

## Di alcune funzioni della chimica organica e di atomi aivalenti in molecole (\*)

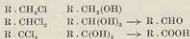
### Saggio su nuovi aspetti della chimica organica

#### I. - Di alcune funzioni

§ 1. — Lo scopo del presente studio è di precisare la natura di alcune funzioni della chimica organica e di porre in rilievo che nelle molecole organiche possono entrare come costituenti atomi senza valenza, nè ossidati, nè ridotti, che conservano le proprietà chimiche dell'elemento.

Molte sostanze, secondo l'attuale modo di interpretare la struttura delle molecole organiche, dovrebbero contenere atomi di carbonio uniti con idrogeno ed al tempo stesso con ossigeno o cloro. Siccome per passare da  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  bisogna ridurre, ed usare otto equivalenti di riducente e siccome il carbonio in  $\text{CO}_2$  è ossidato ed in  $\text{CH}_4$  è ridotto, così un atomo di carbonio unito contemporaneamente ad idrogeno ed ossigeno o ad idrogeno e cloro, non può essere al tempo stesso positivo e negativo, non può avere da un lato assunto elettroni e dall'altro averne ceduti. Tuttavia si dice che i composti clorurati degli idrocarburi, derivano per sostituzione di un idrogeno dell'idrocarburo con il cloro e che gli alcoli sono prodotti di ossidazione degli idrocarburi, dai quali provengono per sostituzione di uno o più idrogeni con residui ossidrillici.

Sono dati, non di rado, schemi di questo genere:



Sono schemi che non hanno alcun fondamento sperimentale e che un tempo hanno suscitato l'ironia e l'humor di Ermano Kolbe.

Le proprietà dei termini delle due serie indicate non variano gradualmente, ma ogni termine ha proprietà molto diverse dagli altri.

Se consideriamo alcuni modi di formazione dei derivati monoalogenati e monoossidrillici degli idrocarburi e le loro decomposizioni, essi appaiono come prodotti di addizione degli idracidi alogenici o di acqua ad alchileni o alchilideni.

Il diazometano  $\text{CH}_2\text{N}_2$  con acido cloridrico dà  $\text{CH}_3\text{Cl}$  e con acqua  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; per decomposizione termica ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) può anche metilare:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ ;

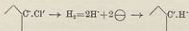
(\*) Presentato dall'Accademico Domenico Marotta.

$C_2H_4 \rightarrow C_2H_5CH_3$ . Analogamente agiscono i composti  $R.CH.N_2$  o l'etere diazoacetico  $C_2H_5O.CO.CHN_2$ , il quale può formare etere cloroacetico  $C_2H_5O.CO.CH(HCl)$ ; etere glicolico  $C_2H_5O.CO.CH(H_2O)$ ; etere fumarico  $(CH.COOC_2H_5)_2$ .

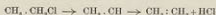
§ 2. *Funzione monoalogenica.* — Paolo Sabatier e Alfonso Mailhe hanno fatto interessanti osservazioni sulla decomposizione di derivati monoalogenati d'idrocarburi alifatici (\*), in presenza di idrogeno gassoso e di nichel ridotto. L'idrogeno viene separato più o meno facilmente sotto forma di idracido formando o un composto non saturo o determinando la completa rottura della molecola. I derivati monoclorurati alifatici si differenziano nettamente dai monocloroderivati aromatici. Monoclorobenzene allo stato di vapore condotto assieme ad idrogeno sul nichel ridotto e riscaldato a  $270^\circ$ , forma benzene ed acido cloridrico, accanto a poco difenile. Nei derivati poli-alogenati del benzene, al di sopra di  $270^\circ$ , vengono sostituiti l'uno dopo l'altro gli alogeni con l'idrogeno.

I monocloroderivati della serie metanica al di sotto di  $250^\circ$  separano acido cloridrico e danno idrocarburi etilenici, *non mai* però idrocarburi saturi. Abbiamo perciò due schemi di reazione diversi:

1) Per cloroderivati aromatici:

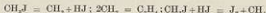


2) Per cloroderivati metanici:

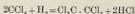


Il cloruro di metile fa eccezione in quanto che a  $210^\circ$  comincia a decomporre per dare  $H_2$ , HCl e *carbone*.

I prodotti di decomposizione hanno tendenza a ricombinarsi con HCl dando quanto è possibile, derivati clorurati secondari o terziari. I derivati monobromurati primari si comportano analogamente ai cloruri, soltanto la temperatura di reazione è alquanto più elevata. Nelle decomposizioni di derivati iodurati primari si hanno complicazioni a causa della temperatura di decomposizione ancor più elevata e per l'azione riduttrice dell'acido iodidrico. Da  $CH_3J$  a ca.  $360^\circ$  si ha, accanto a poco etilene, in prevalenza metano:



Possiamo ricordare i casi estremi. Tetraclorometano si scinde a  $270^\circ$  su nichel ridotto ed in presenza di idrogeno, secondo lo schema:



Il percloroetano dà ulteriormente tetracloroetilene  $CCl_2 : CCl_2$  e HCl, il tetracloroetilene infine a  $220^\circ$  comincia a decomporre in HCl e *carbone*. L'azione catalitica del nichel sembra sia quella di abbassare la temperatura di decomposizione.

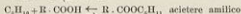
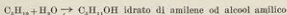
(\*) P. SABATIER e A. MAILHE, C. R. AC. SC., 138, 245, 467 (1904); 141, 238 (1909).

Molto più interessante è l'altra constatazione fatta da Sabatier e Mailhe e cioè la scissione catalitica dei monocloroderivati della serie metanica a contatto dei cloruri anidri di Ba, Co, Fe, Cd, Pb, Al disopra di 260°, senza che vi sia presenza di idrogeno, i cloroderivati si decompongono in HCl ed idrocarburi etilenici. Con cloruro di propilene si ha propilene, con quello di amilene. Per impedire la ricombinazione delle olefine con HCl gassoso, occorre allontanare quest'ultimo con l'acqua, proprio all'uscita dal tubo di reazione. I cloruri dei metalli monovalenti AgCl, KCl, NaCl non sono attivi alla temperatura indicata nella decomposizione dei cloruri. I bromuri dei metalli bivalenti sopraindicati, catalizzano a 300°-320° la scissione dei bromuri alchilici primari, però la tendenza dell'idrocarburo etilenico a ricombinarsi coll'idraclido, per riformare il composto bromoalchilico, è notevolmente più spiccata.

§ 3. *Funzione alcoolica e funzioni analoghe.* — Come fu già accennato, la decomposizione dei diazocomposti alifatici con acqua conduce alla formazione di alcoli. Anche il composto arilalifatico diazofenilmetano si comporta analogamente dando accanto ad azoto: *stilbene* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>), ed alcool benzilico C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (OH). Con acido cloridrico dà naturalmente cloruro di benzile.

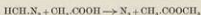
Se noi teniamo presenti le relazioni che passano tra gli alcoli e gli acieteri, tra gli alcoli e le olefine e specialmente la formazione degli acieteri metilici per azione del diazometano sugli acidi, bisogna concludere che l'idea dei vecchi chimici organici, che ragionando solamente in base alle osservazioni sperimentali consideravano gli alcoli come idrati di olefine, non era poi del tutto infondata, solo in luogo di olefine dovesi dire alchilideni che rapidamente si trasformano in olefine.

Gli equilibri:

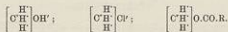


sono stati studiati esattamente da Konowalow (\*) (acido acetico ed amilene) e da W. Nernst e C. Hofmann (†) (ac. tricloroacetico ed amilene).

La formazione dell'acetato di metile dal diazometano ed acido acetico avviene secondo lo schema:



Si può perciò scrivere:

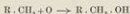


Analogamente a quanto avviene negli acidi, anche negli alcoli l'acqua è trattenuta con intensità variabile. Per es. l'acido solforico trattiene l'acqua fortemente, l'acido solforoso con intensità assai minore, l'acido carbonico quasi punto; analogamente gli alcoli metilico ed etilico ed i loro omologhi prossimi, possono essere distillati senza separare acqua, ma non così gli alcoli superiori.

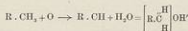
(\*) M. KONOWALOW, Z. physikal. Chem., I, 63 (1887); 2, 6, 390 (1888).

(†) W. NERNST e C. HOFMANN, *Ibidem.*, II, 332 (1893).

La formazione degli alcoli per ossidazione degli idrocarburi non avviene secondo lo schema:



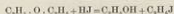
ma l'ossidazione dell'idrocarburo consisterebbe nella formazione di un composto che conterrebbe due idrogeni in meno (alchilidene) che verrebbe poi idratato.



Gli ossidj alchilici, gli eteri ordinari, sono da considerarsi alla stessa stregua degli alcoli, vale a dire che ognuno dei due idrogeni dell'acqua si coordina con un alchilidene,



Che nella molecola dell'etere etilico  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$  possa determinarsi una scissione in alcool etilico ed etilene, può essere indicato dalla reazione tra etere etilico e l'acido iodidrico, che conduce ad alcool ed a ioduro d'etile:

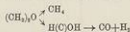


Clark, Craham e Winter (\*) riscaldando quantità equimolecolari di etere etilico e di acqua a 275° trovarono che s'era formato ca. 12% della quantità teorica di alcool e di etilene.

Secondo Hinshelwood e Askey (†) la decomposizione omogenea dell'etere metilico avviene secondo lo schema:



La reazione sopra 300-400 mm procede monomolecolarmente; a pressioni più basse si fa sentire l'influenza della pressione iniziale, però in presenza di idrogeno in quantità sufficiente, la reazione mantiene, a tutte le pressioni, il suo carattere monomolecolare. Lo schema di reazione può essere il seguente:

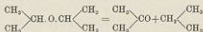


La cosa è comprensibile se si tiene presente la formula  $H'(CH_3)_2\overset{\cdot}{O} \cdot (CH_3)H'$ . Tra i due gruppi  $CH_3$  avviene una dismutazione ossido-riduttiva; uno di essi viene ridotto, l'altro ossidato, cioè il carbonio di un gruppo  $CH_3$  assume le due cariche negative ed i due idrogeni dell'altro per formare  $CH_4$ , rimane un carbonio neutro che con acqua dà l'aldeide formica  $H-(C)OH'$ . Questa è una delle diverse formole secondo cui l'aldeide formica può reagire.

(\*) R. H. CLARK, W. E. CRAHAM e A. G. WINTER, J. ind. chem. Soc., 37, 2735 (1906).

(†) C. N. HINSHELWOOD e P. J. ASKEY, Proc. Roy. Soc., London, A-115, 215 (1927).

La decomposizione omogenea dell'etere di isopropilico, catalizzata dall'iodio (Clusius e Hinshelwood) (\*) procede secondo lo schema:



Analogamente all'acqua anche l'ammoniacca si addiziona al gruppo C'H' di un alchidene, così fa l'ammoniacca coll'acido fumarico. Interessante è anche l'aggregazione di H<sub>2</sub>O e di NH<sub>3</sub> ad atomi di carbonio zerovalenti, come si hanno nell'acido acetilen-dicarbonico HOCO.(C).(C).COOH. Se ad ognuno dei due atomi di carbonio acetilenici si aggrega una molecola di acqua si forma l'acido tartarico. Ora tanto l'acido acetilen-dicarbonico quanto l'acido tartarico, per la loro ossidazione completa (con formazione di quattro mole di CO<sub>2</sub>) richiedono lo stesso numero di equivalenti di ossidante e precisamente dieci. Nell'acido tartarico i due gruppi H'(C)OH' sono certamente due molecole di aldeide formica.

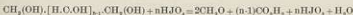
Da considerazioni intorno alla fermentazione anaerobica dell'acido piruvico col *Propionibacterium pentosaceum* in crescita, studiata da C. Fromageot, in un mezzo definito non contenente come sorgente di carbonio, che acido piruvico in quantità apprezzabile, mi era nata la certezza che dall'acido lattico, prodotto intermedio della fermentazione, si staccasse *in toto* aldeide formica:



La molecola di acido lattico doveva avere una certa tensione alla dissociazione della aldeide formica, esaltata probabilmente dall'ambiente disperso in cui la reazione biologica si svolgeva. Ho incitato perciò il dott. Dall'Acqua a ricercare se nell'ebollizione di soluzioni acquose di sostanze contenenti uno o più gruppi H(C)OH si eliminassero piccole quantità di aldeide formica, e consigliavo di usare eventualmente l'idrato colloidale di lantanio. Il Dall'Acqua (\*) modificando opportunamente il metodo all'acido cromotropico (1.8.diossi.3.6.naftalindisolfonico) proposto da F. Feigl (†) ha potuto aumentare di venti volte la sensibilità, di modo da avere una netta reazione positiva e sicura con 0,15 γ di formaldeide per cm<sup>3</sup>. Già in prove preliminari, senza idrato di lantanio, facendo bollire soluzioni di acido lattico, malico, tartarico, gluconico furono constatate quantità di aldeide formica dell'ordine di 0,2 γ per cm<sup>3</sup> di distillato.

Anche soluzioni di zuccheri, specialmente se acidificate, danno distillati contenenti aldeide formica.

E' noto che trattando gli alcoli polivalenti con acido periodico i gruppi intermedi H(C)OH si trasformano a freddo in acido formico:



(\*) K. CLUSIUS e C. N. HINSHELWOOD, Nature, London, 25, 311 (1920).

(†) A. MIOGOTTI, Gazz. Chim. Ital., 76, 385 (1946).

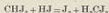
(\*) G. DALL'ACQUA, La chimica e l'Industria, XXVI, pag. 36 (1944).

(†) F. FEIGL, Quantitat. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreakt., 2<sup>a</sup> Aufl.

Del pari, secondo il Dall'Acqua, facendo bollire l'acido tartarico con soluzione acquosa di bicromato potassico e bisolfato alcalino distilla acido formico evidentemente formatosi dall'aldeide formica proveniente dall'acido tartarico.

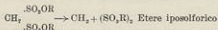
§ 4 - *Funzione biogenica geminale.* -- Questa è contenuta secondo Karrer nei composti della formula generale  $(G_2H_{2x+2})_2CAI G_2$ , tra i quali i derivati monocarbonici presentano un particolare interesse.

Un metodo generale di preparazione di tali composti è l'azione di  $PCl_2, PBr_2, COCl_2$ , ecc. sulle aldeidi e sui chetoni. Così il *bicloruro* di metilene si forma dall'aldeide formica con  $PCl_2$ ; generalmente si usa triossimetilene, che con  $AlBr_3$  o  $PBr_2$  dà  $CH_2Br_2$ . Il *bi-iodometilene* si ha per riduzione dell'iodoformio con acido iodidrico:



Il biclorometilene non solo si forma dall'aldeide formica, ma si può trasformare in questa. Condotto su granuli di pomice al fosfato di stagno (<sup>19</sup>) assieme ad acqua ( $CH_2Cl_2:H_2O=1:12,7$ ); secondo le osservazioni di Abkin e Medwedew, si formano a 458-60°, in 11,99 secondi, il 75,53% di  $CH_2O$ , mentre la trasformazione totale del prodotto originario fu di 84,1%.

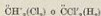
I composti  $CH_2X_2 (Cl_2, Br_2, I_2)$  possono servire per introdurre il gruppo metilenco in altri composti, servono, come si dice, a metilare, in modo analogo all'aldeide formica, al diazometano, all'esametilentetrammina ed anche agli eteri dell'acido metionico. In tal caso la decomposizione primaria corrisponde allo schema:



$CH_2$  con un acido dà un etere metilico, con un gruppo  $-NH_2$  può dare  $-NH(CH_2)$ . Per l'interpretazione della natura dei composti metilencici biogenati tale comportamento deve essere tenuto presente. Ma vi sono altre reazioni di molto interesse.  $CH_2Cl_2$  condotto a 200° assieme ad idrogeno su nichel ridotto, dà carbone e HCl, senza alcun prodotto accessorio (Sabatier e Mailhe loc. cit.). Secondo Abkin e Medwedew (loc. cit.)  $TiO_2$  catalizza la decomposizione del biclorometilene essenzialmente secondo lo schema:



Ciò condurrebbe ad una formula  $\begin{matrix} H' \\ H \end{matrix} \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \begin{matrix} Cl' \\ Cl' \end{matrix}$ , che rappresenterebbe uno dei molti casi di molecole organiche nelle quali vi è qualche atomo elementare, cioè senza valenza. Del resto siccome il carbonio, come fu già detto, non può essere contemporaneamente ossidato e ridotto e siccome vi sono 4 altri atomi monovalenti, se non si volesse accettare la formula sopra data non vi sarebbe da scegliere che tra le due aggregazioni:

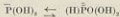


Anche nell'acido formico ordinario vi è un atomo di idrogeno a valente, esso rappresenta una forma tautomera dell'acido corrispondente all'ossido di carbonio:



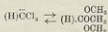
(<sup>19</sup>) A. ABKIN e S. MIZWANEW, Giorn. Chim. ind. URSS, II, RI-30 (1934).

E' un caso di tautomeria simile a quello delle due forme dell'acido fosforoso



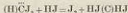
Se si vuole, la formula  $\text{H}'_3(\text{C})\text{Cl}'_2$  può rappresentare uno dei diversi aspetti della molecola del biclorometano e corrisponderebbe alla formola dell'aldeide formica idrata  $\text{H}'_2(\text{C})(\text{OH})'_1$ .

Il biclorometano si ottiene anche per riduzione del cloroformio con idrogeno. Il cloroformio corrisponde all'acido formico e più precisamente all'acido ortofornico



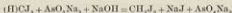
La reazione  $(\text{H})\bar{\text{C}}\text{Cl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}'_3(\text{C})\text{Cl}'_2$  si compie in quanto il carbonio trivalente del cloroformio cede le sue tre cariche positive ai tre atomi d'idrogeno, rimanendo zerovalente ed aggregandosi alle due molecole di HCl.

La riduzione dell'iodoformio con l'acido iodidrico può essere formulata come segue:



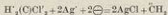
Delle tre cariche positive del carbonio trivalente, due servono a trasformare 2J' in  $\text{J}_2$ , la terza per formare H' da (H). Se si considera la formola tautomera  $\text{HJ}(\text{C})\text{HJ}$ , si può dire che le due cariche positive del carbonio servono a scaricare i due atomi di iodio, il carbonio avalente che rimane si unisce alle due molecole di HJ.

Secondo A. Gutmann (1) trattando  $\text{HCJ}_3$  con arsenito in soluzione alcalina si ha formazione di arseniato e di ioduro di metilene:



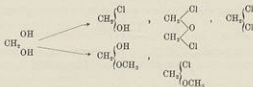
Nell'iodoformio vi è un atomo di idrogeno avalente, un atomo di carbonio trivalente positivo e tre atomi di iodio allo stato di J'. Le tre cariche positive del carbonio servono a trasformare (H) e  $\bar{\text{As}}$  in H' e  $\bar{\text{As}}$ , sicchè nell'ioduro di metilene, il carbonio appare zerovalente aggregato a due mole di HJ.

W. Schlenk riferisce che il bicloruro di metilene, trattato con argento metallico si scinde in metano e carbone, formando cloruro di argento. Ammettendo la formola  $\text{H}'_3(\text{C})\text{Cl}'_2$  si può interpretare la reazione come segue. Due atomi d'argento ionizzandosi danno 2Ag' e due cariche negative  $\ominus$ , che sono assunte dal carbonio zerovalente; si avrebbe cioè:



I derivati biogenici del metilene non solo hanno relazioni genetiche coll'aldeide formica ma sono ad essa collegati da una serie di derivati intermedi:

(1) A. GUTMANN, Z. Analyt. Ch., 65, 246 (1925).

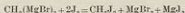


L'etere monoclora-metilico  $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  si ottiene dal triossimetilene (vale a dire dall'aldeide formica) con alcool metilico e HCl gassoso. Con acqua rigenera l'aldeide formica, con ammoniaca dà esametilentetrammina. Se su  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , completamente esente da iodoformio, si fa agire il mercurio, si forma, secondo V. Thomas <sup>(13)</sup>, dapprima il composto  $\text{CH}_2(\text{HgJ})$ , che per riscaldamento dà altri due composti  $\text{CH}_2(\text{HgJ})_2$  e  $\text{CH}(\text{HgJ})_2$ .

