

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

Chimica. — *Sui composti organometallici dell'alluminio* (1).
Nota di P. LEONE, presentata dal Corrisp. N. PARRAVANO (2).

I composti metallorganici dell'alluminio sono stati pochissimo studiati e le nostre conoscenze al riguardo si limitano ai risultati delle prime esperienze eseguite quasi contemporaneamente da Cahours (3) e da Buckton e Odling (4).

Qualche altro sperimentatore ha in seguito ripreso l'argomento, ma con scarso risultato.

Io ho voluto studiare alcune proprietà dei composti metallorganici misti dell'alluminio e soprattutto vedere se era possibile di ottenerli in maniera più semplice e corrispondente ai metodi con cui si preparano i composti del magnesio e dello zinco.

L'alluminio era da presumersi dovesse con facilità prestarsi a tali reazioni; Mendelejeff (5) nel suo sistema periodico stabilì che anche la proprietà di formare composti metallorganici è una funzione periodica propria degli elementi delle serie dispari.

In base a tale considerazione, egli prevede per l'ekasilicio, scoperto quindici anni dopo, la capacità di formare combinazioni organiche. Si è infatti riusciti a preparare il germanio tetraetile per doppio scambio fra il cloruro di germanio e lo zinco etile (6).

Secondo Zeltner (7), la facoltà degli elementi a formare combinazioni metallorganiche comincia con gli elementi del primo gruppo, raggiunge rapidamente il suo massimo con gli elementi del secondo, per diminuire lentamente fino agli elementi del quinto gruppo.

Queste considerazioni possono farci prevedere per l'alluminio, appartenente ad una serie dispari ed al terzo gruppo del sistema periodico, che le sue combinazioni organiche debbano ottenersi con difficoltà minori.

Questa supposizione è avvalorata dalla considerazione che gli alogenuri di alluminio esercitano un'azione preziosa nelle sintesi di Friedel e Craft,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Presentata nella seduta del 16 novembre 1924.

(3) Comptes Rendus, 76, 133, pag. 748.

(4) A. Suppl., 4, 112.

(5) Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, 1891, pag. 600.

(6) A. Suppl., 8, 152.

(7) Journ. prakt. chem., 77, 393.

in cui sembra aver luogo la formazione intermedia di composti organometallici, che, dato il basso peso atomico del metallo, sono instabilissime.

Come ho già accennato, Cahours da un lato e Bouekton e Odling dall'altro, hanno preparato gli alluminio-alchili. Il primo ha messo a reagire, in tubi chiusi a 130°, alluminio e ioduro alchilico ed ha distillato il prodotto della reazione; i secondi hanno spostato con polvere di alluminio il mercurio dalle sue combinazioni organiche e distillato il prodotto della reazione.

Sono stati così preparati l'alluminio metile, etile, propile. Si tratta sempre di composti trialchilici che si presentano sotto forma di liquidi incolori, fumanti all'aria, che vengono decomposti dall'acqua.

Più tardi Roux e Louise⁽¹⁾ prepararono questi stessi composti e ne determinarono la densità di vapore, per dedurne il peso molecolare; ma, sebbene agissero in ambiente di gas inerte, non riuscirono ad evitare una parziale decomposizione dei prodotti portati allo stato di vapore e perciò le misure eseguite riuscirono difficili e poco attendibili.

Spencer e Wallache nel 1908 hanno preparato, con impiego di tubi chiusi e solo qualche volta facendone a meno, alcuni alogenuri alluminio-alchili, ma, pur avendo avanzate delle supposizioni sulla costituzione di essi, non ne hanno dato alcuna dimostrazione.

Nel 1923 Krause e Wendt⁽²⁾ hanno ripreparato gli alluminio-trialchili e ne hanno studiato i composti di addizione con etere, ed hanno seguito esattamente le indicazioni di Cahour e Bouekton e Odling.

Io sono riuscito ad ottenere i composti metallorganici dell'alluminio in maniera più semplice che non sia stato fatto e specialmente senza l'impiego di tubi chiusi ed in presenza di etere.

Infatti, mettendo a reagire alogenuro alchilico ed alluminio ben secchi, dopo un quarto d'ora di ebullizione si inizia una reazione che non tarda a diventare violenta e richiede un raffreddamento esterno.

