che, dopo un riscaldamento a  $380^\circ$  di sei o sette ore, l'equilibrio doveva necessariamente esser raggiunto perchè nessuna differenza sostanziale venne riscontrata nelle varie curve di ogni singolo miscuglio.

(<sup>1</sup>) R. Accad. Lincei, vol. XXI [5], pag. 695.

TABELLA I.

QUANTITÀ DEI COMPONENTI				1° arresto	Temperat. a cui la coppia comincia a risalire	Temperat. a cui è risalita la coppia	Durata dell'arresto in minuti	2° arresto	Durata in minuti	3° arresto
in gr. %		in atomi %								
Br	Bi	Br	Bi							
0	100	0	100	272°	—	—	—	—	—	—
				265	252°	257°	12	—	—	—
	95	12.03	87.97	261 *	250 *	256 *	12 *	—	—	—
				252	245	248	12	—	—	—
				250	233	239	8	—	—	—
10	90	22.41	77.59	256	238	250	9	—	—	—
				260 *	238 *	253 *	8 *	—	—	—
				255	234	247	8	—	—	—
				254	228	243	5	—	—	—
				250	226	240	6	—	—	—
20	80	39.39	60.61	246	232	239	9	192°	—	—
				256 *	234 *	248 *	6 *	200 *	—	—
				255	238	248	7	—	—	—
				255	237	247	6	200 *	—	—
25	75	46.43	53.57	257 *	238 *	247 *	6 *	200 *	—	—
				246	232	238	6	187	6	—
				250	230	240	5	200	—	—
30	70	52.70	47.30	250	235	240	5	200	6	—
				255 *	237 *	246 *	5 *	202 *	—	—
				255	237	245	4	203	—	—
35	65	58.33	41.67	260 *	226 *	237 *	—	202 *	—	—
				255	223	233	1	200	—	—
				253 *	225 *	235 *	2	203 *	—	—
40	60	63.41	36.59	253	224	234	1	202	2	—
				257	231	240	1	208	2	—
				253	—	—	—	200	6	194°
45	55	68.02	31.98	256 *	—	—	—	200 *	6 *	150 *
				253	—	—	—	200	—	150
50	50	72.23	27.77	210 *	—	—	—	155 *	—	—
				210	—	—	—	154	—	—
				208	—	—	—	—	—	—
53.8	46.2	75.17	24.83	206	—	—	14	—	—	—
				210 *	—	—	11 *	153 *	—	—
58.6	41.4	78.32	21.37	192 *	—	—	—	152 *	—	—
60.5	39.5	79.92	20.08	181 *	—	—	—	152 *	—	—

Come si vede dalla tab. 1<sup>a</sup>, per le concentrazioni inferiori al 45 % di Br le curve di raffreddamento manifestano fra 261° e 250° un primo piccolo arresto, come si trattasse di un principio di cristallizzazione. Il raffreddamento continua poi regolare fino a 245° e anche 223°, quando ad un tratto si nota un brusco sviluppo di calore che fa risalire la temperatura di 10 e anche 15 gradi. Questa si mantiene allora quasi costante per un tempo più.



o meno lungo a seconda della quantità di bismuto presente, per poi ridiscendere regolarmente fino a circa 200°, ove si verifica un nuovo arresto. Dopo questo arresto, per concentrazioni inferiori al 45 % di Br non si notano altri cambiamenti nella direzione delle curve di raffreddamento. Per le concentrazioni dal 45 al 53.8% di Br, le curve indicano un primo principio di solidificazione verso i 205°, che tende a salire verso i 210° a mano a mano che la composizione del miscuglio si avvicina alla formazione del Bi Br<sub>3</sub> (53.8 % Br); e per le concentrazioni più alte del 53.8 % di Br, il principio di solidificazione si va invece sempre più abbassando. Oltre a ciò, per le concentrazioni superiori al 45 % di bromo le curve mostrano un altro arresto assai netto e costante verso i 150°. Il diagramma (fig. 1) costruito con i dati fornitici dalle curve di raffreddamento, e sull'interpretazione del quale torneremo dopo aver reso note altre esperienze, rimane alquanto incompleto perchè non

è possibile calcolare con esattezza la durata degli eutettici a causa di quella specie di sopraraffreddamento che la sostanza presenta fra 245° e 223°. Noi abbiamo cercato con vari artifici di eliminare questa specie di sopraffusione, sia con la continua ed energica agitazione di tutto il dispositivo, sia con l'aggiunta di cristallini appartenenti ai vari strati (1); ma il risultato fu sempre negativo. La qual cosa ci fece supporre che ben altra dovesse essere la causa; ed infatti potemmo assicurarci che la massima parte della sostanza è già solida per quella temperatura, cosicchè è logico pensare che si tratti di una vera e propria trasformazione in solido. La temperatura per la quale si verifica l'effetto termico può variare anche per uno stesso miscuglio, come risulta dai vari dati della tab. 1<sup>a</sup>, da noi a questo scopo riportati; con ogni probabilità questo dipende dalle difficoltà che si incontrano nel realizzare sempre le identiche condizioni interne ed esterne di tutta la massa che si raffredda.

Era dunque necessario di seguire più da vicino le variazioni di concentrazione dei singoli strati e stabilire soprattutto la composizione della sostanza solida che fonde, come già accennammo, sopra 270°.