Secondo Guy Emschwiller <sup>(14)</sup> il magnesio reagisce con  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , disciolto in etere, se si inizia la reazione con un lieve riscaldamento; si sviluppa etilene e si formano due strati, dei quali l'inferiore reagisce vivacemente con l'acqua e si ha sviluppo di  $\text{CH}_4$  e separazione di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Sono avvenute le reazioni:

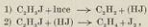


Una prova eseguita quantitativamente ha confermato l'equazione.  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  agisce analogamente. Il composto organo-magnesiaco oltre che con l'acqua agisce anche col l'iodio, secondo lo schema:



Emschwiller <sup>(14)</sup> ha irradiato una miscela di  $\text{CH}_2\text{J}_2$  ed ossigeno, posta in un recipiente chiuso; come prodotti di reazione egli ha trovato iodio, aldeide formica (o un polimero di essa, F. 170°), acido formico, CO e  $\text{J}_2\text{O}$ . La quantità di anidride iodica dipende dal materiale del recipiente; essa ammonta a 6% nel quarzo a 7,4% nel vetro pyrex ed a 8,7% nel vetro comune. Dopo completa decomposizione dell'ioduro di metilene la quantità di  $\text{J}_2\text{O}$  diminuisce continuamente, anche a freddo, in causa della sua azione su  $\text{CH}_2\text{O}$ . Questa azione è accelerata dalla luce e dalla presenza dell'acido formico.

In merito al comportamento dei composti iodurati di alchili bassi, è forse interessante ricordare la fotolisi dell'ioduro di vinile che fu pure studiata da Emschwiller <sup>(15)</sup>. Nell'azione della luce di una lampada a quarzo sopra l'ioduro di vinile si osserva sempre un deficit di  $\text{C}_2\text{H}_4$  in confronto a  $\text{C}_2\text{H}_2$ , per quanto riguarda l'equazione di decomposizione:  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{J} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{J}_2$ , e di iodio in confronto alla fase gassosa e questo in causa ad un'aggregazione di iodio da parte dei due gas  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Emschwiller ammette che la reazione si compia in due fasi:



<sup>(13)</sup> V. THOMAS, C. R. AC. SC., 122, 1115 (1901).

<sup>(14)</sup> GUY EMSCHWILLER, Ibidem., 281, 665 (1926).

<sup>(15)</sup> GUY EMSCHWILLER, Ibidem., 286, 746 (1928).

<sup>(16)</sup> GUY EMSCHWILLER, Ibidem., 290, 741, 896 (1930); J. Chim. physique, 29, 193 (1932).



e deduce che l'ioduro di vinile ha la struttura  $\text{CH}_2\text{:CHJ}$ ; la sua molecola contiene un atomo di H singolare, unito allo stesso atomo di carbonio che porta l'atomo di iodio. Nella fotolisi si deve formare come primo prodotto  $\text{CH}_2\text{:C}$  e non acetilene  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Lo studio dell'ossidazione fotocchimica di  $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}$ , che avviene essenzialmente in fase gassosa, ha condotto a risultati che si accordano coll'ipotesi sopra esposta.

Un  $\text{cm}^3$  di  $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}$  in un recipiente di quarzo viene ossidato, dopo circa 48 ore di irradiazione, completamente, mentre, in un recipiente di vetro mezzo  $\text{cm}^3$  venne ossidato solamente dopo 200 ore. Le pareti del recipiente in cui avvenne l'ossidazione erano coperte di numerosi cristallini di iodio, contornati da goccioline; la soluzione acquosa delle quali conteneva  $\text{H.COOH}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{OH}).\text{COH}$ . Nel gas oltre a  $\text{O}_2$ , non usato, vi era essenzialmente  $\text{CO}$  ed un po' di  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; nel recipiente di quarzo vi era anche  $\text{CO}_2$ . I primi prodotti di reazione devono essere  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , dai quali si forma acido formico:  $\text{C}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{H.COOH}$ . Secondariamente l'acqua con  $\text{CH}_2\text{:C}$  darebbe  $\text{CH}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_4$  che per dimerizzazione formerebbero aldeide glicolica ed etilene.

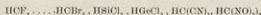
Mentre la decomposizione fotocchimica di  $\text{CH}_2\text{J.CHJ}$  dà  $\text{C}_2\text{H}_2$  e iodio quella del diiodo-etilene asimmetrico  $\text{CH}_2\text{.CJ}_2$  dà anche i composti  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{.CJ}_2$ . Quale sia la decomposizione primaria di  $\text{CH}_2\text{:CJ}_2$  è difficile dire, ma da  $\text{CH}_2\text{.CJ}_2$ ,  $\text{H. J}$  si possono formare tutti i composti sopra elencati. Tra questi presenta interesse il triiodo-etano asimmetrico, di cui sarà detto più avanti in relazione con altri composti simili.

Ritornando a  $\text{CH}_2\text{.CJ}_2$ , tra i prodotti della sua ossidazione fotocchimica, furono riscontrate le seguenti sostanze:  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Anche i due biiodo-etani  $\text{CH}_2\text{.CHJ}_2$  e  $\text{CH}_2\text{J.CH}_2\text{J}$  si comportano in modo analogo ai corrispondenti composti etilenici, così pure il diiodo-etano  $\text{CH}_2\text{.CHJ}_2$ , è analogo al bi-iodometilene  $\text{CH}_2\text{J}_2$  (\*).

I due dibromo-etani, il simmetrico e l'asimmetrico, secondo Olivier e Weber (\*\*), trattati con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in soluzione acquosa-acetonica si trasformano essenzialmente in glicole e risp. in aldeide acetica. Di fronte agli alcali si comportano in modo diverso. Nella reazione degli alcali sopra il dibromoetano 1.2, l'idrolisi diminuisce a vantaggio della reazione di eliminazione di  $\text{HBr}$ , che diventa poi quasi esclusiva. Facendolo bollire con idrato potassico in acqua, in presenza di alcool metilico o di acetone, si forma bromuro di vinile che in parte viene con reazione lenta trasformato in acetilene.

Il dibromo-etano 1.1 reagisce con  $\text{KOH}$  ca. duecento volte più lentamente dell'isomero simmetrico; bollendo la soluzione potassica in acqua e metanolo si forma bromuro di vinile ed acetilene.

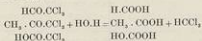
§ 5 - *Derivati con funzione alogenica trivalente.* — I termini più semplici sono gli aloformi, p. es. triclorometano o cloroformio, tri-iodometano o iodoformio; assieme ad essi però vengono considerati anche altri composti che contengono al posto del carbonio, silicio o germanio, od al posto degli alogeni, il gruppo cianogeno od il gruppo nitro. Si hanno così i *silico-aloformi*, i *germano-formi*, il *cianoformio* ed il *nitroformio*. P. es.:



(\*) GUY EMSCHWILLER, *Bulletin*, 298, 1151; 299, 854 (1934).

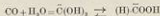
(\*\*) S. C. OLIVIER e A. PR. WEBER, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 53, 1057, 1062 (1934).

Il cloroformio, ad esempio, si può formare per azione del cloro sul metano, ma per meglio interpretare la sua costituzione è conveniente considerare altri modi di formazione.  $\text{CHCl}_3$  si forma per decomposizione alcalina del cloralio, del tricloro-acetone, dell'acido tricloroacetico, che contengono tutti il gruppo  $\text{CCl}_3$ . Questo forma con idrogeno dell'acqua  $\text{HCl}_3$ , mentre il resto della molecola si unisce all'ossidrile:



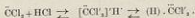
Da queste sintesi il cloroformio risulterebbe essere  $\text{H.CCl}_3$ . Il cloroformio è ritenuto a ragione come il cloruro dell'acido ortoformico  $\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH})_3$ , negli eteri del quale esso si trasforma se trattato con metilato od etilato sodico  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

Conviene ricordare che l'acido formico ordinario non è che una forma tautomerica di  $\text{C}(\text{OH})_3$ , la forma attiva dell'acido formico:



Nell'acido formico ordinario un atomo di idrogeno non è sostituibile dai metalli, non ha valenza, è semplicemente aggregato ad una molecola di ac. ossalico attivo: od ac. emiossalico,  $\text{COOH}$  (13).

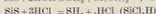
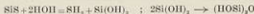
Se le stesse cose valessero anche per il cloroformio si potrebbe pensare ad un equilibrio di questo genere:



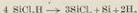
Nello studio della reazione tra idrato di cloralio e l'alcali, quando il primo è in eccesso, si è osservata una formazione di ioni cloridrici. Inoltre, se in una soluzione acquosa di cloralio si mette una lamina di platino ricoperta di nero di platino, si ha formazione di acido cloridrico. Estraeando con cloroformio una soluzione contenente alcaloidi o sostanze vegetali a grosse molecole, che formano pseudosoluzioni, venne trovato ac. cloridrico. Forse di superficie devono determinare una scissione di  $\text{HCl}_3$  in  $\text{HCl}$  e  $\text{CCl}_3$ . Nell'azione di alcali acquosi od alcoolici sul cloroformio si ha formazione di formiato alcalino e sviluppo di CO e precisamente quanto più elevata è la temperatura tanto maggiore è lo sviluppo di CO e minore la quantità di formiato. Questo fatto fu rimarcato da V. v. Richter, che nella I<sup>a</sup> Edizione del suo *Trattato della chimica dei composti del Carbonio*, espresse l'opinione che CO provenisse da un composto intermedio,  $\text{CCl}_3$ , che si formerebbe dal cloroformio per eliminazione di acido cloridrico. Urbain ritenne essere legittimo dichiarare, che il cloroformio è il cloridrato del bicloruro di carbonio, cioè  $\text{CCl}_3 \cdot \text{HCl}$ . Veramente, circa venti anni prima Lívio Cambi aveva espressa la stessa cosa, quando egli ottenne il *silicocloroformio*  $\text{SiCl}_3\text{H}$  per azione dell'acido cloridrico secco sul monosolfuro di silicio giallo, stabile tra 980° e 1000°, ma che si può avere a temperatura ordinaria, metastabile, per brusco raffreddamento.

(13) A. MEOLETTI, Pontif. Acad. Scientiarum. Commentationes, vol. IX, n. 7 (1945).

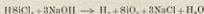
Per idrolisi con acqua, fatta avvenire in modo opportuno, SiS dà un'anidride di Si(OH)<sub>2</sub>, cioè (HO)Si.O.Si.(OH), mentre con HCl secco a 240°-260°, dà SiHCl<sub>3</sub> e SH<sub>2</sub>



SiCl<sub>2</sub>H bolle a 33°; se lo si riscalda in un'atmosfera indifferente si decompone in parte secondo lo schema:



Con alcali reagisce secondo l'equazione:



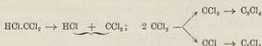
Da quanto venne sopra riferito si dedurrebbe per il silicioformio la formula SiCl<sub>2</sub>.HCl, con silicio bivalente; ma ciò non si accorda col fatto che il sodio non agisce sul silicioformio bollente e che anche di fronte ad altri metalli come Hg, Cu, Sn, in tubo chiuso a 150°, è inerte. Con l'alcole assoluto il silicocloroformio forma HSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, che si può avere anche dal silicofluoroformio HSiF<sub>2</sub> con etere assoluto accanto a fluoruro etilico.

Appare perciò legittima l'interpretazione sopra data e cioè che negli aloformi e nei composti dello stesso tipo, si ha un caso di tautomeria, analogo a quello dell'acido formico, tra una forma con carbonio bivalente ed una con carbonio trivalente.



Nella maggioranza dei casi la forma con carbonio trivalente prevale; ciò dipende dalla circostanza che i gruppi del tipo A(X<sub>n</sub>) assumono il carattere di molecole labili, che si dispongono diventando dimere od associandosi ad altre molecole labili, per dare ad es. CCl<sub>2</sub>.CCl<sub>2</sub>; CCl<sub>2</sub>.COOH; CCl<sub>2</sub>.SCl (che ossidato dà CCl<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>Cl); CCl<sub>2</sub>.S<sub>2</sub>.CCl<sub>2</sub>.

I vapori di cloroformio attraversando una fiamma di gas illuminante danno C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, che si ottiene anche, accanto a C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, in diverse decomposizioni pirogeniche:

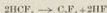


Così si comportano anche i bromo-alcoformi.

Tra gli aloformi derivati dal carbonio, il fluoriformio si caratterizza per una stabilità eccezionale. La sua preparazione non è agevole, fu studiata da Henne (\*) e descritta esattamente, ma necessita di una apparecchiatura speciale e delicata. Esso si forma partendo da HCB<sub>2</sub> e sostituendo da prima, per riscaldamento con SbF<sub>5</sub>, due atomi di bromo con fluoro, poi, dopo purificazione e rettificazione del composto CHBrF<sub>2</sub> (E. -14,5°) si allontana il terzo bromo per mezzo di HgF<sub>2</sub>. Il fluoriformio bolle a -82,2° e solidifica a -163°. La distanza atomica tra C e F vien data in 1,35 Å. Il bromo alla luce solare non ha azione sul fluoriformio, il cloro agisce lentamente per dare CF<sub>2</sub>Cl, che bolle a 81,5° e nel quale il cloro è probabilmente allo stato atomico

(\*) A. L. HENNE, J. amer. chem. Soc., 29, 1900 (1907).

unito a  $CF_2$ . Il fluorofornio condotto su calce a  $365^\circ$  rimane inalterato; a  $530^\circ$  dopo cinque passaggi su calce risultava solo parzialmente decomposto. Il fluorofornio è così stabile che può essere scaldato da solo o in presenza di KF, fino a  $1150^\circ$  senza separare HF. Tale stabilità non può in nessun modo legittimare l'ipotesi che HF, in  $HCF_2$ , sia coordinato con  $CF_2$ , come i componenti di un sale doppio. E' assurdo pensare ad un collegamento di tale natura, quando l'atomo di idrogeno non lascia la sua posizione a  $1150^\circ$ , quando cioè non si compie la scissione:



Il gruppo  $CF_2$  deve formare un tutto assai stabile.

La stabilità di  $CHF_3$  può essere vinta a bassa temperatura solamente da reattivi molto polari, capaci di deformare positivamente la molecola tanto da rendere possibile una reazione. Ciò si raggiunge solamente facendo reagire su di esso, sciolto in  $NH_3$ , liquida, la potassio-ammido  $K.NH_2$ , che lentamente forma KF e  $NH_4CN$ .

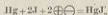
Gli altri aloformi derivati dal carbonio si decompongono più facilmente di  $HCF_2$ , e la loro labilità aumenta col crescere del peso atomico dell'alogeno. La costituzione molecolare di  $CX_3$  e di  $CHX_3$  dovrebbe essere però eguale per tutti.

§ 6. *Considerazioni a proposito degli aloformi.* — I quattro aloformi derivati dal carbonio hanno nel loro comportamento chimico qualitativo molti tratti in comune, che denotano una somiglianza nella loro costituzione. Innanzi tutto è da porre in rilievo che non si trova in nessuno di essi il minimo accenno alla formazione di sali metallici, in cui il metallo abbia carattere di ione metallico; non vi è alcun indizio della formazione di composti del tipo  $CX_3.XMe$ , come si osserva per altri composti analoghi agli aloformi. La formula  $H\{CX_3\}$  corrisponde bene a molte osservazioni sperimentali, ad es. alla formazione di  $H\{C(OC_2H_5)_3\}$  dal cloroformio.

Nella decomposizione dei composti metanici alogenati elevati,  $CX_4$  e  $H CX_3$  appaiono sempre certe specie molecolari labili, che hanno tendenza a polimerizzarsi o ad associarsi ad altre molecole. Per esempio da  $CF_4$  si formano per decomposizione  $CF_2$  e  $CF_2$  che diventano  $C_2F_4$  e  $C_3F_4$ . Da  $CCl_4$  e  $HOCl_3$  si hanno molecole  $CCl_2$ ,  $CCl_3$ ,  $CCl$  che danno i polimeri  $C_2Cl_4$ ,  $C_3Cl_4$  e  $C_4Cl_4$ ; analogamente i composti bromurati. La decomposizione segue una via determinata: formazione di  $CX_2 \rightarrow$  dismutazione in  $CX_3$  e  $CX \rightarrow$  polimerizzazione.

Da  $CX_3$  si formano curiosi composti:  $CCl_3J$ ,  $CCl_3F$ . Quest'ultimo si forma in notevole quantità nell'azione di  $JF_2$  su  $CCl_4$ . Non è noto come sia collegato nel composto l'atomo di fluoro; il corrispondente  $OCl_3J$  (F. 19°, E. 42°) scaldato si scinde parzialmente in iodio e  $(CCl_3)_2$ .

Il mercurio a freddo asporta l'iodio, con formazione di  $C_2Cl_4$  e di ioduro di mercurio. Quest'ultima reazione dimostra che l'atomo di J è unito come tale alla molecola labile  $CCl_3$ , perchè se fosse allo stato di ione iodidrico  $J^+$ , potrebbe reagire con gli ioni mercurici, ma non con mercurio metallico. Deve avvenire perciò la reazione:



Da tre aloformi più comuni si può avere in determinate condizioni acetilene, cioè l'alogeno viene totalmente eliminato e dai due residui CH si forma  $C_2H_2$ .

Otto Ruff dice che la stabilità del fluorotormio dimostra che l'atomo d'idrogeno è in intima unione coll'atomo di carbonio ed è difeso da un involucro elettronico comune, molto stabile. Para che Ruff voglia alludere alla formazione di una specie di pseudo-atomo, come il cianogeno, ma ciò non sembra possibile. Se si considerano le reazioni degli aloformi, sono più quelle nelle quali il carbonio si separa assieme agli alogeni, che non quelle nelle quali si arriva ad acetilene. Carbonio e fluoro appartengono al primo piccolo periodo, perciò i composti fluorurati del carbonio devono essere più stabili dei corrispondenti composti cogli altri alogeni.  $CF_4$  deve essere ancor più stabile di CO. Il bifluoruro di carbonio non subisce, a differenza di  $CCl_2$  e  $CBr_2$ , la dismutazione in  $CF_2$  e CF. La stabilità maggiore dei composti fluorurati del carbonio può essere dovuta ad una maggiore uniformità della molecola, che dipende dai rapporti delle masse degli atomi costituenti, in modo che può essere raggiunta una maggiore simmetria nella costituzione molecolare.

La forma simmetrica di una molecola è certamente un elemento essenziale della sua stabilità. Noi abbiamo un esempio, veramente tipico, di un composto di costituzione semplice, equilibrata ed assai stabile; è l'*esafluoruro di zolfo*, sostanza chimicamente e fisicamente inerte, estremamente inerte, estremamente pigra a reagire, che deve avere una costituzione di ottaedro regolare, con l'atomo di zolfo al centro ed i sei atomi di fluoro ai vertici; una costruzione perfetta, simmetrica stabilissima. Il sodio fuso non è attaccato dal gas, bisogna che il sodio sia allo stato di vapore perché agisca sul fluoruro.  $SF_6$  è il migliore isolante elettrico e termico che si conosca.

Anche la molecola del tetrafluorometano è assai stabile, ha la simmetria del tetraedro regolare coll'atomo di carbonio nel punto centrale, mentre il fluorotormio dovrebbe avere la forma di piramide trigonale cogli atomi di fluoro ai vertici di essa, di modo che il carbonio con l'idrogeno occuperebbe il vertice opposto.

Gli altri derivati alogenici dei tipi  $CX_4$  e  $CHX_3$ , devono avere certamente strutture analoghe.

Da misure interferometriche su alcuni derivati del metano, fatte da Bewilogua <sup>(24)</sup>, risulterebbe che la distanza tra Cl e Cl in  $CCl_4$  è di 2,99 Å. Nel cloroformio invece la distanza tra Cl e Cl è più grande, è cioè 3,11 Å. Rimanendo nel cloroformio la distanza tra C e Cl, come è in  $CCl_4$ , si avrebbe un allargamento dell'angolo  $Cl-C-Cl$ ; tale angolo è per  $CCl_4$   $109^{\circ}5'$  (tetraedro regolare), per  $HCCl_3$  è invece  $116^{\circ}3'$ . Passando da  $CCl_4$  a  $HCCl_3$  l'atomo di carbonio si avvicinerrebbe al piano in cui giacciono i tre atomi di cloro. Sarebbe interessante vedere come stanno le cose per le coppie  $CBr_4-CBr_3$  e  $CJ_4-CHJ_3$ .

Le determinazioni dei momenti elettrici dei quattro aloformi del carbonio non contribuiscono a chiarire le nostre idee sulla loro costituzione. Secondo K. L. Ramaswamy <sup>(25)</sup> il momento elettrico di  $HCF_3$  sarebbe  $1,59 \cdot 10^{-18}$ , cioè notevolmente più grande di quello di  $HCCl_3$ , che secondo lo stesso sperimentatore sarebbe  $\mu = 0,95 \cdot 10^{-18}$ . La media delle determinazioni riportate da Debye nel suo libro « Polare Molekeln » è 1,03.