Ho studiato la reazione con i bromuri e gli ioduri alchilici: con i primi la reazione ha luogo meno facilmente che non con i secondi; con gli alogenuri di metile e con bromuro di etile è necessario l'impiego di tubi chiusi; con ioduro di etile, propile ecc., la reazione, in presenza di una goccia di etere, avviene con tale facilità che ha luogo anche in un semplice tubo da saggio.

La reazione è, come ho già accennato, catalizzata dall'etere anidro, purchè però questo venga adoperato in piccolissime quantità allo scopo di evitare che la temperatura di ebullizione del miscuglio debba abbassarsi notevolmente.

Il miglior modo da me sperimentato è il seguente: si mette in un pallone, munito di refrigerante a ricadere con tubo a cloruro di calcio e

⁽¹⁾ Bull. Soc. chim., 1883, 2, 497; Comp.-rend., 106, 73.

⁽²⁾ Ber., 1923, pag. 466.

imbuto a rubinetto, una molecola e mezza di ioduro alchilico per un atomo di alluminio in granelli piccolissimi; si fa bollire a b. m. o a fiamma diretta, dopo avere aggiunto un poco di etere anidro.

In capo a pochi minuti di ebullizione, la reazione si inizia con considerevole sviluppo di calore e si fa successivamente tanto vivace da rendere necessario un raffreddamento.

Quando la reazione tende a smorzarsi, si riprende ad aggiungere, dall'imbuto a rubinetto, etere a goccia a goccia, e così si continua tranquillamente sino alla fine.

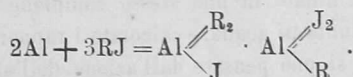
In ultimo si completa riprendendo il riscaldamento per 4-5 ore. L'aggiunta di etere produce un notevole innalzamento di temperatura. Se al composto metallorganico, già formato in assenza di etere, si aggiunge questo, si ha nuovo innalzamento di temperatura e ciò fino alla proporzione di una molecola di etere per una di composto metallorganico; l'eccesso non produce alcuna variazione di temperatura. È probabile che ciò sia dovuto alla formazione di complessi di natura ossonica.

I composti così preparati si presentano come liquidi di colore bruno scuro, fumano fortemente all'aria, non si infiammano spontaneamente; l'umidità li altera e l'acqua li decompone violentemente con sviluppo di idrocarburo.

Solo in qualche caso, e precisamente nella preparazione dello ioduro di alluminio isoamile, sono riuscito ad ottenere dalla soluzione eterea il composto cristallizzato in prismi leggermente colorati in bruno.

Anche eseguendo la reazione in assenza di etere (il che, come ho detto precedentemente, ha luogo benchè più stentatamente), non sono però riuscito ad ottenere composti solidi, per quanto avessi raffreddato il prodotto della reazione.

La reazione che deve aver luogo fra ioduro alchilico ed alluminio è rappresentata dalla seguente equazione:



Non è possibile di pensare ad una reazione diversa, poichè, come anche dimostrerò in seguito, non si svolge idrocarburo, nè si libera iodio. Il prodotto della reazione è quindi una mescolanza di due corpi aventi proprietà analoghe, ma in misura differente. Esso è difficilissimo ad analizzarsi, essendo così sensibile all'umidità, e contenendo una quantità di etere che non è facile determinare.

Io ho eseguito un'analisi determinando nello stesso campione l'alluminio e l'idrocarburo che si mette in libertà per aggiunta di acqua. I rapporti fra i due dati corrispondono a quelli della mescolanza risultante dalla reazione scritta.

PARTE SPERIMENTALE.

Ioduro di alluminio etile. — Ho messo a reagire a b. m. in un pallone, munito di refrigerante a ricadere e di imbuto a rubinetto, gr. 1 di alluminio (un atomo) con gr. 9 di ioduro di etile ben secco (poco più di 1 1/2 molecola). Si aggiungono poche gocce di etere anidro; si fa bollire.

In capo ad un quarto d'ora di vivace ebullizione, si inizia una reazione che tende a diventare violenta, per cui bisogna sospendere il riscaldamento, e raffreddare un poco esternamente.