La massa solidificata da ogni singolo miscuglio, a prima giunta ha tutto l'aspetto di una sostanza omogenea grigio-scura. Ma per percussione si divide nettamente in 2 parti: una superiore nera, molto igroscopica, che si frantuma con grande facilità, disseminata di tanti piccoli cristallini aghiformi neri; ed una inferiore, compatta, bianca, lucente, metallica, rivestita esternamente da un leggero straterello nero. Le quantità assolute di queste due parti variano nel variare delle concentrazioni dei componenti i diversi miscugli. La massa metallica è sensibile all'azione della luce; perde lentamente la sua lucentezza per divenire sempre più scura, talora con riflessi grigio-azzurri come d'acciaio, certamente per la presenza del  $\text{BiBr}_3$  che tiene disciolto.

Allo scopo di separare meglio che fosse possibile le varie frazioni corrispondenti ai punti singolari della curva e sottoporle all'analisi, trovammo più conveniente procedere nel seguente modo, perchè dovendo lavorare nel vuoto l'apparecchio di van Eyk (2) non si presta in queste condizioni. In un tubo di vetro si fusero 150 gr. di miscuglio  $\text{BiBr}_3 + \text{Bi}$  al 24 % di bromo, dopo averci fatto precedentemente il vuoto e dopo averli seccati fra 110° e 120°. Riscaldati per circa 5 ore intorno a 380°, si lasciarono raffreddare molto lentamente. La mescolanza solidificata, introdotta in un altro tubo strozzato verso la metà in modo da avere un corto setto quasi capillare, fu riscaldata, dopo averci fatto il vuoto, per circa 4 ore a 220°. Attraverso la strozzatura passa il fuso che per raffreddamento dà origine ad una sostanza nera, amorfa, igroscopicissima; e nella parte superiore del tubo rimane la sostanza non fusa

(1) Come si eseguiva questa operazione, è detto a proposito del sistema  $\text{Bi-BiCl}_2$ ;

(2) Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 432 (1899).

a 220°, ancora divisa in due strati, dei quali uno è formato da un reticolato di bellissimi cristalli aghiformi, e l'altro è costituito da un globulo metallico. Ciascuno di questi due ultimi strati veniva rapidamente introdotto in tubi identici al primo; e dopo fatto il vuoto e chiusi alla lampada erano entrambi legati ad un termometro con le strozzature in corrispondenza del bulbo, e riscaldati a 270°. La massa metallica fuse quasi completamente e sul setto capillare non restarono che pochissimi cristalli meccanicamente inclusi, mentre la massa cristallina rimase inalterata e attraverso la strozzatura passava solo qualche goccia di liquido. Volendo fondere completamente questi cristalli, occorre innalzare la temperatura a circa 305°.

Analoghe separazioni furono eseguite sui miscugli al 13.4 % di Br e al 43.5 %, e sempre fu possibile separare la sostanza cristallina fondente sopra 270°. In peso la sua quantità varia col variare del contenuto in bromo, come si può vedere dai valori della tabella 2<sup>a</sup>. Trattandosi di una separazione meccanica fra le singole frazioni, i numeri riportati non hanno un significato assoluto, ma possono benissimo dare un'idea delle quantità relative delle diverse parti separate e del variare della massa cristallina col crescere della percentuale in bromo. Il massimo di sostanza non fusa a 270° si ha intorno al 19 % di Br.

TABELLA II.

Gr. % di Br nel miscuglio	QUANTITÀ DI SOSTANZA		
	fusa		non fusa
	a 220°	fra 220-270°	a 270°
13.4	gr. 18 %	gr. 50 %	gr. 32 %
24.0	" 48 "	" 18 "	" 34 "
43.5	" 64 "	" 25 "	" 11 "

Il contenuto in bromo in ciascuno di questi strati determinammo nel seguente modo: Circa gr. 0,5 di sostanza, tenuti fuori del contatto dell'aria e dell'umidità, pesati in pesafiltri ben chiusi, s'introducevano in palloncini graduati da 100 cc. insieme con 15 cc. d'acqua e 25-50 cc. AgNO<sub>3</sub> <sup>N</sup>/<sub>10</sub> e poi HNO<sub>3</sub> (dil. 1:1), quasi fino a volume. Lasciando per qualche tempo il tutto su bagno-maria, il bismuto passa in soluzione e dopo raffreddamento si porta a volume per titolare poi su parte aliquota l'eccesso di AgNO<sub>3</sub> con solfocianuro ammonico col metodo ordinario. Nella tabella 3<sup>a</sup> sono riportati i corrispondenti dati analitici.

TABELLA III.

% DI BROMO nel miscuglio	SOSTANZA analizzata in gr.	Ag <sub>3</sub> NO <sup>N/10</sup> consumato cc.	% IN BROMO NELLO STRATO		
			fuso		non fuso
			a 220°	fra 220-270°	a 270°
2.68	1.3780	4.9	—	2.85	—
	1.5247	5.5	—	2.87	—
18.75	0.6171	37.8	37.68	—	—
	0.9085	41.4	—	—	38.45
	0.8682	3.0	—	2.92	—
	1.2760	3.15	—	1.98	—
	0.5768	26.8	—	—	37.13
	0.7532	36.5	39.15	—	—
24.0	0.5322	26.2	39.21	—	—
	1.2325	4.8	—	3.12	—
	1.5320	6.1	—	3.19	—
	0.5612	16.9	—	—	24.11
	0.7203	21.7	—	—	24.13
	0.6623	18.3	—	—	22.13
43.5	0.7567	41.2	45.96	—	—
	0.5068	26.1	43.45	—	—
	1.3810	7.1	—	4.33	—

In una prossima Nota diremo quale significato bisogna dare a questi valori: e, dopo aver riportato altre esperienze su questo sistema, trarremo le relative conclusioni.