<sup>(24)</sup> L. BEWILOGUA, Physikal. Ztsch., 32, 265 (1931).

<sup>(25)</sup> K. L. RAMASWAMY, Memoirs of the Indian Inst. of Sc., 11, 264 (1935).

Per il bromoformio e l'iodoformio si hanno solamente vecchie determinazioni di Müller e Sack <sup>(22)</sup> secondo le quali i momenti polari dei due aloformi sarebbero vicini all'unità.

L'avvicinamento dell'atomo di carbonio al piano di giacenza dei tre atomi di cloro, che si avrebbe nel cloroformio rispetto al tetracloruro di carbonio, dovrebbe diventare maggiore coll'aumentare della massa dell'alogeno, ed in corrispondenza a ciò dovrebbe

aumentare l'angolo  $\text{Alg} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{Alg} \end{array} \text{Alg}$ . Nel bromoformio, che ha una costante di Kerr <sup>(23)</sup> più grande del cloroformio (per  $\text{HCCl}_3$ ,  $B = -100$ ; per  $\text{HCB}_3$ ,  $B = -86,2$ ) e che aumenta ancora per l'iodoformio, l'anisotropia deve aumentare, di modo che l'atomo di carbonio si avvicinerrebbe sempre più al piano degli alogeni, tanto che in  $\text{HCJ}_3$  l'atomo di carbonio dovrebbe stare quasi allo stesso livello dei tre atomi di iodio.

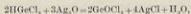
Ma solo futuri studi e considerazioni potranno portare dati più sicuri e conclusioni più interessanti.

Dal tetrafluorometano e dal fluoroformio non fu constatata mai la formazione delle molecole labili  $\text{CF}_2$  o  $\text{CF}_3$ , sebbene esistano  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$  e molti polimeri di  $\text{CF}_2$ ; però similmente a  $\text{CCl}_4$  vi sono molti composti di aggregazione di  $\text{CF}_4$  con altre molecole. Ruff e Giese <sup>(24)</sup> tra i prodotti che si formano trattando il cianuro di mercurio con fluoro in presenza di  $\text{CaF}_2$  hanno trovato accanto al dimerico  $\text{C}_2\text{F}_4$ , i composti  $\text{CF}_3\text{NO}$ ;  $\text{CF}_2\text{NF}_2$ ;  $\text{CF}_3\text{N.N.CF}_3$ ;  $\text{C}_2\text{N}_2\text{F}_4(\text{CF}_3\text{NF.NF.CF}_3)_2$ . Di  $\text{CF}$  pare si conosca solo un polimero molto elevato.

§ 7. - *Aloformi del silicio e del germanio.* — Gli aloformi che derivano dal silicio:  $\text{HSiF}_3$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{HSiBr}_3$ ,  $\text{HSiI}_3$ , ai quali fu già accennato, s'accordano per il loro comportamento cogli aloformi derivati dal carbonio; devono anch'essi ritenersi formati da una molecola  $(\text{SiX})_3$  collegata ad un atomo d'idrogeno a valente. Solamente nell'idrolisi con l'acqua si differenziano alquanto perchè si arriva a  $\text{SiO}_2$  e  $\text{H}_2$ .

Nella decomposizione dei silicoformi non è mai stata constatata la presenza di composti  $(\text{SiX})_2$ , sebbene esistano  $\text{Si}_2\text{F}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{Br}_6$ .

Molto diverso dagli aloformi sopra ricordati, sia per la sua natura, che per il comportamento, è il germanoformio, cosa che non deve recar meraviglia dato il carattere nettamente metallico del germanio. Il tetracloruro di germanio  $\text{GeCl}_4$ , che bolle a  $83^\circ$ , condotto su germanio metallico nel vuoto a  $440^\circ$  si trasforma in  $\text{GeCl}_3$ , che deve essere separato per brusco raffreddamento; esso però si decompone nel vuoto già a  $75^\circ$ . Se sul germanio metallico si conduce contemporaneamente  $\text{GeCl}_4$  e  $\text{HCl}$  si ha formazione di  $\text{HGeCl}_3$ . Il germanoformio bolle a  $75,2^\circ$ , fonde a  $-71^\circ$ ; riscaldato a  $140^\circ$  si scinde in  $\text{HCl}$  e  $\text{GeCl}_4$ , scissione che a  $175^\circ$  è assai rapida.  $\text{HGeCl}_3$  scaldato nel vuoto con  $\text{Ag}_2\text{O}$  dovrebbe trasformarsi in  $\text{GeOCl}_2$ , secondo l'equazione:



ma per il composto  $\text{GeOCl}_2$ , che sarebbe un germaniofosgene, è difficile ammettere che contenga germanio tetravalente. Con l'acqua si idrolizza rapidissimamente, ma non si

<sup>(22)</sup> H. MÜLLER e H. SACK, *Physikal. Zisch.*, **31**, 815 (1930).

<sup>(23)</sup> K. L. WOLF, *Ueber Kerrefekt und Molekülstruktur in Leipziger Vorträge* 1929, pag. 124. Ed. Hirzel, Lipsia (1929).

<sup>(24)</sup> O. RUFF e M. GIESE, *Ber. deut. chem. Ges.*, **63**, 288, 604, 684 (1930).

forma  $\text{GeO}_2$  bensì, come da  $\text{HGeCl}_2$ , idrato germanoso  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ , bruno ruggine. A  $100^\circ$  invece si ha  $\text{GeO}$  giallo citrino. Con ammoniaca non dà  $\text{GeO}(\text{NH}_3)_2$ .

Per confronto ricordiamo che  $\text{HSnCl}_3$  e  $\text{Ag}_2\text{O}$  reagiscono secondo l'equazione:



Il germanio è da molti ritenuto come un elemento molto affine al carbonio, ma la analogia è assai limitata; solo le combinazioni alogenate superiori ricordano quelle del carbonio, del silicio, dello stagno. Il germaniocloroformio  $\text{GeHCl}_3$ , è stabile in soluzione di  $\text{HCl}$ . 5n; la soluzione ha un forte potere riducente; per aggiunta di acqua si idrolizza separando un idrato germanoso. In ambiente leggermente acido l'idrogeno solforato precipita  $\text{GeS}$  rosso.

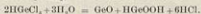
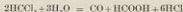
Il cloruro di germanio,  $\text{GeCl}_4$ , dà sali ben definiti cogli alcaloidi e coi cloruri di cesio e rubidio,  $\text{GeCl}_3\text{Rb}$  e  $\text{GeCl}_3\text{Cs}$ . Scaldando il sale di cesio in corrente di  $\text{HCl}$  secco si ottiene  $\text{GeCl}_3\text{H}$ .

Questi composti complessi di  $\text{GeCl}_2$  ricordano quelli che derivano da  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{PbCl}_2$ . Da esperienze di Young <sup>(25)</sup> risulta che la conducibilità elettrica di soluzioni di  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{HCl}$  indicherebbe la formazione di un acido  $\text{SnCl}_2\text{H}$ . Engel poi <sup>(26)</sup>, conducendo  $\text{HCl}$  secco sopra i cristalli  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ha osservato che questi vanno in deliquescenza, lasciando cristalli di  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e dando un liquido avente la composizione  $\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Questo liquido non è una soluzione, ma un acido complesso che fonde a  $-27^\circ$ . Dal cloruro stannoso derivano i sali doppi  $\text{KSnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{BaSnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Si ha anche  $\text{KSnBr}_2$ .

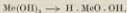
Analoghi rapporti si hanno per  $\text{PbCl}_2$  e  $\text{HCl}$ . Una soluzione di  $\text{PbCl}_2$  satura di  $\text{HCl}$  a  $0^\circ$  non precipita con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , cioè la concentrazione degli ioni  $\text{Pb}^{++}$  è diminuita tanto da non poter raggiungere il prodotto di solubilità di  $\text{PbSO}_4$ . I cloruri di piombo e di potassio formano parecchi sali doppi:  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ ;  $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ ;  $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ .

Si può dire che se  $\text{HGeCl}_2$  rassomiglia un poco a  $\text{HCCl}_3$ , i suoi sali coi cloruri alcalini rassomigliano molto di più ai sali doppi dei cloruri di stagno e di piombo bivalenti.

Viene ritenuto da taluni che  $\text{HCCl}_3$  e  $\text{HGeCl}_2$  si comportino rispetto all'acqua, in ambiente alcalino, allo stesso modo e cioè:



Venne anche ritenuto anche che  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  sarebbero dei pseudoacidi e che essi formerebbero sali indirettamente, cioè dopo aver subito una trasposizione molecolare:



Ma nessun sale corrispondente a  $\text{H} \cdot \text{MeO} \cdot \text{OH}$  fu mai isolato, né identificato in soluzione. L'argomento più forte per ammettere la sopraindicata trasposizione sarebbe la circostanza che  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$  e  $\text{Ge}$  funzionano anche da elementi tetravalenti, come si crede che il carbonio funzioni nell'acido formico. La detta trasformazione viene perciò esclusa per gli idrati di zinco e di berillio, sebbene che le loro soluzioni negli idrati alcalini si com-

<sup>(25)</sup> S. W. YOUNG, J. amer. chem. Soc. 23, 21 (1901).

<sup>(26)</sup> ENGEL, Ann. chimie et phys. [6], 17, 828 (1858).

portino qualitativamente come quelle degli idrati di germanio, stagno e piombo. Le equazioni:  $\text{CO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H} \cdot \text{COONa}$  e  $\text{GeO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HGeO} \cdot \text{ONa}$  indicano graficamente soltanto quello che viene asserito.

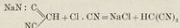
Gli idrati di germanio, stagno e piombo, come quelli di zinco, alluminio, rame ed altri metalli danno con gli idrati alcalini ed alcalini-terrosi dei sali non per sostituzione ma per addizione (27-29).

$[\text{Al}(\text{OH})_3]_2\text{Ba}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_2]_2\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_2]_2\text{Na}_2$	$[\text{Sn}(\text{OH})_2]_2\text{Na}$	$[\text{Pb}(\text{OH})_2]_2\text{Na}_2$
$[\text{Al}(\text{OH})_3]_2\text{Ba}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_2]_2\text{Ba} \cdot 1 \text{ a } 5\text{aq}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_2]_2\text{Sr} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_2]_2\text{Ba} \cdot 2\text{aq}$	$[\text{Pb}(\text{OH})_2]_2\text{Ba}$
	$[\text{Zn}(\text{OH})_2]_2\text{Ba}_2$	$[\text{Cu}(\text{OH})_2]_2\text{Ba}_2$	$[\text{Sn}(\text{OH})_2]_2\text{Sr} \cdot 2\text{aq}$	$[\text{PbJ}(\text{OH})_2]_2\text{Na}_2$
	$[\text{Zn}(\text{OH})_2]_2\text{Sr} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_2]_2\text{Sr}_2$	$[\text{Sn}(\text{OH})_2]_2\text{Ba}(\text{Sr})$	$[\text{PbJ}(\text{OH})_2]_2\text{Ba}$
	$[\text{Zn}(\text{OH})_2]_2\text{Sr}_2$	$[\text{Co}(\text{OH})_2]_2\text{Na}_2$		
		$[\text{Co}(\text{OH})_2]_2\text{Ba}$		

Sono sali analoghi a  $[\text{Pt}(\text{OH})_2]_2\text{K}_2$ ,  $[\text{Sn}(\text{OH})_2]_2\text{K}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{OH})_2]_2\text{X}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{OH})_2]_2\text{X}_2$

Non si può perciò parlare di composti del germanio, dello stagno, del piombo aventi una costituzione analoga a quella dei formiati.

Composti analoghi agli aloformi sono il *cianoformio* e il *nitroformio*; essi ricorrono più o meno gli aloformi, ma da essi si differenziano in quanto al residuo (HC) sono uniti tre gruppi atomici aventi carattere negativo e costituiti da più atomi, come CN, NO<sub>2</sub>, CHSO, R. Il cianoformio fu ottenuto da H. Schmidtman per azione del cloruro o bromuro di cianogeno sul nitrile malonico CH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, che, oltre ad un sale sodico, dà anche sali d'argento, sali che si considerano derivati da una forma tautomerica:



Dai sali d'argento del nitrile malonico cogli ioduri alcalici si ottengono i composti (CH<sub>3</sub>)C(CN)<sub>2</sub> e (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C(CN)<sub>2</sub> dai quali si hanno i corrispondenti acidi dialchilmalonici accanto ai quali si formano anche alchilsocianuri.

§ 8 - *Cianoformio*. — Il *cianoformio* è un acido forte, le sue soluzioni acquose sono assai stabili; esso si può titolare con alcali o fenoltaleina. Ciò è strano, come ha osservato Hantzsch (27), perchè CH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, come tale è neutro ed i sali che derivano dalla sua forma tautomerica sono notevolmente idrolizzati; d'altro canto il così detto alcoolato di cianoformio o immine-etero del cianoformio, (CN)<sub>2</sub>C  $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$  è un acido estremamente debole. Il cianoformio si combina con CH<sub>3</sub>OH e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH per dare tavolette bianche che cristallizzano inalterate dall'acqua e che possono forse essere tali

(27) E. T. ALLEN e H. F. BOGIE, Amer. chem. Journ., 24, 204 (1900).

(28) L. F. HEWLEY, Journ. chem. Soc., London, 25, 200 (1907).

(29) J. HENKOVSKY, Chem. News, 125, 198 (1922).

(30) R. SCHOLLEN e coll., Angew. Chem., 46, 509 (1933); Z. anorg. allg. Chem., 211, 161; 235, 355; 216, 138, 159, 176 (1933); 217, 214; 220, 209, 411 (1934).

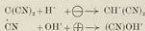
(31) A. HANTZSCH e G. OSWALD, Ber. deut. chem. Ges., 32, 641 (1889).



ossonici. Una soluzione acquosa di cianofornio sbattuta con etere, forma *tre strati*, ciò che indica la formazione di eterati. Così si comportano anche le soluzioni degli acidi complessi fosfomolibdico, borovolframico ed altri.

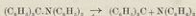
Il sodio-cianofornio non reagisce con  $JCH_3$ ; il sale di argento reagisce invece se viene riscaldato per dieci ore, in tubo chiuso ed a temperatura elevata, in etere con un lieve eccesso di ioduro metilico. Si formano cristalli gialli che fondono a  $93^{\circ}5$  e per cento riscaldamento sublimano dando aghi bianchi. Essi sono costituiti da tricianoetano  $CH_3 \cdot C(CN)_2$ , detto anche metil-cianofornio.

Il metil-cianofornio reagisce con l'acqua per dare acido cianico e  $CH_3 \cdot CH(CN)_2$ , il nitrile dell'acido isosuccinico. Per avere un'idea di come la reazione si compie, si faccia astrazione dal gruppo  $CH_3$ , perchè è solamente il gruppo  $C(CN)_2$  che si trasforma, in seguito ad una dismutazione ossido-riduttiva, e precisamente una parte di  $C(CN)_2$  si ossida e l'altra si riduce:



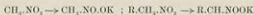
Si forma il dicianoetano, che dà acido isosuccinico  $\{ CH_3 \cdot CH(COOH)_2 \}$ ; mentre da  $C_6H_5 \cdot C(CN)_2$ , accanto all'ac. cianico si ottiene  $C_6H_5 \cdot CH(CN)_2$ , insolubile in acqua e l'acido  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$ .

Le reazioni citate hanno un notevole interesse; esse dimostrano che tanto il metilcianofornio che il benzilcianofornio sono costituiti da due unità indipendenti  $C(CN)_2$ , da un lato e  $CH_3$  o  $C_6H_5 \cdot CH_2$  dall'altro. Tali molecole labili sono analoghe a  $C(C_6H_5)_2$  e  $N(C_2H_5)_2$ , che si possono aggregare tra loro per dare un composto, che però nello silene bollente si dissocia parzialmente (H. Wieland).

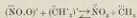


Nel caso del metilcianofornio reagisce solamente, la molecola labile  $C(CN)_2$ , che trovata dissociata dall'altro componente  $CH_3$ .

§ 9 - *Tetranitrometano e trinitrometano o nitroformio*. — Tra i nitro-derivati del metano sono quelli che presentano maggiore interesse:  $C(NO_2)_2 \cdot CH(NO_2)_2$ . Riguardo alla costituzione di questi composti in confronto con quella dei corrispondenti composti alogenati, non si può senz'altro sostituire agli alogeni il gruppo  $NO_2$ . Noi conosciamo due raggruppamenti costituiti da un atomo di azoto e da due atomi di ossigeno: il residuo dell'acido nitroso ( $\overline{N}O \cdot O'$ ) con azoto trivalente positivo ed il gruppo  $\overline{N}O$ , con azoto tetravalente. Si ha un'isomeria ben definita tra i derivati dei due gruppi, tra i nitrati alcalici ed i nitroderivati, tra  $NO \cdot OCH_3$  e  $CH_3 \cdot NO_2$ . È noto il comportamento dei due isomeri. I nitroalchili danno sali che derivano da una forma tautomera:



Nei nitrocomposti l'azoto non è più allo stato nitroso, tra l'ione nitroso ( $\overline{N}O \cdot O'$ ) e l'ione nitrico nel nitrato di metile si è compiuta una reazione ossidoriduttiva intramolecolare:



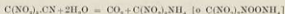
E' da ricordare che i nitriti di argento e di mercurio sono colorati in giallo e trattati con  $\text{CH}_3\text{I}$  danno una mescolanza di nitrito di metile e di nitrometano. mentre i nitriti alcalini danno quasi esclusivamente nitrito di metile.

Ora nel nitroformio e nel tetranitrometano, sono contenuti gruppi  $\text{NO}_2$  o  $(\text{NO}_2)'$ ? Il tetranitrometano potrebbe avere la formula  $(\text{C})(\text{NO}_2)_4$  con carbonio avalente o  $\text{C}(\text{NO}_2)'$ , ed eventualmente una formula intermedia; analogamente il nitroformio potrebbe essere  $(\text{C})(\text{NO}_2)_2\text{NOOH}$  o  $\text{C}(\text{NO}_2)'\text{:NOOH}$ , nelle quali l'idrogeno sarebbe sostituibile con R, Ag,  $\frac{1}{2}$  Hg, ecc.

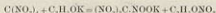
Ma potrebbe anche darsi che l'idrogeno del nitroformio si comportasse come l'idrogeno del cianofornio che manifesta nette proprietà acide.

Soltanto il comportamento del nitroformio può illuminarci sulla sua costituzione.

Il nitrite trinitroacetico forma con l'acqua anidride carbonica e il sale ammonico del nitroformio:



Dal sale ammonico con un acido si mette in libertà il nitroformio. Questo si forma anche dal tetranitrometano con potassa alcoolica o con ammoniaca, accanto a nitrato etilico:



In questa reazione si forma da due gruppi  $\text{NO}_2$ , con azoto tetravalente un residuo  $(\text{NO}_2)'$  ed uno  $(\text{NO}_2)''$ , il primo con azoto pentavalente e l'altro con azoto trivalente

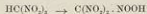


Se nel tetranitrometano i gruppi  $\text{NO}_2$  fossero residui nitrosi, non poteva avvenire la detta dismutazione, ma accanto a nitrato avrebbe dovuto formarsi iponitrito



$\text{HC}(\text{NO}_2)_2$  si forma anche conducendo acetilene in acido nitrico al 100% addizionato con un po' di Hg  $(\text{NO}_3)_2$ .

Il nitroformio cristallizza dall'etere incolore, si scioglie nell'acqua per dare una soluzione gialla, di un'acidità notevole; fonde a  $15^\circ$ . I sali alcalini sono gialli e disciolti in soluzione, il sale di mercurio dà soluzioni incolori in solventi non dissociati e soluzioni gialle in acqua. Tutto ciò parla in favore di un equilibrio tra le due forme:

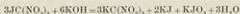


Il sale d'argento con iodio non dà l'esanitroetano  $(\text{NO}_2)_3\text{C.C}(\text{NO}_2)_2$ , ma *iodio-trinitrometano* e ioduro d'argento; analogamente il cloro ed il bromo agendo su  $\text{KC}(\text{NO}_2)_3$  danno cloro e bromo-trinitrometano. Secondo Macbeth e Pratt <sup>(25)</sup> se si conduce a  $30^\circ$  attraverso acido nitrico fumante, addizionato con 1% di  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , una corrente di acetilene ed aggiungendo poi alla soluzione nitrica acido cloridrico, si forma un olio co-

(25) A. K. MACBETH e D. D. PRATT, J. chem. Soc., London, 119, 354-58 (1921).

stituito da  $\text{ClC}(\text{NO}_2)_2$ . E' tanta la tendenza a formare questo composto, che si ottiene anche conducendo cloro in una soluzione nitrica di nitroformio.