La reazione continua, così, spontaneamente per una buona mezz'ora; quando essa tende a smorzarsi, si fa cadere dall'imbuto a rubinetto etere goccia a goccia. Per l'aggiunta di etere, si ha un notevole innalzamento di temperatura, onde è necessario sia fatta con cautela; essa catalizza la reazione ravvivandola e la lascia compiere spontaneamente.

Bisogna fare in modo di aggiungere una diecina di cc. di etere in tutto nello spazio di un'ora. Una forte quantità di etere, specie se aggiunto troppo presto, impedisce la reazione.

Dopo un'ora è utile di completarla facendo bollire per almeno due ore. L'alluminio passa, così, integralmente in soluzione.

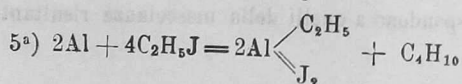
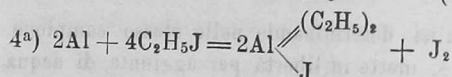
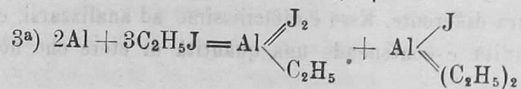
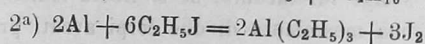
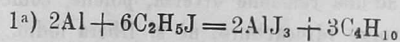
Una maggiore quantità di metallo o di ioduro alchile resta inalterata.

La reazione può essere compiuta anche in assenza di etere; in questo caso è però necessario maggiore tempo prima che essa si inizi, e bisogna riscaldare o sospendere il riscaldamento mano mano che se ne sente il bisogno.

Il prodotto della reazione è un liquido di colore bruno scuro, che fuma fortemente all'aria, si decompone con l'umidità atmosferica e violentemente con l'acqua, svolgendo etano e formando ioduro ed idrato di alluminio. Su esso, come ho detto, non è possibile di eseguire un'analisi diretta, data la sua facile decomponibilità ed un contenuto in etere che non è facile di misurare.

Ho pertanto determinato in uno stesso campione l'alluminio e l'etano che si svolge per l'aggiunta di acqua, e calcolato i rapporti fra questi due dati.

Le reazioni, a cui si può pensare dall'azione dell'alluminio sullo ioduro di etile, sono le seguenti:



È evidente che le reazioni 1^a) e 5^a) dovrebbero rendersi manifeste da uno sviluppo di idrocarburo, mano mano che il composto va formandosi, cosa che non ho potuto constatare. La 2^a) e la 4^a) sono pure da escludersi per il fatto che il composto non contiene iodio libero.

Ancora: ho già detto che un atomo di alluminio reagisce con una molecola e mezza di ioduro di etile, e che un eccesso dell'uno o dell'altro rimane inalterato: tale rapporto è corrispondente solo alla 3^a).

A conferma di ciò, sta il rapporto $\frac{\text{Al}}{\text{C}_2\text{H}_6}$ trovato analiticamente.

Mi sono servito, per l'analisi, di un grosso tubo da saggio chiuso da un tappo a due fori: da uno passa un piccolo imbuto a rubinetto, dall'altro un tubo munito di chiavetta e comunicante con la canna graduata di un nitrometro, pieno di acqua satura di etere e in cui aveva gorgogliato abbondantemente etano.

Il tubo è bene asciutto; ho introdotto in esso 1 cc. o 2 di soluzione etera di ioduro di alluminio etile, ho chiuso rapidamente e messo in comunicazione col nitrometro, ho lasciato cadere 1 cc. d'acqua goccia a goccia. Così il composto organometallico viene rapidamente decomposto, e l'etano che si svolge sposta nel nitrometro una corrispondente quantità di aria che si può direttamente leggere.