L'iodio-trinitrometano è incolore e reagisce con KOH secondo l'equazione:



Anche i composti  $\text{ClC}(\text{NO}_2)_2$  e  $\text{BrC}(\text{NO}_2)_2$  si comportano rispetto agli alcali come il composto iodurato, danno cioè cloruro e clorato, risp. bromuro e bromato.

Questi composti alogenati del trinitrometano per dare cogli alcali alogenuro accanto all'alogenato nel rapporto di 2:1. bisogna che contengano l'alogeno allo stato elementare o nella forma positiva come è nell'acido ipoioidoso  $\text{J}'\text{OH}$ . Trattando la succinimide con ipoioidio si ottiene p. es. la iodiosuccinimide  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}_2\text{J}$  in cui l'iodio è residuo dell'acido ipoioidoso, nello stesso stato in cui il cloro si trova negli ipocloriti alcalici di Sandmeyer  $\text{Cl}'\text{-OC}_2\text{H}_5$ . Ma non si può comprendere come possa formarsi un derivato dell'acido ipoioidoso o ipocloroso nelle reazioni sopradicate, conducendo ad esempio cloro in una soluzione nitrica di nitroformio. E' più plausibile ammettere che l'alogeno si sia addizionato alla molecola labile  $\text{C}(\text{NO}_2)_3$  e che si formi un alogeno-trinitrometile.

Nelle reazioni accennate antecedentemente non si forma mai esanitroetano; questo non si forma nemmeno da  $[\text{C}(\text{NO}_2)_2]\text{J}$  e  $\text{Ag}[\text{C}(\text{NO}_2)_2]$ .

Bisogna ritenere che l'unione di due trinitrometili incontri difficoltà analoghe a quelle che si osservano nella formazione di alcuni esa-ariletani dai rispettivi triarilmetilli.

Il bromo-trinitrometano dà in soluzione alcoolica esposto alla luce solare trinitrometano e bromo. Interessante è il fatto che con la detta soluzione si può addizionare  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  e Br a doppi legami:

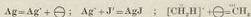


Il cosiddetto *trinitro-etano*  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$  non si forma per azione dell'ioduro di metile sul potassio-nitroformio, bensì per azione di ioduro metilico sull'argento-nitroformio, che è solubile in etere. La reazione si inizia già a temperatura ordinaria. La equazione data da Hantzsch e Rinckenberg:



non interpreta la reazione, ma tenuto presente quanto fu detto, si può trovare una spiegazione. Nel sistema primitivo si ha:  $\text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Ag}$  con argento elementare e gli ioni  $\text{J}'$  e metilico  $[\text{CH}_2 \cdot \text{H}]'$ .

Si possono compiere i processi seguenti:



Anche qui si nota una differenza nel comportamento del potassio-nitroformio e dell'argento-nitroformio di fronte all'ioduro metilico, che è la stessa di quella tra nitrito potassico e nitrito d'argento di fronte allo stesso iodioalchile.

Il trinitro-etano non è l'etere metilico del nitroformio ma l'aggregato di due radicali liberi  $\text{CH}_2$  e  $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ , il metile e il trinitrometile. (\*).

§ 10 - *Addizione di atomi elementari a molecole AX<sub>3</sub>*. — Si sono osservati molti casi di addizione di atomi metallici a molecole  $\text{AX}_3$ , tra i quali quelli di sodio metallico sono i più comuni; ora se tali addizioni di sodio metallico si osservano tanto spesso vuol dire che gli atomi addizionati stabilizzano la molecola che li addiziona. Così il sodio si addiziona al trifenilmetilene  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.Na}$ , ma anche al trifenilboro  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B.Na}$  ed al trimetilstagno  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn.Na}$ . A. Stock <sup>(21)</sup> ha ottenuto da  $\text{BH}_3.\text{BH}_3$ , con amalgama di sodio,  $\text{B}_2\text{H}_6\text{Na}_2$ . Il sodio si comporta come altre sostanze stabilizzanti; si hanno i seguenti casi:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B.NH}_2$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B.Py}$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B.N}(\text{CH}_3).\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ , che è forse  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B.N}(\text{CH}_3)_2.2\text{H}_2\text{O}$ , se si tien conto delle belle ricerche di H.H. Schlubach sugli ammonium <sup>(22)</sup>.

Ziegler dice che i metalli alcalini costituiscono un reattivo per identificare *estenze indebolite* nei composti organici, sembra però più appropriato di ritenere che l'addizione di metalli alcalini sia un modo per rendere più stabile la molecola, tanto più che l'atomo metallico è addizionato, non combinato. Al tempo stesso il metallo alcalino addizionato, rimane un punto sensibile della molecola, la qual cosa può spiegare la reattività di queste associazioni.

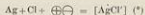
Come si possono addizionare metalli alcalini alle molecole  $\text{A}(\text{X}_3)_2$ , si addizionano, come s'è veduto, anche atomi di alogeno, che mantengono nella molecola d'associazione le loro proprietà di elemento. Agli esempi già citati, si può ancora aggiungere che il cloro-trifenilmetile con argento in sospensione benzénica ed in atmosfera di  $\text{CO}_2$  dà  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , risp.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  e cloruro d'argento (Gomberg e Cone) <sup>(23)</sup>. La reazione che si compie è:

(\*) Un composto di aggregazione di due molecole tetraedriche tra loro differenti, ma ancor più semplice del metilcianoformale e del metilnitroformio è  $\text{NH}_2.\text{BF}_2$ , che si poteva formare dall'unione di ammoniacca e di trifloruro di boro oppure essere una mescolanza di  $(\text{BF}_2)\text{NH}_2$  e di  $\text{BF}_2.\text{NH}_2$ , dovuta ad una ammoniolisi. Il composto fu studiato da Ch. A. Kraus e E. H. Brown [J. am. chem. Soc., 51, 2090 (1929)] e preparato per vie diverse, che condussero tutte al medesimo prodotto, che è risultato essere costituito secondo la prima formula, che corrisponde anche ai prodotti che si ottengono colle diverse etilammine. Conducendo ammoniacca gassosa a secco in una soluzione eterica di  $\text{BF}_3$  si separa  $\text{NH}_2.\text{BF}_2$ , che fonde a  $180^\circ$  e sublima al di sopra di tale temperatura, scomponendosi. In ammoniacca liquida avviene ammonolisi; con sodio si svolge idrogeno. In presenza di molta ammoniacca  $\text{NH}_2.\text{BF}_2$  si scioglie in  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; evaporando l'ammoniacca si separa di nuovo il composto  $\text{NH}_2.\text{BF}_2$ . La corrispondente combinazione di borotrifluoruro e trietilammina si ottiene trattando una soluzione eterica di  $\text{BF}_3$  con  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  alla temperatura dell'ammoniacca liquida. Il composto  $\text{BF}_2.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  è bianco, fonde a  $29,5$ , distilla a  $80^\circ$  e 3 mm di pressione; il suo P. M. in soluzione benzénica corrisponde alla formula data. L'analogà combinazione  $\text{BF}_2.\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  fonde a ca.  $160^\circ$  ed è poco stabile, mentre  $\text{BF}_2.\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$  fonde nettamente a  $89^\circ$ .

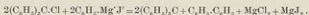
(21) A. Stock, Ber. deut. chem. Ges., 59, 2313 (1926).

(22) H. H. Schlubach, Ber. deut. chem. Ges., 55, 1689 (1922); 54, 2835, 2825 (1921); 56, 3889, 3892 (1923).

(23) M. Gomberg e L. H. Cone, Ibidem., 39, 3286 (1906).



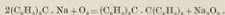
Dello stesso genere è la reazione seguente:



Ma che l'atomo di cloro in  $\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  sia veramente cloro attivo, atomico, risulta dal fatto che può essere facilmente eliminato con un reattivo chimico, per mezzo cioè del dietilfosfito di sodio. E' un'esperienza da lezione.

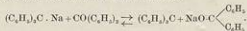
Secondo A. B. Conant (24) il cloro addizionato può essere allontanato anche per mezzo di cloruri riducenti, come  $\text{VCl}_2$  e  $\text{CrCl}_2$ . Nel trifenilmetil-iodio l'alogeno è così poco intensamente trattenuto dal trifenilmetile, che, a temperatura ambiente  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{I}$  è per un quinto decomposto (M. Gomberg) (25).

Molto interessante è il comportamento del trifenil-metil sodio. Agitando cautamente una sua soluzione con aria, la colorazione rosso-arancio sparisce e subentra la colorazione del trifenilmetile. Avviene la reazione seguente:



Ciò è il sodio contenuto nel sodio-trifenilmetile è *sodio elementare*, che agisce come il sodio metallico. In modo analogo si comporta il composto con il tetrametilammonio  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]$  (W. Schlenk e Coll). (26-27).

L'allontanamento del metallo alcalino può essere anche fatto per mezzo di un chetone aromatico, che si trasforma nel metallo-chetile:



Il trifenilmetil-sodio reagisce con  $\text{CO}_2$  per formare trifenil-acetato sodico. L'anidride carbonica viene ridotta a  $\text{COOH}$ , vale a dire il carbonio tetravalente positivo di  $\text{CO}_2$ , passa a carbonio trivalente positivo come è in  $\text{COOH}$  (ac. ossalico od ac. ossalico attivo), l'anidride carbonica ossida il sodio a ione sodico,  $\text{Na}'$ .



Una riduzione di  $\text{CO}_2$  analoga alla precedente può essere fatta anche per mezzo del cloruro di trifenil-magnesio.

(\*) Secondo W. E. RACHMANN e F. Y. WIREZOLE [J. amer. chem. Soc., 58, 1943 (1936)] si può ottenere il sodio-trifenilmetile dal cloro-trifenilmetile per azione del sodio metallico. Grammi 2 di sodio in polvere, con superficie fresca, sono sospesi in etere o etere e benzene, cui si aggiunge, molto lentamente, una soluzione di 5 g di  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{Cl}$ . La soluzione diventa subito gialla, il sodio si colora in rosso, per il sodio-trifenilmetile che lo ricopre. Bisogna aver cura che il sodio non si ricopra di  $\text{NaCl}$  ed è necessario agitare tutta la massa solida. Gli Autori hanno ottenuto in tal modo sodio-trifenilmetile, che per idrolisi diede 96% di trifenilmetano.

(24) A. B. CONANT, J. amer. chem. Soc., 45, 2466 (1923).

(25) M. GOMBERG, Ber. deut. chem. Ges., 35, 1826 (1902).

(26) W. SCHLENK e S. MARCUS, Ibidem., 47, 1696 (1914).

(27) W. SCHLENK e J. HOLZ, Ibidem., 39, 903 (1916).

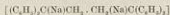
(28) W. SCHLENK e J. OCHS, Ibidem., 45, 612 (1916).

Si può ricordare infine il composto  $(C_6H_5)_2N.K$ , ottenuto da V. Merz e Weith <sup>(41)</sup> e studiato da C. Häusserman <sup>(42)</sup>. Esso si trasforma per azione di  $CO_2$  in una polvere bianca, stabile all'aria e che può essere riscaldata a  $100^\circ$  senza decomposizione. Essa è probabilmente il sale potassico dell'acido difenilcarbammico  $(C_6H_5)_2N.COOK$  perchè coll'acqua, cogli acidi o con gli alcali si decompone in difenilammina ed anidride carbonica.

II. - Sostanze organiche contenenti metalli e reazioni  
a cui questi partecipano.

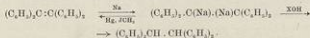
Tra le innumerevoli e molteplici combinazioni organiche, quelle contenenti metalli come elementi costitutivi presentano notevole interesse; esse sono spesso colorate e solubili, talvolta soltanto capaci di disperdersi colloidalmente in un solvente. In esse il metallo è, con tutta probabilità, contenuto allo stato elementare, e conserva le sue caratteristiche proprietà chimiche. Affini, ed anch'esse della massima importanza ed interesse, sono combinazioni di cosiddetti radicali liberi con composti inorganici a bassa valenza.

§ 11. - *Composti di idrocarburi con metalli alcalini (sodio)*. — Il difeniletilene asim.  $(C_6H_5)_2C:CH_2$  dà con sodio metallico un composto bisodico cui viene attribuita la formola:



perchè per mezzo dell'acqua o dell'alcool il metallo alcalino viene sostituito dall'idrogeno, con formazione di 1,1,4,4-tetrafenilbutano. Trattando però il composto sodico, che è di color rosso mattone, sospeso nell'etere con mercurio si ottiene nuovamente il difeniletilene asim. <sup>(43,44)</sup>.

Il tetrafenil etilene forma pure un composto bisodico, che sospeso in etere e sballato con mercurio ridà il tetrafeniletilene, mentre che con composti ossidrilici dà tetrafeniletano. Con ioduro di metile si riforma l'idrocarburo originario non saturo.



Di fronte all'ioduro di metile il bisodiotetrafenil-butano simmetrico si comporta in modo diverso dal bisodiotetrafenil-etano, perchè quello si lascia metilare per dare 1,1,4,4 tetrafenil-1,4-dimetilbutano <sup>(45)</sup>.

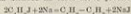
<sup>(41)</sup> V. MERZ e WEITH, *Ibidem.*, 6, 1315 (1873).

<sup>(42)</sup> C. HÄUSSERMANN, *J. prakt. Ch.* [2], 58, 347 (1886).

<sup>(43)</sup> W. SCHLENE e coll., *Ber. deut. chem. Ges.*, 37, 473 (1914).

<sup>(44)</sup> W. SCHLENE e E. BERGMANN, *Liebig's Ann.*, 463, 1 (1928).

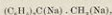
<sup>(45)</sup> Interessante è quanto D. L. TALMUD ha osservato e precisamente che la reazione di Wurtz



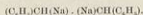
viene catalizzata dal benzofenone, dal tetrafeniletilene, da sostanze cioè capaci di addizionare sodio metallico più rapidamente di quanto esse lo cedano nella reazione successiva coll'ioduro alchilico, che ridurrebbero, senza alterare l'alchile. Il sodio unito ai catalizzatore per poter reagire in tal modo deve trovarsi allo stato metallico.

*Acta physico-chimica U.R.S.S.*, 8, 27 (1936).

Il difeniletilene asim. non forma il composto bisodico

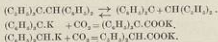


mentre il suo isomero simmetrico, lo stilbene, forma



I composti ora menzionati danno lo spunto ad alcune considerazioni. Sembra che per poter aggiungere un atomo di sodio, il carbonio, a cui si crede che il sodio vada ad aggregarsi, debba essere per lo meno unito ad un gruppo fenilico, che forse polarizza negativamente l'idrogeno vicino. Si può capire che il bisodiotetrafenilbutano possa essere metilato con ioduro di metile, mentre il bisodiotetrafenil-etano no; il primo può offrire ai due gruppi  $-\left[ \begin{smallmatrix} (C_6H_5)_2 \\ | \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right]$  uno spazio più ampio per le loro oscillazioni o rotazioni. Perché la molecola di 1,1-difeniletilene si dimerizzi aggiungendo sodio non è facile dire, mentre è la cosa più interessante. Questo composto di addizione, che può dare, a seconda del reattivo con cui viene climentato, un derivato butanico od il derivato etilenico primitivo, mostra il valore che hanno le linee o i punti che i chimici organici interpongono tra gli atomi di carbonio, per indicare collegamenti per valenze principali. Naturalmente il sodio asportabile col mercurio, è in tutti i casi su ricordati, allo stato elementare.

Il *pentafeniletano* in soluzione subisce, già a temperatura ordinaria, una dissociazione. Sbattendo, in atm. di  $N_2$ , la sua soluzione eterea con polvere di potassio, essa diventa giallo-rossa e si separa da essa a poco a poco una sostanza rosso-mattone. Trattando la soluzione ed il precipitato con  $CO_2$  si ottiene una mescolanza dei sali sodici degli acidi trifenilacetico e bifenilacetico  $(C_6H_5)_3C \cdot COOH$  e  $(C_6H_5)_2CH \cdot COOH$ . L'anidride carbonica viene ridotta dal potassio elementare, contenuto nel sopradetto composto rosso-mattone, come farebbe il potassio metallico,



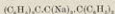
Analogamente, facendo agire sulla difenilammina il potassio metallico si forma, come fu già ricordato (<sup>44-45</sup>), il composto  $(C_6H_5)_2N \cdot K$ .

Ora il Wieland aveva sperimentalmente dimostrato che le tetra-arilidrazine si dissociano in diarilammine:

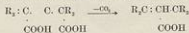


Si poteva supporre che da una tetra-arilidrazina col potassio o col sodio si formasse un composto corrispondente alla potassio-difenilammina. Infatti trattando la tetra-p-toluilidrazina con sodio in polvere si forma una polvere bianco-giallina, in minutissimi cristalli, che è costituita da sodio-p-bitollulazoto; essa è poco solubile in etere, benzolo o ligroina ed all'aria diventa verde e carbonizza. Con anidride carbonica forma il bitollulcarbammato sodico,  $(C_6H_4)_2N \cdot COONa \cdot 2H_2O$ , che cristallizza in scaglie madreperlacee, solubili in acqua. La soluzione acquosa, a poco a poco si decompone separando la di-p-tollullammina  $(CH_2 \cdot C_6H_4)_2NH_2$ .

Un composto bimetallico che ha messo un po' in imbarazzo i credenti nella quadrivalenza costante dell'atomo di carbonio, è il *bisodio-tetrafenil-allene*  $(C_6H_5)_2C:C:C(C_6H_5)_2$ , perchè tanto la formola  $(C_6H_5)_2C(Na).C.(Na)C(C_6H_5)_2$ , quanto l'altra

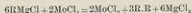


non sarebbero ortodossamente costituite. In ogni modo il disodio-tetra-fenilallene esiste e trattato con anidride carbonica, dà in definitiva l'acido 1,1,3,3-tetrafenil-propenoico:



W. Schlenk e E. Bergmann <sup>(45)</sup>.

§ 12 - *Composti organo-metallici e reattivo di Grignard.* — Furono eseguite innumerevoli sintesi e ricerche coll'aiuto di composti formati da gruppi alchilici od arilici con combinazioni minerali a bassa valenza, poco conosciute e considerate, o con metalli; non è quindi inopportuno intrattenerci un po' sulla natura di tali combinazioni tra le quali si trova il *reattivo di Grignard*. E' a tutti nota l'importanza che tale reattivo ha avuto nella sintesi organica, in questa prima metà del secolo attuale. P. Barbier (1899) aveva constatato che molte sintesi, che da tempo si facevano usando zinco-alchilici, venivano spesso facilitate dall'aggiunta di magnesio in polvere. E' merito di Grignard di aver sostituito al modo di operare di Barbier l'uso di un alogenuro di un composto organo-magnesiaco, solubile in etere. Però sulla costituzione dei composti di Grignard le idee dei chimici, che hanno usato con tanto successo il reattivo, non sembrano essere troppo chiare; si tratta di fissare la forma di combinazione del magnesio (valenza) e la natura del collegamento che con esso ha il residuo organico in modo da poter interpretare il meccanismo delle reazioni. Relativamente a tale questione può avere interesse ricordare quanto ha trovato I. Gasopoulos <sup>(46)</sup> riguardante l'azione di  $MoCl_5$  sui composti organo-magnesiaci. Si compie cioè la reazione seguente:



La reazione avviene vivacemente; l'aggiunta di  $MoCl_5$  alla soluzione eterica deve essere fatta a piccole porzioni e lentamente.  $MoCl_5$  viene ridotto e quindi qualche cosa d'altro deve essere ossidato. Nel membro destro dell'equazione vi sono certamente  $2 \times 2\oplus$  e  $6 \times 2\oplus$ , in totale 16 cariche positive. Nel membro sinistro vi sono di certo  $2 \times 5\oplus = 10$  cariche positive. Il magnesio in  $R.MgCl$  può essere monovalente o bivalente. Se fosse monovalente, R sarebbe solamente associato a  $MgCl$ , cioè non collegato a mezzo di una valenza polare. Se il magnesio fosse bivalente R dovrebbe essere legato al magnesio da una valenza polare negativa come l'alogeno,  $R'MgCl$ . Ora le due mole di  $MoCl_5$ , trasformandosi in  $MoCl_3$ , cedono 6 cariche positive che possono essere assunte o dai 6 atomi di magnesio monovalenti o possono neutralizzare le sei cariche negative dei gruppi R. In ogni modo nelle molecole  $R-R$ , che si formano, non potendo essere ambedue i gruppi R negativi, devono essere tra loro associati ed elettricamente neutri, non uniti cioè da valenze polari.

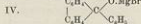
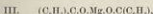
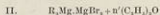
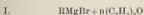
<sup>(45)</sup> W. SCHLENK e E. BERGMANN, *Ibidem.*, 663, 228 (1928).

<sup>(46)</sup> GASOPOULOS, *Praktika*, 7, 180 (1922)

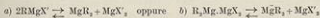


Abbiamo raccolto un primo indizio sulla forma di combinazione del magnesio, che risulterebbe monovalente, di modo che il residuo organico sarebbe associato al *sottocloruro di magnesio*  $(R)MgCl$ . Ma il comportamento della soluzione eterea che costituisce il reattivo di Grignard dà adito a tante considerazioni, poichè il suo comportamento appare talvolta in disaccordo colla interpretazione della reazione di Gaspulus sopra data.

In base al suo comportamento non si può dire se il composto contenuto nella soluzione sia da considerarsi secondo I o secondo II, perchè W. Schlenk e W. Schlenk jun. (47) hanno trovato che la soluzione di bromuro di fenilmagnesio forma col benzofenone il composto III, che non contiene alogeno, mentre col fluoreno dà il composto IV, che è alogenato:



Il diossano  $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ / \quad \backslash \\ O \\ \backslash \quad / \\ C_6H_5 \end{array}$  precipita dalla soluzione di Grignard non solo  $MgBr_2$ , sempre presente, ma anche i composti  $R \cdot MgCl$ ; nella soluzione rimane il composto magnesio-bialchilico o biarilico. Anche se si scioglie in etere il composto di Grignard cristallizzato (che si può ottenere raffreddando la soluzione eterea con  $CO_2$  solido ed acetone) e si tratta la soluzione con diossano, nel filtrato rimane  $MgR_2$ . Ciò indica che nella soluzione eterea si ha un equilibrio di dissociazione:



Siccome nel caso di  $C_6H_5 \cdot MgJ$  la posizione dell'equilibrio non dipende dalla concentrazione iniziale, così appare più probabile l'equazione a). La posizione dell'equilibrio dipenderebbe dalla natura del residuo R.

Per es.	in $C_6H_5 \cdot MgJ$	ed	in $C_6H_5 \cdot MgBr$	si avrebbe:
% Mg	43% come $C_6H_5 \cdot MgJ$		81% come $C_6H_5 \cdot MgBr$	
% Mg	28,5% come $Mg(C_6H_5)_2$		9,5% come $Mg(C_6H_5)_2$	

Tanto le soluzioni di Grignard esenti da alogeni, come quelle che li contengono reagiscono rispetto alla sostanza da ridurre allo stesso modo. La dismutazione dei composti  $R \cdot MgX$  è una reazione che si compie in un certo intervallo di tempo, che ad es. è più breve per  $C_6H_5 \cdot MgBr$  che non per  $C_6H_5 \cdot MgJ$ .

Fu osservato che da una soluzione, di cloruro di benzilmagnesio in etere, si separò spontaneamente *eterato di*  $MgCl_2$ .

Anche C. R. Noller (48) ha trovato che soluzioni di Di-isobutilmagnesio, esenti praticamente da alogeno riducono egualmente il benzofenone a benzidrollo come le soluzioni di  $C_6H_5 \cdot MgBr$ . La riduzione arriva a 64% del teorico. Aggiungendo diossano ad una soluzione 1,3 molare di  $C_6H_5 \cdot MgBr$ , precipita la parte che contiene l'alogeno, da

(47) W. SCHLENK e W. SCHLENK JUN., Ber. deut. chem. Ges., 62, 920 (1929).

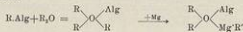
(48) C. R. NOLLER, J. amer. chem. Soc., 53, 625 (1931); 54, 2503, 4690 (1932).

cui risulta che il magnesio contenuto nella soluzione era per il 75% sotto forma di Diisobutilmagnesio  $(C_4H_9)_2Mg$ . Se colla detta soluzione si riduce il benzofenone, si separa il prodotto di riduzione come massa cristallina bianca, che con acqua, per ogni molecola di benzidrola, dà un equivalente di  $OH'$  ed uno d'alogeno. Nella riduzione del benzofenone con  $Mg(C_4H_9)_2$ , il prodotto di reazione rimane in soluzione, forse sotto forma di un composto  $[(C_4H_9)_2CH.O]Mg$ , e per aggiunta di  $MgBr_2$  anidro precipita un prodotto identico a quello che si ottiene usando  $C_4H_9MgBr$  e che ha la composizione  $[C_4H_9)_2CH.O]_2Mg.MgBr_2$ .

Noller è dell'opinione che nelle soluzioni dei composti di Grignard vi sia un equilibrio tra  $R_2Mg$  e  $MgX_2$  ed un loro composto e che non vi siano contenute molecole  $RMgX$ . La capacità riducente sarebbe da ascrivere al composto magnesio-dialchilico o diarilico.

Il rapporto tra  $OH'$  e  $Alg'$  che si ottiene decomponendo con acqua la soluzione eterica del prodotto primo della reazione di Grignard è sensibilmente eguale a 1:1, qualora la soluzione del reattivo sia preparata di fresco e non sia molto diluita. È risultato che il reattivo subisce all'aria un'autoossidazione tanto più sensibile se la soluzione è più diluita. [J. Meisenheimer e W. Schlichenmaier (<sup>19</sup>)]. In atmosfera di azoto non si osserva alcuna alterazione nel rapporto  $OH'$  e  $J'$ , all'aria si ha invece uno spostamento a favore di  $OH'$ . L'ione  $J'$  che manca viene separato come ioduro alchilico. Una soluzione fresca di ioduro di magnesio metile mostrò un rapporto  $O':J' = 0.97:1$ . Esposta all'aria, senza venire diluita, il rapporto risultò essere  $OH':J' = 1.14:1$ ; invece esposta all'aria dopo essere stata diluita fu trovato il rapporto  $OH':J' = 1.82:1$ . Anche per diluizioni forti il rapporto non supera 2:1, cioè per ogni tre molecole può formarsi al massimo una molecola di  $CH_3J$ . L'ioduro di fenilmagnesio si comporta in modo simile, solamente gli effetti sono minori.

Di notevole interesse sono vecchie osservazioni di W. Tschelinzew (<sup>20</sup>) dalle quali è risultato che la funzione dell'etere nei composti di Grignard può essere assunta da un'ammina terziaria. Se ad una mescolanza di due mole di ammina, di una mole di  $C_6H_5J$  e di 1 atomo di  $Mg$  si aggiunge un cristallino di iodio, si osserva un notevole innalzamento della temperatura e si ottiene una mescolanza omogenea densa, nella quale è presente un composto complesso in cui l'ioduro di magnesio-fenile è unito alla ammina terziaria, in modo analogo come nel composto con l'etere. Usando come sostanza da ridurre la benzaldeide, si formò etifenilcarbinolo (rend. 50—60%), mentre coll'acetofenone si ebbe metilidifenilcarbinolo (rend. 50—60%). Un aumento della quantità di ammina non ha alcuna influenza di natura chimica, determina soltanto una maggiore mobilità della miscela. Secondo Tschelinzew, in accordo con Blaise, nella soluzione di Grignard il composto magnesiacco sarebbe sotto forma di eterato  $R'Mg Alg'R_2O$ , in cui la molecola di etere è talvolta trattenuta tenacemente, e la funzione dell'etere sarebbe quella di rendere il collegamento tra il residuo organico ed il magnesio più labile.

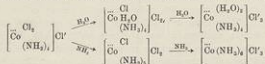


(<sup>19</sup>) J. MEISENHEIMER e W. SCHLICHENMAIER, Ber. deut. chem. Ges., 61, 709, 721, 2029 (1928).

(<sup>20</sup>) W. TSCHELINZEW, Ber. deut. chem. Ges., 37, 2082, 4534 (1904).

Tale funzione dell'etere può essere assunta anche dalle ammine terziarie, che da rebbro composti di tipo ammonico (R<sub>3</sub>N).R.MgAlg'. Con dimetilammina si ottengono ad es. composti cristallini. Da aldeide benzoica, ioduro d'etile, magnesio ed alcune gocce di dimetilammina Tschelinzew ottenne 82% della quantità teorica di etilfenil-carbinolo  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} \text{CH(OH)}$ , mentre con iodobenzene ottenne il 63% del teorico di benzidrollo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH(OH).

L'etere e le ammine terziarie determinerebbero qualche cosa di analogo alla trasformazione di un sale di *praseocobalto* in un sale di tetrammin-rosso-cobalto o in un sale di luteo-cobalto, consistente nella ionizzazione di criptoni (11):

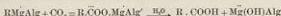


L'aggregazione di basi terziarie agli alogenuri alchilici ed arilici sviluppa, da misure di Tschelinzew (12), notevoli quantità di calore; il composto d'addizione che si forma potrebbe forse corrispondere a J.NR<sub>3</sub>.MgR'. Nella tabella seguente sono riportati i calori di reazione misurati per diverse basi terziarie e l'ioduro di propilmagnesio, e per confronto sono riportati i corrispondenti valori per le reazioni tra diversi eteri e lo stesso ioduro.

Composti amminici		Composti eterei	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N . . . . .	cal. 11,70	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . O . C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	cal. 6,63
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N . . . . .	cal. 19,32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . O . C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	cal. 6,15
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N . . . . .	cal. 9,00	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . O . C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	cal. 5,91
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	cal. 3,81	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . O . CH <sub>3</sub> . . . . .	ca. cal. 0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	cal. 0,78	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . O . C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	ca. cal. 0

Un certo parallelismo tra le due serie di numeri è evidente.

Tra i fatti chimici di speciale importanza che parlano a favore della formula R.MgAlg' è la riduzione dell'anidride carbonica che avviene secondo l'equazione:



Il carbonio tetravalente positivo di CO<sub>2</sub> viene ridotto a trivalente positivo, come è in H<sub>2</sub>COOH ed in (COOH)<sub>2</sub>, mentre il magnesio viene ossidato da Mg' a Mg''. La reazione ricorda la formazione dell'acido trifenilacetico dal sodio-trifenile e CO<sub>2</sub>



La reazione è talvolta disturbata da una limitata solubilità di CO<sub>2</sub> gassoso nel liquido di reazione, di modo che l'acido carbossilico si forma lentamente e può essere collateralmente ridotto a chetone. F. Bodroux per ovviare a tale inconveniente consiglia

(11) A. WEINER e A. MIOIATI, Gazz. Chim. Ital., XXIII, 2° P., 149 (1893).

(12) W. TSCHELINZEW, Ber. deut. chem. Ges., 40, 1487 (1907).

di abbassare la temperatura o meglio di aggiungere, a piccole porzioni, neve di CO<sub>2</sub> al liquido di Grignard.

Da quanto fu esposto la soluzione eterica del reattivo di Grignard appare un sistema tutt'altro che ben definito; esso non solo dipende dalla natura dei costituenti, ma anche da vari fattori difficilmente apprezzabili, come la concentrazione, la temperatura, l'azione dell'ossigeno e quindi dall'età della soluzione. Anche l'etere che viene usato come solvente nello studio delle proprietà dei composti di Grignard, può contribuire ad alterare la soluzione, date le impurezze che l'etere ordinario contiene e data la sua ossidabilità da parte dell'ossigeno atmosferico<sup>(14-16-17)</sup>.

Ciò ha speciale importanza per giudicare il valore e l'attendibilità degli studi sulla conducibilità elettrica, sull'elettrolisi, sulla tensione di decomposizione. fatti da numerosi sperimentatori. Il problema della valenza del magnesio non fu mai posto da alcuno; il magnesio fu sempre considerato come bivalente positivo e ciò che ad esso è unito, sia alogeno o residuo organico, fu sempre ritenuto un anione. Non è possibile ammettere che gli alchili od arili siano uniti al magnesio con valenze faradiche; fu già più volte messa in rilievo tale circostanza e si avrà ancora occasione di farlo.

Ma ricordiamo alcuni esempi.

1) Evans e H. Lee<sup>(14)</sup> hanno determinato la conducibilità delle soluzioni eteriche dei bromuri di Etil-, n-Butil-, Benzil-, Fenilmagnesio e di MgBr<sub>2</sub>, tra +20 e -10°. Le conducibilità dei detti composti diminuiscono secondo la sequenza data. Ad eccezione di C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr, che sembra sia dimero, le conducibilità aumentano col diminuire della temperatura e le conducibilità equivalenti aumentano per diluizione (per soluzioni tra 2 e 0,5 molar). Questa contraddizione colla classica legge della diluizione viene da Evans posta in rilievo.

2) Un altro esempio, Gaddum e French<sup>(15)</sup> hanno studiato l'elettrolisi del bromuro di fenil-magnesio e del cloruro di benzil-magnesio. Le ricerche col bromuro di fenilmagnesio diedero risultati non troppo chiari. La quantità di magnesio separata fu molto più piccola di quella calcolata in base al coulombometro. In una prova avvenne all'anodo la separazione di un olio, che fu identificato essere MgBr<sub>2</sub> · 2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O e da ciò venne dedotto che MgBr<sub>2</sub> si doveva formare all'anodo per ossidazione. Il luogo di formazione dell'idrocarburo non è risultato evidente; interessante è il fatto che l'elettrolisi era accompagnata da una forte luminescenza, ciò che indicava il compiersi di un'ossidazione, ma anche, bisogna aggiungere, che il sistema non era omogeneo<sup>(\*)</sup>.

Gudden e French trovarono che nell'elettrolisi del cloruro di magnesiofenilico, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>MgCl, si formarono in quantità equimolecolari, *dibencilite* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> e Mg.

(14) M. BERTHELOT, Bull. Soc. chim., Paris, 36, 72 (1881).

(15) J. W. BUEHL, Ber. deut. chem. Ges., 38, 2066-2068 (1905).

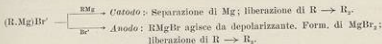
(16) TH. POLSKÉ e K. TRÜMMEL, Ber. deut. chem. Ges., 22, 2863 (1889).

(17) W. V. EVANS e F. H. LEE, J. amer. chem. Soc., 55, 1474 (1933).

(18) L. W. GARDNER e H. E. FRENCH, J. amer. chem. Soc., 35, 1295 (1913).

(\*) Fenomeni di galvano-luminescenza o di effetto Foto-Volta con soluzioni di Grignard furono osservati e studiati da R. J. Dufford tra gli anni 1929 e 1933.

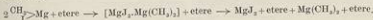
Lo schema di elettrolisi dato da Gudden e French, in cui figurano ioni di magnesio bivalenti positivi, ioni fenilici o benzilici monovalenti positivi o negativi, ioni alogenici, può essere sostituito da uno schema più semplice.



3) Anche Kondryew e Manojew <sup>(18)</sup>, in ricerche assai accurate, trovarono che la conducibilità equivalente del bromuro di etilmagnesio aumenta col diminuire della concentrazione o coll'aumentare della diluizione; la variazione è risultata proporzionale alla radice quadrata della diluizione.

n/1000	v	$\lambda_{25}$	$\lambda_{25}$	$\lambda_{25}$	$\lambda_{25}/\sqrt{v}$	$\lambda_{25}/\sqrt{v}$	$\lambda_{25}/\sqrt{v}$
0,0023	0,434	0,9776	0,081	0,990	0,12	0,19	0,23
0,0014	0,700	0,121	0,119	0,108	0,14	0,14	0,13
0,00071	1,41	0,167	0,179	0,126	0,14	0,15	0,14

Kondryew e Ssusi <sup>(19)</sup> hanno eseguito ulteriori ricerche sulla conducibilità dello ioduro di etilmagnesio a diverse temperature e concentrazioni. Per ogni singola diluizione fu determinata la quantità totale di magnesio (come pirofosfato) e quella unita al complesso organico magnesiacio per titolazione di OH' e J' che si formavano nella demolizione acida. Le curve, che per ogni concentrazione danno la variazione della conducibilità equivalente colla temperatura, hanno tutte un andamento simile: aumento rapido fino ad un massimo poi una forte diminuzione. I massimi osservati per le diverse temperature corrispondono a concentrazioni diverse. Il volume  $\varphi$  (numero di cm<sup>3</sup> in cui è disciolto 1 equivalente-grammo corrispondente alla conducibilità equivalente ( $\lambda$ ) massima a 20°, è uguale a 340, mentre per il massimo a 0°, è uguale a 370. Il massimo corrisponderebbe alla quantità massima del complesso organico-magnesiacio che secondo Meisenheimer e Schichenmaier (loc. cit.) si formerebbe da C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ'. I detti sperimentatori con determinazioni ebullioscopiche in soluzione eterea trovarono che CH<sub>3</sub>MgJ, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr e MgJ<sub>2</sub> a bassa concentrazione sono preponderatamente monomolecolari, ma che aumentando la concentrazione la grandezza molecolare aumenta, più fortemente per C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr che per CH<sub>3</sub>MgJ. E' noto che i sali inorganici in solventi organici tendono ad associarsi e l'etere, tra gli altri, si è dimostrato un agente fortemente associante. L'associazione non esclude una dissociazione elettrolitica.

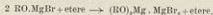


I predetti sperimentatori per azione di aria umida sul bromuro di etilmagnesio ottennero un composto ben cristallizzato corrispondente alla formola HO.MgBr.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O. Più facili ad ottenere sono i corrispondenti alcoolati RO.MgBr.xO(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, composti

<sup>(18)</sup> N. W. KONDREYEW e D. F. MANOJEW, Ber. deut. chem. Ges., 58, 450-467 (1925).

<sup>(19)</sup> N. W. KONDREYEW e A. SSUSI, Ber. deut. chem. Ges., 62, 1856-1861 (1929).

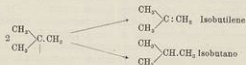
unitari ben definiti chimicamente; essi sono facilmente solubili in etere freddo, ma facendo bollire le soluzioni eterree s'intorbidano e si separa un precipitato bianco. Così non poterono essere eseguite determinazioni ebullioscopiche di peso molecolare. E' possibile che anche nel caso di questi composti, avvenga una trasformazione analoga a quella che si crede si compia coi composti di Grignard.



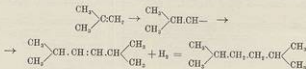
Si può ritenere che la forma  $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Alg}$  si dissoci normalmente nell'etere in  $(\text{R}) \cdot \text{Mg}$  e  $\text{Alg}'$ , e che venga alterata da un aumento della temperatura e per diluizione. La decomposizione in  $\text{Mg}(\text{R}_2)$  e  $\text{MgAlg}_2$  darebbe un composto che non conduce,  $\text{Mg}(\text{R}_2)$ , che è un'associazione di magnesio atomico con due alchili, e  $\text{MgAlg}_2$ , che in etere ha una conducibilità assai bassa. Si avrebbe cioè una diminuzione della sostanza conduttrice. Ciò si osserva anche per altri composti metallo-organici. E' probabile che le misure di conducibilità elettrica dei composti di Grignard nell'etere siano maggiormente disturbate che non le elettrolisi che si possono fare con tensioni e densità di corrente più elevate. Sembra anche che la grandezza del residuo alchilico abbia una notevole influenza sulla stabilità. Ciò risulterebbe da elettrolisi eseguite da Evans e Coll'ri (46). L'elettrolisi del bromuro di *n*-butilmagnesio ha dato un gas che conteneva 40% di butilene,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , e 53% di idrocarburi saturi. In un intervallo di elettrolisi, che corrispondeva al 65% della quantità di corrente consumata, venne ottenuta una quantità di etano corrispondente a 85% del residuo butilico liberatosi. Con bromuro di *isobutilmagnesio* non si ebbe alcun sviluppo di gas.

si è formato *Disobutile*  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{—CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  in una quantità corrispondente al 96% del residuo *isobutilico* liberatosi.

Anche col bromuro di *sec. butilmagnesio* non si osservò nessun svolgimento di gas; si forma solo *3-4 dimetilcano*  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{—CH} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . Nell'elettrolisi del *terz. butilmagnesio* furono ottenuti *isobutilene* e *isobutano*, inoltre *tetrametilbutano*.



Per la formazione di tetrametilbutano è necessario un apporto di idrogeno.



(46) W. V. EVANS, D. BRATHWAITE e ED. FIELD, *J. Amer. Soc.*, 62, 534-536 (1940).

L'idrogeno può essere dato dal solvente; ad es. nell'elettrolisi del bromuro di propilmagnesio in etere etilico tra i gas, accanto a propilene e propano, fu trovato etilene,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  e nel liquido alcool etilico, propilico ed amilico secondario.