Nel tubo da saggio ho determinato l'alluminio come Al_2O_3 . Ho così eseguito il rapporto $\frac{\text{Al}}{\text{C}_2\text{H}_6}$, ed ecco il risultato di due analisi concordanti:

1^a) ottenuto: gr. 0,1079 di Al_2O_3 e cc. 73,4 di C_2H_6 a 0° e 760 mm., da cui $\text{Al} = 0,0571$ e C_2H_6 gr. 0,0985 quindi $\frac{\text{Al}}{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,58$;

2^a) ottenuto: gr. 0,1245 di Al_2O_3 e cc. 86,4 di C_2H_6 a 0° e 760 mm., da cui $\text{Al} = 0,0660$ e C_2H_6 gr. 0,1158, quindi $\frac{\text{Al}}{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,57$;

da cui

trovato $\frac{\text{Al}}{\text{C}_2\text{H}_6}$ (media delle due determinazioni) 0,575;

calcolato $\frac{\text{Al}}{\text{C}_2\text{H}_6}$ per $\text{Al}_2 \begin{array}{l} \diagup (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \diagdown \end{array} \text{J}_3 : 0,60$.

Ioduro di alluminio propile. — Gr. 2 di alluminio (1 atomo) sono stati messi a reagire con gr. 20 di ioduro di propile (poco più di 1 1/2 mol.) in bevutina munita di refrigerante e imbuto a rubinetto.

Si è aggiunto sin da principio 1 cc. di etere anidro e si è riscaldato a fiamma diretta. Dopo mezz'ora circa di vivace ebullizione, si è iniziata la reazione; ho sospeso di riscaldare ed ho aggiunto lentamente etere finché la reazione ha continuato spontaneamente.

Ho completato in ultimo l'operazione riprendendo l'ebullizione per 6-7 ore finchè l'alluminio è passato completamente in soluzione.

Il prodotto della reazione è, come per lo ioduro di alluminio etile, un liquido di colori bruno scuro, che fuma fortemente all'aria e che l'acqua decompone violentemente con sviluppo di propano.

Ioduro di alluminio isoamile. — Sono stati messi, al solito, in bevutina munita di refrigerante ed imbuto a rubinetto, gr. 2 di alluminio in granelli e gr. 22 di ioduro di isoamile.

Dopo un quarto d'ora di vivace ebullizione a fiamma diretta, si inizia una vivacissima reazione che è stata condotta a termine come nei casi precedenti. Il prodotto della reazione è un liquido di colore bruno scuro che, dopo raffreddamento a 0°, ha separato dei cristalli che lavati con poco etere assoluto sono incolori, ma che basta l'esposizione all'aria per pochi secondi per farli sfiorire rapidamente; gonfiano svolgendo pentano, lasciando un residuo di ioduro e idrato di alluminio.

Questo è l'unico caso in cui sono riuscito ad ottenere un prodotto cristallizzato.

Bromuro di alluminio octano. — Gr. 2 di alluminio sono stati messi a reagire con gr. 22 di bromuro di octano normale. La reazione è stata iniziata e condotta a termine in assenza di etere, non essendosene sperimentato il bisogno.

Bastano cinque minuti di ebullizione perchè la reazione si inizi, ed in capo a due ore di blando riscaldamento è completa. Il prodotto della reazione è una massa vischiosa, solubile in etere con considerevole sviluppo di calore, sufficiente a portar la massa all'ebollizione. Viene decomposto dall'acqua formando octano normale.

Ioduro di alluminio fenile. — Gr. 2 di alluminio sono stati messi in un palloncino munito di refrigerante e imbuto a rubinetto, con gr. 24 di iodo-benzene e poche gocce di etere.

Si fa bollire a fiamma diretta vivacemente. È necessaria almeno un'ora prima che la reazione si inizi, e ogni tanto è opportuno di riaggiungere l'etere.

La reazione si compie con minor violenza che non nei casi precedenti e bisogna continuare a scaldare per almeno 10 ore, aggiungendo spesso un centimetro cubico di etere (in totale cc. 25).

Il prodotto della reazione è un liquido molto denso, che fuma all'aria, e dall'acqua è decomposto quasi con violenza con formazione di benzolo.

Da gr. 24 di iodobenzene si sono ottenuti gr. 7 di benzolo ⁽¹⁾.

(1) Dopo corrette le bozze di stampa del presente lavoro ho avuto occasione di leggere una Memoria di Grignard e Jenkins (publicata nei Comptes Rendus di questo anno, pag. 89). Pubblico cionondimeno intatto il lavoro ed i due successivi perchè completi già da più di un anno, e solo per ragioni non dipendenti dalla mia volontà vedono la luce tanto tardivamente.