Elettrolizzando il bromuro di *n*-estilmagnesio, 82,5% dell'esle formatosi diede *dodecano* normale  $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$ ,  $CH_3CH_2(CCH_3)_2CH_3$ .

Gli esempi riportati dimostrano che le elettrolisi di composti di Grignard possono dare risultati molto soddisfacenti. Il magnesio si separa cristallino più o meno scuro; le elettrolisi furono ordinariamente fatte tra elettrodi di platino usando densità di corrente tra 0,4 e 2 Amp. per  $dm^2$  e tensioni da 110 a 600 Volt.

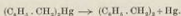
Per quel che riguarda l'intervento di prodotti di demolizione del solvente, esperienze dello stesso Evans (\*) hanno dato che elettrolizzando il bromuro di fenilmagnesio in etere etilico furono ottenute le sostanze seguenti: *Benzene*, *Difenile*, *p-Terfenile* ( $C_6H_5C_6H_4C_6H_5$ ), *Stirola* ( $C_6H_5CH=CH_2$ ), *Alcool etilico* ed all'anodo un idrocarburo polimero, insolubile, infusibile. Il residuo  $CH=CH_2$  dello stirola proviene dall'alcool vinilico, isomero dell'aldeide acetica. Anche i bromuri di *p*-tolil- e di *p*-clorofenil-magnesio danno solamente *p*-metilstirola e *p*-clorostirola  $CH_3C_6H_4CH=CH_2$ ,  $ClC_6H_4CH=CH_2$ .

Per finire quanto fu detto sui composti di Grignard ricordiamo che elettrolizzando una soluzione di ioduro di metilmagnesio in piridina, tra elettrodi di platino, all'anodo si separa iodio ed al catodo un precipitato bruno solubile in acqua e che contiene magnesio. Interessante sarebbe vedere il comportamento di  $(CH_3)_3N \cdot RMgX$  in soluzione di trimetil- o di trietilammina.

E' da ricordare che nell'elettrolisi delle soluzioni metilalcoliche di  $(C_2H_5)_2SnCl$  si ottiene al catodo il composto  $(C_2H_5)_4Sn \cdot Sn(C_2H_5)_2$  (\*\*). Tranne la diversa capacità coordinativa dello stagno in confronto al magnesio, il cloruro di trifenilstagno è della stessa natura del cloruro di fenilmagnesio; in ambedue i composti stagno e magnesio sono monovalenti positivi.

§ 13. - *Composti di elementi inorganici e radicali organici.* — Vogliamo considerare alcuni esempi tra i più tipici.

a) la decomposizione pirogenica di  $(C_2H_5 \cdot CH_2)_2Hg$  avviene spontaneamente, ma molto lenta, alla temperatura di 300° circa.



Essa può essere però agevolata dalla presenza di idrogeno o di metalli, senza che la reazione perda il suo carattere monomolecolare. (G. D. Rasunajew e M. M. Koton). Analoga è la decomposizione di  $Hg(C_2H_5)_2$ . Nei composti del tipo  $R_nHg$  i due gruppi R sono equivalenti ed essi possono essere collegati al mercurio per valenze polari dello stesso segno o semplicemente aggregati all'atomo metallico. La loro decomposizione catalitica viene però provocata anche da metalli più negativi del mercurio, quindi non si può trattare di spostamenti di carattere elettrochimico. I due gruppi R si aggregano tra di loro o reagiscono eventualmente con H. Tutto ciò induce a ritenere che l'atomo di mercurio non sia unito a due gruppi R per mezzo di valenze polari.

(\*) W. V. EVANS, R. PEARSON e D. BRATHWAITE, J. CHEM. PHYS. Soc., 63, 2574 (1941).

(\*\*) L. RACCONI, Atti Ist. Veneto Sc., 56, II, 183-192 (1957).

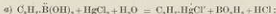
b) I composti  $Ar_2BOH$  e  $Ar.B(OH)_2$ , con l'anidride  $Ar_2BO$ , sono denominati impropriamente acidi *ariborici*, mentre in essi lo stato d'ossidazione del boro non corrisponde a  $B_2O_3$ , ma a  $B_2O$  e a  $BO$ ; in essi cioè il boro non è trivalente positivo, ma monovalente, risp. bivalente positivo come risulta dal loro comportamento oltre che dal loro modo di formazione. Secondo Khotlinsky e Melamed<sup>(53)</sup> facendo agire un composto  $R.MgCl$  sopra un borato trialcilico ed es.  $B(OCH_2)_3$ , sciolto in etere assoluto, un gruppo  $(OCH_2)_3$  viene sostituito da  $R$ .



e per azione dell'acqua si ha:  $R.B(OH)_2, Mg(OH)Cl$  e  $CH_3OH$ .

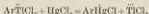
La reazione che avviene è la riduzione del boro trivalente a boro bivalente e l'ossidazione del magnesio monovalente a magnesio bivalente. Che le cose siano così risulta da quest'altre reazioni.

L'acido n-propil-*ipoborico*  $(C_3H_7)B(OH)_2$  non è intaccato né dall'acqua, né da  $TiCl_4$  e  $H_2O$ ; invece con cloruro mercurico ed acqua si ha, a freddo, una reazione molto lenta, che a  $100^\circ$  diventa più rapida.



La reazione b) si compie rapidamente solo a  $140-150^\circ$ . Il cloruro mercurico viene ridotto a calomelano mentre  $B(OH)_2$  viene ossidato a  $BO_2H_2$ .

L'ossido-riduzione ora ricordata è analoga a quella che segue:



(F. Challenger e O. V. Richard<sup>(54)</sup>).

c) Interessanti sono le cosiddette *reazioni di ridistribuzione* studiate da G. Calla-gaert<sup>(55)</sup>, nelle quali avviene, a caso, uno scambio molecolare di radicali organici (alchili); cioè tutti i radicali e gli atomi di una data specie presenti in una molecola e che sono uniti ad uno o più gruppi od atomi centrali di specie diversa, possono essere scambiati fra i gruppi centrali presenti. Tali scambi possono avvenire in fase liquida o gassosa, in presenza di un catalizzatore, (ad es.  $AlCl_3$ ), ed a temperatura relativa-mente bassa.

Da una mescolanza di  $Pb(CH_3)_4$  e di  $Pb(C_2H_5)_4$ , si formano tutte le combinazioni possibili contenenti piombo e 4 alchili. Dopo un certo tempo la composizione della mescolanza è costante e può essere calcolata in base alla suddivisione casuale dei radicali e degli atomi secondo la legge delle probabilità. In questi casi non si può parlare di reazioni chimiche, né di collegamenti. Questi scambi possono avvenire anche quando tra un atomo ed un gruppo accentratore può avvenire una reazione chimica, come nel caso ricordato da P. R. Austin<sup>(56)</sup>. Scaldando  $(C_2H_5)_3Pb$  e  $(C_2H_5)_4PbCl$  in alcole bu-

<sup>(53)</sup> E. KHOTLINSKY e M. MELAMED, Ber. deut. chem. Ges., 42, 3090 (1909).

<sup>(54)</sup> F. CHALLENGER e O. V. RICHARD, J. chem. Soc., London, 1911, 465.

<sup>(55)</sup> G. CALLAGART e coll., J. Amer. chem. Soc., 61-62-63-64 (1939-1942).

<sup>(56)</sup> P. R. AUSTIN, J. Amer. chem. Soc., 54, 2287 (1932).



tileco si ottiene 86% di  $(C_2H_5)_2PbCl$ . Analogamente da  $(C_2H_5)_2Pb$  e  $(C_2H_5)_2PbCl_2$  in benzene si ha 39% di  $(C_2H_5)_2PbCl$ . Nei due casi avviene la reazione:



Dagli esempi ricordati risulta tra l'altro che molte forme di combinazione per se stesse tanto instabili da sfuggire talvolta alla loro identificazione, come  $MgCl$ ,  $PbCl$ ,  $TiCl_2$ ,  $B(OH)_2$ ,  $BOH$ , possono essere stabilizzate per aggregazione con gruppi arilici od alchilici.

§ 14 - *Composti con sodio attivo*. - A) *Sodio alchili*. — H. H. Schlubach (\*) ha studiato l'azione dell'ossido di carbonio sui sodio-alchili. Se in un apparecchio opportuno, al quale possa arrivare continuamente ossido di carbonio, si sbatte un mercurio-alchile con sodio metallico, si osserva un rapido assorbimento di CO da parte del sodio-alchile, che dapprima si forma. L'andamento della reazione si può seguire quantitativamente. Nella reazione col  $Na.C_2H_5$ , *sodio-etile*, furono identificati accanto al *diethyl-chetone*, il *trietilcarbinolo* e l'*acido propionico*; si forma anche una notevole quantità di prodotti a punto di ebollizione elevato, di natura neutra ed acida. Col sodio-fenile le reazioni avvengono più nettamente, si formano il *benzofenone* (30%), il *trifenilcarbinolo* (25%), e l'*acido benzoico* (16%), accanto ad olii che bollono a temperatura elevata (15%). Per farsi un'idea della formazione di dette sostanze bisogna anzitutto considerare che le sostanze e gli olii a punto di ebollizione elevato, costituiscono i residui di quei gruppi e molecole che hanno fornito gli atomi di idrogeno necessari alla formazione degli altri prodotti ben definiti. Per la formazione di questi ultimi sono necessari, oltre ai residui alchilici od arilici (nei casi sopradetti  $C_2H_5$  e  $C_6H_5$ ) ed a CO, anche i gruppi COH e COOH. E' evidente che nello evolversi della reazione i gruppi alchilici saranno maggiormente soggetti dei gruppi arilici, all'azione demolitrice del sodio, cosa che deve influenzare notevolmente le rese.

Ciò che viene indicato con sodio-etile (alchile) e con sodio-fenile (arile) anche se esiste come entità molecolare, non è che un'associazione di sodio elementare (metallico) con un residuo idrocarburato, del tipo del metile. Per formare la molecola COH (emigliosale) che si ha nel trietil- e trifenilcarbinolo bisogna che avvenga la riduzione di CO in COH. Ora i metalli alcalini riducono, come è noto; l'ossido di carbonio, per formare COMe, in cui il carbonio è monovalente positivo. COCs con ac. solforico dà gliosale, il dimero di COH. Nel composto CONa il sodio è allo stato di ione sodico. Vi è quindi la possibilità che si possa anche formare idrato sodico che con CO può dare  $Na.CO.O.CO.Na$ , il sale dell'acido piroformico, che per dismutazione si scinde in COH e COOH. Si hanno così tutti i gruppi necessari a formare per aggregazione le molecole:  $R.CO.R$ ,  $R_2.COH$ ,  $R.CO.OH$ .

B) *Condensazioni per mezzo del sodio*. — Le condensazioni che si compiono a mezzo del reattivo di Grignard, sono determinate dal passaggio delle molecole labili  $MgX'$  a  $HO.MgX'$  o  $MgX_2$ , cioè dall'ossidazione del magnesio monovalente a magnesio bivalente. L'ossidante è il composto organico che viene perciò ridotto. ( $MgX'$ ) subisce

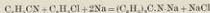
(\*) H. H. SCHLUBACH, Ber. deut. chem. Ges., 52, 1919 (1919).

la stessa modificazione del sodio o del potassio quando da metallo passano allo stato di ione sodico o potassico  $\text{Na} \rightarrow \text{Na}, \text{Na}(\text{OH}), \text{NaCl}$ .

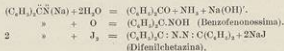
A. A. Morton in una lunga serie di note apparse nel *Giornale della Soc. amer. di Chimica* durante più di un decennio, ha mostrato per l'appunto che per mezzo del sodio si possono eseguire condensazioni del tipo di quelle di Grignard.

Per esempio colla collaborazione di J. R. Stevens (\*\*\*) ha trovato che il clorobenzene reagisce col benzoato etilico assai difficilmente usando magnesio, mentre le due sostanze, sciolte in etere danno con sodio quasi quantitativamente *trifenilcarbinolo*. Da una mola di benzoato etilico, 2 mole di  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  e 4 atomi-g di sodio in all. in etere o in altro solvente, lasciati a sè parecchi giorni, dopo trattamento con acqua, distillando in corrente di vapore, si ottiene il *trifenilcarbinolo* greggio. In etere il rendimento arriva a 98%, in benzene 84%, in gasolina 67%. Il bromo- ed l'iodobenzene si comportano analogamente.

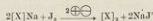
Se in atmosfera di azoto si fa gocciolare una mola di benzonitrile in una soluzione eterea di 1 mola di  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , in presenza di 2 atomi-g di sodio, alla temperatura d'ebollizione, la soluzione si colora intensamente in rosso. Norton e Stevens danno questa equazione:



Essi ammettono la formazione di un sale sodico della benzenonilamide. La soluzione rossa indica però che non si tratta di un vero e proprio sale sodico, ma di un prodotto di aggregazione di sodio elementare, come ne furono ricordati già molti. Il residuo cui il sodio sarebbe aggregato, potrebbe essere un derivato dell'amide  $\text{H}_2\ddot{\text{N}}$ , cioè  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C.N}$  stabilizzato con un atomo di sodio. Ciò s'accorderebbe con le reazioni seguenti che si osservano trattando la soluzione, con  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}$  e  $\text{J}_2$ .



Ossidando, l'ossigeno elementare passa a  $\ddot{\text{O}}$  e quindi vi sono disponibili due cariche positive, in modo da poter formare  $\text{N}^+\ddot{\text{O}}\text{H}$ . L'azione di  $\text{J}_2$  conduce alla formazione di  $2\text{NaJ}$ .



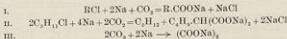
Se sui derivati arilalogenici sciolti in benzene e in presenza di sodio metallico si fa agire l'anidride carbonica a pressione più elevata dell'ordinaria (2 Kg per  $\text{cm}^2$ ) si formano gli acidi arilici corrispondenti; ad es. 0,51 Mole-g. di  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , 0,22 Atomi-g. Na in 50  $\text{cm}^3$  di benzene sottoposti all'azione di  $\text{CO}_2$  sotto pressione si forma *ac. benzoico* con un rendimento di 45%.

Nella formazione di acidi carbossilici da alogenuri alchilici, anidride carbonica e sodio venne osservata una complicazione. Norton con Le Fèvre e Hechenbleikner (\*\*)

(\*\*) A. A. MORTON e J. R. STEVENS, *J. amer. chem. Soc.*, 53, 2214, 2769, 4628 (1931).

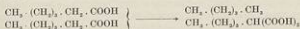
(\*) A. A. MORTON, W. J. LA FÈVRE e H. HECHENBLEIKNER, *J. amer. chem. Soc.*, 55, 754 (1933).

hanno osservato che nella reazione con *cloruro di amile norm.*, accanto all'*acido capronico*  $C_6H_{11}COOH$ , si trovavano quantità notevoli di *acido butilmalonico* e che si formava anche pentano normale. Ciò non dipendeva dalla presenza nel cloruro d'amile di un dicloroderivato, perchè la quantità di ac. butilmalonico superava quella che poteva formarsi da un'impurezza, poichè ordinariamente il rendimento in acido bibasico superava quello dell'acido capronico. Bisogna perciò ritenere che il monogluogeno dia come prodotto principale della reazione con sodio e  $CO_2$  un acido dicarbossilico. La sintesi dell'acido butilmalonico avviene in soluzione esotermicamente, in modo assai facile. La pressione, il solvente, la quantità di sodio e di cloruro d'amile influenzano la quantità dei diversi prodotti che si formano. A pressioni fino a 100 libbre prevale la formazione dell'acido monobasico, da 200 a 400 libbre quella dell'acido bibasico alchilmalonico, al di sopra si osserva riduzione dell'anidride carbonica ad acido ossalico.



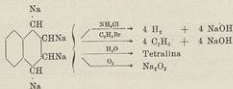
Se come solvente si usa benzene, diluito con ligroina, nella reazione tra cloruro d'amile e sodio, si forma invece di acido capronico, acido benzoico, cioè in seguito alla formazione di sodiofenile, per azione del sodio sul benzene.

E' da osservarsi che la formazione di pentano norm. e di acido butilmalonico sembra un indizio di una dismutazione:



Certamente gli idrogeni del gruppo  $\text{CH}_2$  vicino al carbossile, devono essere più mobili degli altri, devono sentire cioè l'azione polarizzante del gruppo ossidato vicino.

Interessante è l'addizione di sodio che avviene da parte della naftalina in soluzione di ammoniaca liquida. Il composto che si forma contiene ben quattro atomi di sodio. Che si tratti di sodio atomico, elementare, risulta dalla circostanza che anche a  $-33,5^\circ$  per azione dell'ossigeno si ha formazione di perossido di sodio. Agitando la soluzione in ammoniaca, alla quale fu aggiunto  $\text{NH}_4\text{Br}$ , con una corrente di  $\text{NH}_3$  gassosa, si sviluppa la quantità di idrogeno corrispondente a 4 Na per ogni molecola di  $C_{10}H_8$ . Cosi pure s'accorda la quantità di etano che si svolge per azione di  $C_{10}H_8 \cdot \text{Br}$ . L'idrolisi del composto tetrasodico diede *Tetralina*; ciò fissa la posizione degli atomi di sodio nella molecola.



[Ch. B. Wooster e F. B. Smith, Journ. amer. chem. Soc. 53, 179 (1931).]

Se la soluzione eterea di sodio-trifenilmetile viene fatta agire sul diazometano,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , si forma, senza sviluppo gassoso, un precipitato bianco e la soluzione si decolora rapidamente. Per una mole di sodio-trifenilmetile viene consumata una mole di diazometano. Nella soluzione eterea decolorata, accanto alla quantità, quasi teorica, di trifenilmetano furono identificate quantità molto piccole di perossido di trifenilmetile e di p-p-benzidiltrifenilmetano  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

La reazione però si compie essenzialmente secondo l'equazione:



$[\text{CHN}_2]\text{Na}$  sarebbe il sale sodico di  $\text{CH}_2\text{N}_2\cdot\text{NH}$ , probabilmente polimerizzato. Il sale sodico con soluzione eterea di iodio agisce vivamente: si ottiene un gas contenente acetilene ed azoto e nella soluzione si trova iodoformio.

C) *Sodio-borotriphenile* <sup>(76)</sup>. — Se in una soluzione satura di borotriphenile, nell'etere assoluto, posta in un tubo, che abbia sul fondo ancora cristalli indisciolti, si pressa, operando in atmosfera d'azoto, del filo di sodio e si chiude poi il tubo alla lampada, si osserva che in breve tempo il sodio diventa giallo-oro e così pure il liquido, che però dopo agitazione diventa giallo e infine rosso rubino. Il borotriphenile solido che stava sul fondo viene a poco a poco disciolto, di modo che alla fine dalla soluzione satura si separano microscopici aghetti setacci, giallo arancio. Essi sono costituiti da *sodio-trifenilboro* e sono estremamente sensibili all'aria. La loro composizione corrisponde a  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}\cdot\text{Na}$ , più una molecola di etere se i cristallini sono seccati a 0° e 6 mm. A 100° e 6 mm perdono il 30% dell'etere, che solo a 150° viene completamente eliminato. Il prodotto liberato dall'etere, lo riassume a temp. ordinaria se messo in un ambiente che contenga vapori di  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ . La formazione di  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}\cdot\text{Na}$  avviene pure nel benzene anche usando amalgama di sodio al 2,9%. Il sodio-trifenilboro è insolubile nel benzene.

Se si agita una soluzione eterea di  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}\cdot\text{Na}$  con un eccesso di mercurio, questo asporta dal sodio-trifenilboro completamente il sodio, ciò che indica che il sodio non è combinato col borotriphenile, ma addizionato. Anche un altro fatto conduce alla medesima conclusione. La soluzione eterea del sodio-trifenilboro all'aria si decolora e s'intorbidisce; il sodio-trifenilboro solido si decolora pure all'aria e diventa attaccaticcio. Il prodotto dell'ossidazione in presenza di etere libera iodio da una soluzione di  $\text{KJ}$  acidulata con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Con acqua il composto di sodio che venne lasciato all'aria dà una soluzione torbida (per una sostanza organica sospesa) che colora in giallo-rosso una soluzione di solfato di titanile. Questa reazione indica la presenza di perossido di sodio. La soluzione eterea di sodio-trifenilboro dà con iodio in etere  $\text{NaJ}$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ ,

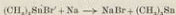


L'azione dell'ossigeno sopra il sodio-trifenilboro conduce all'ossidazione del sodio,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , ma perchè possa accadere questo occorre che il sodio sia presente come *atomo libero, metallico*.

Analogamente al sodio, rispetto al borotriphenile, si comportano gli altri metalli alcalini Li, K, Rb, Cs. La soluzione eterea del sodio-borotriphenile conduce la corrente elettrica.

<sup>(76)</sup> E. KRATZ e R. NITSCHKE, Ber. chem. deut. Ges., 55, 1261 (1922).

§ 15 - *Composti stanno-metilici.* - A) *Trimetilstagno.* — Per azione dell'ioduro di metile su di una lega di sodio e stagno a ca. 120° si ottiene accanto a *tetrametilstagno*  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ , anche l'ioduro di *trimetilstagno*  $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$ , che possono essere facilmente separati per distillazione frazionata. Dallo stagnetotrametile per aggiunta lenta di 2 atomi di bromo, operando al di sopra di 70°, si ottiene il bromuro di trimetilstagno che si separa per distillazione frazionata e cristallizzazione (F. 27°. E. 165°). Gli alogenuri di trimetilstagno sciolti in  $\text{NH}_3$  liquida danno con sodio metallico lo *stagnetotrimetile* (<sup>17</sup>). Il bromuro è il più opportuno. La reazione è quantitativa:

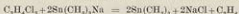


Il trimetilstagno è in benzene bollente monomolecolare a concentrazioni basse, bi-molecolare a concentrazioni più alte. In ammoniaca liquida addiziona un atomo di sodio abbastanza rapidamente. In assenza di ossidanti è stabile. L'ossigeno lo trasforma in ossido di stagnetotrimetile  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ , che con HBr forma  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]\text{Br}$ . Collo zolfo si ottiene dal trimetilstagno  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ , che cogli acidi minerali sviluppa idrogeno solforato. Lo stagnetotrimetile libero addiziona a temperatura ordinaria nettamente gli alogenuri, che formano alogenuri  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn.Alg}$ . La soluzione eterea di  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$  in presenza di aria non può essere seccata con  $\text{CaCl}_2$  perchè si forma il cloruro di stagnetotrimetile, in assenza di aria ciò non avviene.  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$  agisce sugli alogenuri metallici, ad es. su  $\text{HgCl}_2$ , in soluzione eterea, formando subito il cloruro di stagnetotrimetile e separando mercurio metallico.  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$  si comporta come un metallo ed è più elettropositivo del mercurio.

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$  ed anche  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$  danno con sodio metallico in  $\text{NH}_3$  liquida il sodio-trimetilstagno  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn.Na}$ , solubile in  $\text{NH}_3$  liquida. Evaporando la soluzione rimane un residuo giallo chiaro, cristallino, instabile anche a temperatura ambiente. Con  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  forma  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2$ . Il sodiotrimetilstagno rassomiglia, nel suo comportamento rispetto ai composti organici alogenati, ai sodio-alchilli:



Il compiersi o meno di questa reazione dipende dal gruppo organico R. Da *p-diclorobenzene* si ottiene  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ , che con iodio dà *p-diodobenzene* e  $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$ . Con cloruro di etilene si ha formazione di etilene e di trimetilstagno libero.



B) *Dello stagno-dimetile e di alcune sue reazioni* (<sup>18</sup>). — Gli alogenuri di stagno-dimetile si ottengono agevolmente dal cloro o dal bromostagnetotrimetile per azione degli alogenuri; essi danno poi con sodio metallico, in ammoniaca liquida stagnetodimetile:

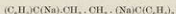


La reazione deve essere eseguita al buio assoluto altrimenti avviene in modo esplosivo. Lo stagnetodimetile si separa come precipitato giallo, evidentemente allo stato polimero; aggiungendo ancora un atomo di sodio questo si combina col precipitato giallo dando una soluzione rosso-bruna di *disodio-tetrametilstagno-etano*, che non può essere

(<sup>17</sup>) CH. A. KRAUS e W. S. SESSONS, J. amer. chem. Soc., 47, 2361 (1925).

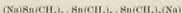
(<sup>18</sup>) CH. A. KRAUS e W. V. GIBER, J. amer. chem. Soc., 47, 2568 (1925).

isolato allo stato solido. La soluzione di  $(\text{Na})(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Na}$  dà con  $\text{CH}_3\text{J}$  l'*esametilstanno-etano* risp.  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$  libero. Il composto disodico, la cui esistenza è ammessa in soluzione, ne ricorda un altro di cui fu già parlato a pag. 22 e che avrebbe la formula:

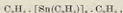


Il composto  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$  si forma dal disodio-tetrametilstanno-etano con un eccesso di sodio; esso è facilmente solubile in ammoniaca liquida con colorazione rossa intensa.

Da diodiodimetilstagno e dal bromuro di dimetilstagno si ottiene il *disodio esametilstannopropano* rosso-arancio.



dai quale con bromuro di etile in ammoniaca liquida si ottiene



olio assai instabile che all'aria si ossida facilmente e si decompone anche se distillato nel vuoto.

Dal *disodio esametilstannopropano* e bromuro di stagnodimetile si ottiene il *dodecimetilstanno-pentano*  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{Sn} \cdot \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ , olio instabile.

C) Lo *stagnodimetile libero*  $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]$ , fu preparato in due modi diversi, nei quali però la reazione che si compie è la stessa. Essi sono:

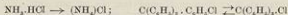
a) azione di due atomi di sodio su  $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ ;

b) azione della soluzione, in ammoniaca liquida, di  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$  con la quantità equivalente di  $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ .

In ambedue i casi avviene la riduzione di un alogenuro di stagno a mezzo del sodio metallico, più elettropositivo, che assume perciò le cariche positive dello stagno, combinandosi con l'alogeno; lo stagno ridotto rimane aggregato agli achilli. Nel caso a) il grado di dispersione del sodio deve essere minore che non nel caso b), nel quale si parte da un composto contenente il sodio allo stato atomico. Infatti i due prodotti che si ottengono appaiono assai simili, ma si comportano molto diversamente: quello ottenuto secondo b) è più facilmente ossidabile dell'altro ad ossido di dimetilstagno, che si forma, con violenza esplosiva, già a bassa pressione di ossigeno. I due prodotti hanno certamente un diverso grado di polimerizzazione.

E' quindi da ritenersi che i composti stanno-alchilici con sodio o potassio e quelli che contengono residui acidi sono di natura completamente diversa. Le combinazioni  $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$  contengono rispettivamente stagno monovalente e bivalente, nei composti invece di sodio e di potassio il metallo è aggregato alla molecola dello stagno-alchile.

§ 16 - *Reazioni dei metalli alcalini col trimetile e con sostanze analoghe.* — Anche i derivati del trifenilmetile, del trifenilsilicile e del trifenilgermanile cogli alogeni e residui acidi o con i metalli alcalini sono da considerarsi di natura diversa. Gli alogenuri del trifenilmetile sono da considerarsi come derivati del carbonium, del tipo dei sali ammonici



$(C_6H_5)_3C.Cl$  in soluzione di anidride solforosa liquida, mostra una vera e propria conducibilità elettrolitica, una dissociazione nell'ione trifenilmetilico e nell'ione cloridrico. Come un alogenuro qualsiasi, il cloruro di trifenilmetilico partecipa a reazioni di doppio scambio con acidi o sali:



e può dare anche sali complessi, ad es.  $(C_6H_5)_3C.AuCl_4$ .

Gli alogenuri alchilici hanno una mobilità dell'alogeno non così pronunciata come quella dei derivati atogenici del trifenilmetilico, pur essendo con essi analoghi.

I composti di sodio e di potassio del trifenilmetilico e dei suoi analoghi sono come quelli degli stagno-alchili una aggregazione di atomi di metalli alcalini a molecole labili.

Da ricerche di Kraus e Roser <sup>(17)</sup> le soluzioni rosse di sodio e di potassio-trifenilmetilico nell'ammoniaca liquida per azione dell'ossigeno vengono decolorate. Evaporando la soluzione incolore a temperatura ambiente si ottiene *perossido alcalino* ed un composto che si scioglie nell'etere dando una soluzione gialliccia. Da questa dopo alcun tempo si separa il *perossido di trifenilmetilico*. I due composti corrispondono alle formule  $NaO.ONa$  e  $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_2$  e si formano per ossidazione del sodio elementare e del trifenilmetilico libero, in seguito alle loro ossidazioni indipendenti. Schlenk e Holz <sup>(18)</sup> non accennano di aver osservata alcuna formazione di perossido di trifenilmetilico; essi hanno operato con una soluzione eterea, mentre Kraus e Rosen sperimentarono con la soluzione in ammoniaca liquida, che ha un momento polare di 1,48 contro 1,10 per l'etere etilico (R. Sanger). La deformazione positiva della molecola del trifenilmetilico, può essere perciò nel caso dell'ammoniaca più grande.

L'azione dell'ammoniaca su  $(C_6H_5)_3C.Cl$ , in etere assoluto, dà cloruro ammonico e trifenilmetilammina  $(C_6H_5)_3C.NH_2$ . Se ad una soluzione di quest'ultima, nell'ammoniaca liquida, si aggiunge cloruro ammonico e poi potassio, si ottiene  $(C_6H_5)_3C.K$ . La trifenilmetilammina non reagisce con  $K.NH_2$ , ma con potassio forma  $KNH_2$  e  $(C_6H_5)_3C.K$ . Da ciò appare che  $(C_6H_5)_3C.NH_2$  sia un'aggregazione di trifenilmetilico ed ammido.

Analogamente ai composti del trifenilmetilico si comportano i corrispondenti derivati del trifenilsililico e trifenilgermanilico.

Il cloruro di trifenilsililico (che si forma dal trifenilsilicolo, sciolto in etere assoluto, con HCl secco) sciolto in ammoniaca liquida, dà con sodio la trifenilsililiclammina incolore.



A. Kraus e H. Eataugh <sup>(19)</sup> trovarono che il bromotrifenilsililico con litio sciolto in etilammina forma  $(C_6H_5)_3Si.C_2H_5.NH_2$ , composto cristallino che fonde a 45° e distilla nel vuoto spinto a 150°. È facilmente solubile in etere ed in etere di petrolio. Scaldato in soluzione di etilammina si scinde, a temp. elevata, in etanilsilicetano  $(C_6H_5)_2Si.Si(C_2H_5)_2$  ed etilammina. Per azione prolungata del litio in etilammina si forma  $(C_6H_5)_3SiLi$  che con  $NH_4Br$  in ammoniaca liquida dà *trifenilsilano*,  $(C_6H_5)_3SiH$ ,

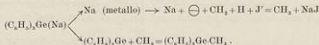
<sup>(17)</sup> CH. A. KRAUS e R. ROSEN, J. amer. chem. Soc., 57, 2539 (1925).

<sup>(18)</sup> CH. A. KRAUS e H. EATAUGH, J. amer. chem. Soc., 55, 5068 (1933).

mentre con  $C_4H_9Br$  dà *tetrafenilsilano* e con  $(CH_3)_3SnCl$ , sempre in ammoniaca liquida, forma  $(C_6H_5)_3Sn.Si(C_6H_5)_3$ .

Il *trifenilgermanio* è un gruppo anfotero che forma composti tanto cogli alogeni che con i metalli alcalini. Secondo Kraus e Nutting <sup>(79)</sup> sarebbero veri e propri sali; ad es.  $(C_6H_5)_3GeNa$ , sciolto nell'ammoniaca liquida, sarebbe più fortemente dissociato di un ordinario sale inorganico, più di un alogenuro alcalino. Ciò è certamente un apprezzamento che non persuade e sul quale si ritornerà.

$(C_6H_5)_3GeNa$  reagisce coll'ioduro di metile per dare  $(C_6H_5)_3Ge.CH_3$  e  $JNa$ . La reazione deve essere interpretata come fu già fatto per altri casi analoghi:



Per azione di  $(C_6H_5)_3GeBr$  sopra  $(C_6H_5)_3GeNa$ , in benzene, si forma *trifenilgermaniil-trietilgermanio*,  $(C_6H_5)_3Ge.Ge(C_6H_5)_3$ , che si separa dall'alcool in cristallini bruni che fondono a  $89,5-90^\circ$ . Dal benzene cristallizza con benzene di cristallizzazione. (Kraus e Shermann) <sup>(78)</sup>.

§ 17 - *Regola del benzidride*. — Bushnell Wooster <sup>(77)</sup> dalle ricerche di Kraus e Rosen e dalle proprie osservazioni sull'azione di  $NaNH_2$  e di  $KNH_2$  su idrocarburi sciolti in ammoniaca liquida, ha formulato una *regola detta del benzidride*, che dice: « *Gli idrocarburi danno con le alcali-ammine in soluzione d'ammoniaca liquida, composti metallici stabili, solamente quando contengono un gruppo  $(C_6H_5)_3CH'$ . Perciò reagiscono le seguenti sostanze:  $(C_6H_5)_3CH_2$ ,  $(C_6H_5)_3CH$ ,  $(C_6H_5)_3CH.CH_3$ ,  $(C_6H_5)_3CH.CH_2(C_6H_5)$ ,  $(C_6H_5)_3CH.CH(C_6H_5)_2$ ,  $(C_6H_5)_3CH.CH_2.CH(C_6H_5)_2$ , la tetraidronaftalina, ma non  $C_6H_5.CH_2(C_6H_5)_2$ ,  $C_6H_5.CH_2.CH_2$ ,  $(C_6H_5)_2C.CH_3$ , ecc. ».*

Trifenilietilene in  $NH_3$  liq. con sodio forma  $(C_6H_5)_2C(Na).C(Na)H.C_6H_5$  che secondo la regola del benzidride dovrebbe contenere un solo atomo di Na stabile. Infatti con  $C_6H_5Br$  si ottiene dal derivato bisodico  $(C_6H_5)_2.C.CH_2.C_6H_5$ .

In accordo con ciò dal 1,1-Difenilpropilene,  $(C_6H_5)_2CH.CH : CH_2$ , con un forte eccesso di potassio in  $NH_3$  liq. si ha il composto  $(C_6H_5)_2CK.CH_2CH_3$  che con cloruro ammonico dà 1,1-difenilpropano,  $(C_6H_5)_2CH.CH_2.CH_3$ , mentre con cloruro di benzile forma  $C_6H_5CH_2.C(C_6H_5)_2.CH_2.CH_3$ , cioè 1,2,2-trifenilbutano.

Se si tratta  $(C_6H_5)_2CK.CH_2CH_3$ , in presenza di un piccolo eccesso di potassio in  $NH_3$  liq., con  $C_6H_5.CH_2Cl$  non si ottiene il predetto trifenilbutano, ma 1,1,4-trifenilbutene,  $C_{22}H_{28} = (C_6H_5)_2CH.CH_2.CH : CH(C_6H_5)$ .

Per la regola del benzidride deve ammettersi che 1,1,2-trifenilietano con  $KNH_2$  dia il composto  $(C_6H_5)_2CK.CH_2.C_6H_5$ ; infatti per trattamento con cloruro di benzile si ottiene  $(C_6H_5)_2C(CH_2.C_6H_5)_2$ , come avviene nella reazione del trifenilietilene con Na in  $NH_3$  liq. e successivo trattamento con cloruro di benzile.

<sup>(79)</sup> CH. A. KRAUS e H. S. NUTTING, J. amer. chem. Soc., 54, 1622 (1932).

<sup>(78)</sup> CH. A. KRAUS e CH. S. SHERMANN, J. amer. chem. Soc., 55, 4694 (1933).

<sup>(77)</sup> CH. BUSHNELL WOOSTER e coll., J. amer. chem. Soc., 52, 688 (1930); 54, 2419 (1932).



Il sodio con 1,1,1-trifenil-2-cloroetano dà un composto rosso, che con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dà 1,1,2-trifeniletano. Per la regola del benzidride, la trasposizione del fenile dovrebbe avvenire già nell'atto della formazione del composto sodico, cui spetterebbe la formula  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Ciò fu infatti confermato facendo agire il bromuro d'etile, che forma  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .



### III.

§ 18 - *Della natura dei composti di metalli alcalini con sostanze organiche.* — I composti organo-metallici di cui abbiamo parlato, specialmente quelli che il sodio metallico forma con molte sostanze organiche, hanno destato notevole interesse non solo per il loro comportamento chimico, ma anche per il fatto che le loro soluzioni in determinati solventi non acquosi, si comportano come conduttori elettrolitici. Questa manifestazione è collegata alle molte ricerche, che Charles A. Kraus<sup>(19)</sup> già dal 1907 ha iniziato sulle soluzioni di metalli alcalini nell'ammoniaca liquida, non che su soluzioni di sostanze diverse in molti solventi non acquosi. Le ricerche di Kraus sono certamente assai interessanti, anche se le sue deduzioni non siano sempre senz'altro accettabili.

Nell'ammoniaca liquida sono solubili tutti i metalli alcalini ed alcalino-terrosi. Il litio ed il cesio sono solubili anche nella metilammina, il litio nell'etilammina ed il potassio nell'etilendiammina. Nelle ammine primarie elevate e nelle ammine secondarie e terziarie i metalli alcalini sono insolubili. Elettrolizzando una soluzione di  $\text{NaPb}_2$  in  $\text{NH}_3$  liq. il sodio si separa al catodo ed il piombo all'anodo. Secondo Kraus la soluzione conduce elettroliticamente e la stessa cosa varrebbe anche per una soluzione di stagno fatta con una soluzione di sodio nell'ammoniaca. Ciò non dimostra però che in queste soluzioni, se si possono così chiamare, sia sciolta una sostanza che si possa paragonare ad un comune elettrolita. Anche avendo una lega fluida di K e Na e facendovi passare una corrente, il potassio migra al catodo ed il sodio all'anodo: il metallo più elettro-affine migra sempre al catodo.

Che il sodio formi una vera e propria soluzione nell'ammoniaca liquida, può anche darsi, ma certo non è in questa, anche se atomicamente disperso, allo stato di ione sodico. Kraus<sup>(20)</sup> stesso ha mostrato che una soluzione di un metallo alcalino od alcalino-terroso in  $\text{NH}_3$  liq. rappresenta un sistema a due componenti, la cui tensione di vapore in presenza di una fase solida, ha ad una data temperatura un valore determinato. Variando la fase solida la tensione di vapore deve cambiare bruscamente. Così evaporando lentamente e rilevando continuamente la tensione di vapore, si può determinare se e quale composto solido il metallo può formare con l'ammoniaca. Determinazioni fatte con il sistema  $\text{Li}\cdot\text{NH}_3$  dimostrarono che i due componenti non formano alcun composto, che possa costituire fase.

A. Joannis<sup>(21)</sup> aveva asserito che esistevano i composti  $\text{NaNH}_2$  e  $\text{KNH}_2$ , che indicava coi nomi di sodio-ammonio e potassio-ammonio. Essi erano solidi a 0° nell'ammo-

(19) CH. A. KRAUS, J. RECH. CHEM. SOC., 29, 1557 (1907).

(20) CH. KRAUS, J. RECH. CHEM. SOC., 30, 653 (1908).

(21) A. JOANNIS, Annales Chimie et Physique [8], 7, 5-118 (1906).

niaca liquida, il colore delle due combinazioni era variabile col variare dell'angolo di incidenza della luce, era tra il rosso-rame e il giallo-ottone. Ciò che il Kraus ha trovato esclude però ed in modo assoluto che  $\text{NaNH}_2$  e  $\text{KNH}_2$ , se esistono, siano specie chimiche. Fr. Ephraim nella sua « *Chimica inorganica* » dichiara nettamente che le soluzioni blu-scure che si ottengono da Na e K con  $\text{NH}_3$  liq. a bassa temperatura sono soluzioni colloidal[?] e ricorda che pressando il residuo, semisolido ed ancora azzurro, della loro cauta evaporazione si può isolare il metallo alcalino (<sup>11</sup>). Kraus ha confermato invece l'esistenza di un composto definito di calcio ed ammoniaca, intraveduto da Moissan. Una soluzione di calcio in  $\text{NH}_3$  liq. si separa in due fasi liquide; la più concentrata possiede a  $-32^\circ,5$  una tensione costante di 47,2 o di 76 cm a seconda che sta in equilibrio con l'altra fase liquida o con la fase di fondo solida. Allontanando continuamente  $\text{NH}_3$  dal sistema, la tensione cade bruscamente a 1,8 mm e si separa calcio metallico. La composizione del sistema a questa brusca variazione della tensione, corrisponde alla formula  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ , dell'esa-ammoniacato di calcio.

Determinazione di peso molecolare del sodio sciolto in  $\text{NH}_3$  liq. mostrarono che in soluzione molto diluita (cioè al di sotto di 0,1 n) esso sarebbe più piccolo di 23, mentre in soluzioni concentrate il peso molecolare appare molto superiore. Risultati analoghi si ottengono col potassio e col litio. Determinazioni di densità mostrano che nella dissoluzione di sodio nell'ammoniaca liquida avviene uno straordinario aumento di volume, che per una soluzione satura è del 25%. Una cosa analoga si osserva anche per il potassio e il litio. Siccome nella soluzione dei sali in  $\text{NH}_3$  liq. non si osserva alcuna anomalia nella densità si è indotti a ritenere che il fenomeno della dissoluzione del sodio nell'ammoniaca liquida sia diverso da quello della dissoluzione di un sale ordinario, di quelli che danno soluzioni ammoniacali, che conducono analogamente alle corrispondenti soluzioni acquose.

Una soluzione di Na in  $\text{NH}_3$  liq. elettrolizzata si decolora all'anodo e l'intensità della corrente, a cagione dell'elevarsi della resistenza, diminuisce. Kraus ritenne che il metallo formi un ione positivo e che all'anodo non avvenga alcuna reazione o separazione di una qualsiasi sostanza; l'anione sarebbe costituito da un elettrone negativo al quale si possono essere aggregate un certo numero di molecole del solvente, di ammoniaca (<sup>12</sup>).

Prima di pronunciarsi su tale questione è opportuno considerare alcuni fatti. Conducendo  $\text{NH}_3$  gassosa in potassio fuso, ma poco riscaldato, si forma la potassio-ammina,  $\text{KNH}_2$ , per sostituzione di un idrogeno positivo dell'ammoniaca con un atomo di potassio positivo. La potassio-ammina corrisponde all'idrato potassico -  $\text{K}(\text{OH}) \sim \text{K}(\text{NH}_2)$ . Essa costituisce una *massa bianca*, cristallina che fonde a  $270^\circ$  e che può essere distillata, in una forte corrente d'idrogeno, a  $400-500^\circ$ . Analogamente si ottiene la sodio-ammina  $\text{NaNH}_2$ , che allo stato puro forma cristalli aghiformi, bianchi, che fondono a  $210^\circ$ ; essa sublima nel vuoto decomponendosi in parte. Queste alcali-ammine si sciolgono nell'ammoniaca liquida e danno soluzioni incolore che, come le soluzioni in ammoniaca di tanti sali inorganici, conducono la corrente in modo completamente analogo alle soluzioni acquose. Sono a tutti note le fondamentali ricerche di Paul Walden.

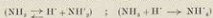
(<sup>11</sup>) O. RUFF e E. GEISEL, Ber. deut. chem. Ges., 39, 828 (1906).

(<sup>12</sup>) CH. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc., 30, 1223 (1908).

Dal libro di Walden riportiamo i seguenti dati sperimentali:

KNO <sub>3</sub>		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		Ti <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
v	λ <sub>v</sub>	v	λ <sub>v</sub>	v	λ <sub>v</sub>	v	λ <sub>v</sub>
176,5	160,9	220,8	194,0	194,1	180,1	253,6	31,55
304,2	196,6	436,0	217,1	385,2	207,3	500,9	68,32
880,3	231,7	861,0	244,3	1042,0	248,6	889,0	89,5
1966,0	285,9	1701,0	281,0	2008,0	274,6	1984,0	116,6
∞	339	∞	302	∞	323	∞	301

Dalle conducibilità massime risulta che non vi è tra gli ioni dei sali e quelli che può formare, in piccola concentrazione il solvente, alcuna relazione.



	KNO <sub>3</sub>	TiSO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> '
λ <sub>∞</sub>	339	323	302	301

Da questi numeri si possono calcolare le velocità di migrazione seguenti:

	ioni K'	Ti'	NH <sub>4</sub> '	(NH <sub>3</sub> )'
mobilità	168	152	131	133

Ora messo in chiaro che la potassio-ammonia sciolta in NH<sub>3</sub>liq, si comporta normalmente come un vero e proprio elettrolita, ricordiamo che il Kraus volendo fare determinazioni di numeri di trasporto con soluzioni di KNH<sub>3</sub> in NH<sub>3</sub>liq, (cioè facendo un'elettrolisi) ha osservato al catodo la formazione di una colorazione, che dimostrava la separazione di potassio metallico. Il limite colorato, che era nettamente distinto, migrava verso l'anodo, cosa che non può venir spiegata con una migrazione del metallo all'anodo, bensì colla migrazione dell'anione NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, che reagendo col catione K' della potassio-ammonia presente, separa potassio metallico. Il risultato sperimentale interessante di questa ricerca è che le soluzioni non acquose colorate di metalli alcalini contengono l'elemento allo stato atomico, che conserva e mostra tutte le sue proprietà chimiche. Ciò conferma tutto quanto fu precedentemente esposto e sostenuto trattando dei composti rossi che il sodio metallico dà con soluzioni di molte sostanze organiche.

Il tentativo di Kraus e Bray<sup>(13)</sup> di raccogliere in un'unica grande classe tutti i composti conduttori e di interpretare il loro comportamento per mezzo di un'unica equazione, pur essendo interessante e se si vuole, anche suggestivo, non può certamente essere accettato. Per esprimere la relazione tra concentrazione e conducibilità elettrica di una soluzione, qualunque sia la sostanza disciolta e qualunque sia il solvente, venne proposta l'equazione generale:

$$\frac{(c\gamma)^2}{c(1-\gamma)} = K + D(c\gamma)^m$$

nella quale C indica la concentrazione, γ il rapporto  $\frac{\lambda}{\lambda_0}$ , K, D, m sono costanti.

(13) CH. KRAUS e W. C. BRAY, J. amer. chem. Soc., 35, 1313-1474 (1913).

Per soluzioni sufficientemente diluite l'espressione con  $(c\gamma)^m$ , può trascurarsi rispetto a  $K$  e l'equazione si avvicina a quella semplice dedotta dalla legge delle masse; in soluzioni concentrate  $K$  può essere trascurata in confronto a  $D(c\gamma)^m$ . Per  $m > 1$  la conducibilità molecolare passa attraverso un minimo, mentre per  $m < 1$  la conducibilità coll'aumentare della concentrazione diminuisce continuamente.

Furono considerate da Kraus e Bray un numero assai notevole di soluzioni di sostanze inorganiche ed organiche preparate nei più diversi e svariati solventi e vennero indicati metodi grafici, coi quali le costanti dell'equazione generale della diluizione sono opportunamente apprezzate in base ai risultati sperimentali.

Tra l'equazione proposta da Kraus e Bray e la classica e semplice equazione di Ostwald  $\frac{(c\gamma)^m}{c(1-\gamma)} = K\gamma$  vi è una differenza fondamentale. La costante  $K$  di Ostwald viene calcolata e dedotta basandosi sulla legge delle masse, usata nello studio di innumerevoli trasformazioni chimiche, applicandola ad una semplice dissociazione in ioni di un elettrolita binario in un sistema diluito e tenendo presente la legge che governa il passaggio della corrente in un elettrolita (mobilità indipendente degli ioni); il suo significato fisico è semplice e chiaro. La stessa cosa non può dirsi per le costanti  $K, D$  e  $m$ , contenute nell'equazione generale di diluizione; il loro significato fisico non è definito, nè l'equazione viene dedotta da nessuna ipotesi o teoria di valore generale. Un'equazione applicabile a soluzioni concentrate non può trascurare la costituzione dei liquidi, sui quali le cognizioni teoriche sono assai approssimate. Con un'equazione contenente tre costanti, di cui una come esponente e con un opportuno apprezzamento dei dati sperimentali non riesce difficile calcolare valori che la soddisfanno.

La conducibilità di soluzioni in solventi non acquosi contenenti composti sodio-organici o potassio-organici oppure composti di residui inorganici con grosse molecole organiche, presentano diverse anomalie. Le soluzioni eteree di composti dei triarilmetilli coi metalli alcalini non variano le loro conducibilità equivalenti come un elettrolita normale, ma inversamente; la conducibilità per un aumento di concentrazione della soluzione aumenta fortemente, mentre per diluizione diventa ben presto non misurabile. Infatti per il sodio-trifenilmetile in etere furono trovati i seguenti valori (\*\*):

*Soluz. I.* 0,152 g in 100 cm<sup>3</sup> di etere a 22°: nessuna conducibilità misurabile.

*Soluz. II.* 0,406 g in 40 cm<sup>3</sup> di etere a 20°:  $V$  = volume in litri corrispondente a 1 mola = 26,62.

$$\kappa_{20} = 1,8 \cdot 10^{-6}; \lambda = 4,8 \cdot 10^{-3}.$$

Per il sodio-fenil-bifenil-*a*-naftilmetile si ebbero i risultati seguenti:

*Soluz. I.* 0,2011 g in 100 cm<sup>3</sup> di etere a 20°.  $V = 195$ ;  $\kappa_{20} = 1,6 \cdot 10^{-7}$ ;  $\lambda = 3,15 \cdot 10^{-2}$ .

*Soluz. II.* 0,8272 g in 160 cm<sup>3</sup> di etere a 20°.  $V = 47,41$ ;  $\kappa_{20} = 2,1 \cdot 10^{-8}$ ;  $\lambda = 9,4 \cdot 10^{-2}$ .

E' anche strano quanto ha trovato K. A. Hofmann (\*\*\*) usando come solvente il tetracloruro di acetilene (tetracloroetano simm.). Il cloro-trifenilmetile si scioglie nel detto solvente dando una soluzione, a freddo, quasi incolore, mentre a bollore la soluzione assume una colorazione giallo-chiara. La conducibilità della soluzione a 15° non fu trovata misurabile. La soluzione invece di perclorato di trifenilmetile è a temp. ordinaria giallo-rossa e conduce la corrente.

(\*\*) W. SCHLENK e E. MARCUS, Ber. deut. chem. Ges., 37, 1664-1678 (1914).

(\*\*\*) K. A. HOFMANN, Ber. deut. chem. Ges., 33, 186 (1910).

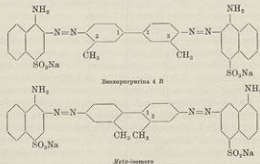
*Soluz. I.* 0,0821 g in 10 cm<sup>3</sup>, 8,21 per litro.  $V = 41,24$ ;  $\kappa = 0,000132$ .  $\lambda = 5,37$ .

*Soluz. II.* 0,1131 g in 10 cm<sup>3</sup>, 11,31 per litro.  $V = 29,98$ ;  $\kappa = 0,000235$ ;  $\lambda = 7,045$ .

Anche per il perclorato di trifenilmetile la soluzione più concentrata conduce di più. Mentre il cloruro di trifenilmetile sciolto in  $\text{CHCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$  non dà una soluzione conduttrice, sciolto invece in  $\text{SO}_2\text{liq.}$  dà una soluzione gialla, che conduce la corrente <sup>(18)</sup>.

Henry E. Bent ed i suoi collaboratori <sup>(17,19)</sup> hanno pure constatato che le conducibilità equivalenti delle soluzioni, in etere etilico, del sodio-trifenilborbo, del disodio-tri-*o*-naffilborbo, determinate tra 0° e 20° e per concentrazioni da  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  hanno coefficienti di temperatura negativi, cioè la loro dissociazione diminuisce coll'aumentare della temperatura. Evidentemente non si tratta di una dissociazione analoga a quella dei sali inorganici nei loro ioni.

Nelle ricerche sui composti d'addizione del sodio avaleante con varie sostanze, che sono colorati in rosso, non fu mai discussa la possibilità che le soluzioni colorate e conduttrici dell'elettricità, potessero essere di natura colloidale. Ciò non sarebbe strano, ché la massa delle molecole, alle quali il sodio è aggregato, è il più delle volte assai notevole. Può avere interesse ricordare quanto ha osservato Connar Robinson <sup>(20,21)</sup> sulla benzopurpina 4B ed un suo isomero *meta*. Ambedue sono derivati del *Rosso-Congo*, contengono in più due gruppi metilici nel residuo benzidinico.



Queste due sostanze assai affini per costituzione danno soluzioni acquose le cui viscosità sono press'a poco eguali e di grandezza tale da corrispondere ad un colloidale liofobo. Prove di flocculazione mostrarono che la benzopurpina 4B è sciolta colloidalemente, mentre il suo *meta*-isomero è veramente in soluzione. Lo stesso risultato

<sup>(18)</sup> P. WALDEN, Z. physikal. Ch., 43, 388 (1903).

<sup>(17)</sup> E. BENT e M. DORFMAN, J. Amer. chem. Soc., 57, 1924 (1935).

<sup>(19)</sup> E. BENT e A. S. COOLIDGE, Ibidem., 58, 565 (1936).

<sup>(20)</sup> E. BENT e N. B. KENWILL, Ibidem., 60, 193 (1938).

<sup>(21)</sup> CONNAR ROBINSON e H. A. T. MILLS, Proc. Roy. Soc., London, A-111, 576; 566 (1923).

<sup>(22)</sup> CONNAR ROBINSON e J. L. MOULLETT, Proc. Roy. Soc., London, A-143, 630 (1934).

ha dato l'ultrafiltrazione e l'osservazione ultramicroscopica. Nelle soluzioni delle due materie coloranti (assai pure) non si osservano ultramicroni, ma aggiungendo un elettrolita alla soluzione della B si formano ultramicroni, mentre nella soluzione del meta-isomero non si osserva nulla. In una soluzione della benzopurpurina addizionata con un elettrolita si osserva il fenomeno della doppia rifrazione di scorrimento. La conducibilità delle soluzioni acquose delle due materie coloranti sono in un ampio intervallo di concentrazione eguali e così pure la pressione osmotica è presso a poco identica. Per il composto *meta* si può calcolare la grandezza del suo anione determinando la caduta tra una soluzione e la stessa soluzione addizionata di un elettrolita. Il suo micelio è risultato formato da 10 anioni semplici. Il micelio della benzopurpurina 4 B deve essere naturalmente più grande. Ambedue le materie coloranti appaiono di essere in soluzione elettroliti forti, poco idrolizzati e completamente dissociati: però la benzopurpurina 4 B ha, come fu visto, nette proprietà colloidali.

Misure di numeri di trasporto, eseguite coi due isomeri sopra detti e col *Bordeaux extra*, usando il metodo del limite mobile, proposto da Mac Innes e Brighton, hanno mostrato che i tre coloranti contengono miceli negativi, più mobili degli anioni semplici. Per diluizione i miceli del Bordeaux extra e della materia colorante *meta*, si scindono lentamente negli'ioni semplici, mentre i miceli della benzopurpurina sono molto stabili ed anche in una soluzione 0,0005 n., non mostrano alcuna scissione.

Sulla natura delle soluzioni di sodio nell'ammoniaca liquida F. Kruger <sup>(22)</sup> ha fatto osservazioni e considerazioni che si accordano coll'ipotesi di una soluzione colloidale interpretando le osservazioni nello spirito delle teorie e ricerche di G. Mie, W. Steubing e A. M. Schirmann <sup>(23-24)</sup>.

La ricerca ultramicroscopica mostra nei primi due minuti un'immagine che è molto simile a quella di una soluzione colloidale d'oro. La maggioranza delle lamelle di diffrazione (ellissoidi di rotazione schiacciati) mostrano un tono aranciato; in numero minore sono presenti lamelle di diffrazione giallo-oro, gialle e gialle-verdi, rare le violette. Dopo due minuti spariscono le particelle colorate ed al loro posto se ne vedono di notevolmente più grandi, chiare, bianco-gialle. Anche queste particelle spariscono dallo strato scrutabile, cadendo al fondo. Siccome la colorazione per trasparenza delle soluzioni colloidali metalliche è complementare alla colorazione delle particelle diffragenti, si deve ammettere che le lamelle di diffrazione colorate in arancio appartengono alla soluzione azzurra di sodio colloidale. Quelle bianco-gialle sono di idrato sodico formatosi. La parte colorata in azzurro dalle diverse soluzioni può essere separata per ultrafiltrazione. La stabilità delle soluzioni può essere aumentata fino a 25 volte, per aggiunta di colofonia, di olio di ricino o di gelatina, cosa che parla in favore della natura colloidale delle soluzioni di sodio.

Freed e Thode <sup>(25)</sup> non accettano le conclusioni di Kruger sulla natura colloidale delle soluzioni di sodio in NH<sub>3</sub>liq. Essi dicono che essendosi formato un po' di NaOH, questo condusse alla formazione di sodio-ammina, NaNH<sub>2</sub>, insolubile, che venne osser-

<sup>(22)</sup> F. Kruger, Ann. Physik [5], 33, 265-284 (1938).

<sup>(23)</sup> G. Mie, Physikal. Ztsch., 8, 769-778 (1906).

<sup>(24)</sup> W. Steubing, Ann. Physik [4], 37, 323-371 (1908).

<sup>(25)</sup> A. M. Schirmann, Ann. Physik [4], 29, 492-537 (1919).

<sup>(26)</sup> S. Fazio e K. G. Tuox, Jour. Physics, 7, 85 (1939).

vata in sospensione fina coll'ultramicroscopio. Come NaOH possa determinare la formazione di  $\text{NaNH}_2$ , non si comprende;  $\text{NaNH}_2$  è incolora ed è solubile nell'ammoniaca liquida. La parte colorata della soluzione in ammoniaca potè essere separata dall'altra. Il fatto, fanno notare Freed e Thode, che il sodio in soluzione 0,47-n ha una suscettibilità atomica quasi eguale a quella del sodio metallico, si può accordare tanto coll'ipotesi di una soluzione colloidale, come il modello di un gas elettronico libero che obbedisca alla statistica di Fermi-Dirac.

Hans von Jaffe <sup>(97)</sup> ha fatto notare che soluzioni concentrate di metalli alcalini in ammoniaca liquida, mostrano una dipendenza dalla colorazione della luce riflessa con l'angolo d'incidenza. Fu trovato, come caso estremo, che per una soluzione satura di litio in  $\text{NH}_3$  liq. si osserva un cambiamento di colore dal rosso scuro attraverso il giallo al bianco per angoli di incidenza da  $0^\circ$  a  $90^\circ$ .

Siano solamente ricordate le ricerche di Amann, di Getman, di Andrieth e di Birr <sup>(98-101)</sup> sulle soluzioni di iodio in diversi solventi organici, che conducono la corrente: le loro proprietà variano col tempo e presentano fenomeni di solvatazione, di associazione ed anche di natura nettamente colloidale.

La risposta alla domanda: *I colloidi formano ioni?* è diversa a seconda della definizione che viene data del vocabolo ione. Se con tale parola noi intendiamo solamente un trasportatore di elettricità, allora anche le particelle colloidali o grossolanamente disperse sono ioni, perchè anche in una elettrocatoforesi quantità di elettricità sono trasportate a mezzo di particelle materiali. Se invece per ioni si intendono quei trasportatori di elettricità che si hanno nelle soluzioni saline e che seguono la legge di Faraday e cioè che la stessa quantità di elettricità è trasportata da quantità equivalenti di materia, allora i colloidi più o meno dispersi non sono o non formano ioni.

Non fu mai constatato nettamente che in un'elettroforesi valesse la legge di Faraday; anche l'influenza della concentrazione sulla conducibilità è come s'è visto assai diversa da quella degli elettroliti.

Si hanno analogie tra la conducibilità elettrica dei colloidi e quella dei gas, vapori e nebbie. Anche tra gli ioni gassosi ve ne sono di quelli che non obbediscono alla legge di Faraday, pur avendo particolari regolarità. Tra i gas come tra i colloidi vi sono casi in cui si hanno quasi esclusivamente portatori di elettricità. Una migrazione elettrica di ioni gassosi viene deviata da un campo magnetico laterale, cosa che si osserva anche nei colloidi, ma non nei veri e propri elettroliti.

§ 19 - *Soluzioni colloidali di metalli alcalini.* — Svedberg <sup>(102)</sup> ha elaborato un metodo comodo per ottenere soluzioni colloidali di metalli in solventi organici, per polverizzazione elettrica di fili o lamine sottili. Per ottenere tali soluzioni coi metalli alcalini, bisogna operare in atmosfera d'idrogeno; per K, Rb e Cs inoltre a bassa temperatura. Le sole dei metalli alcalini in etere posseggono colorazioni identiche a quelle

<sup>(97)</sup> HANS VON R. JAFFE, *Physikal. Rev.* [2], 58, 297 (1940).

<sup>(98)</sup> J. AMANN, *Kolloidchem. Beihfte*, 3, 237-260 (1912).

<sup>(99)</sup> F. H. GETMAN, *J. amer. chem. Soc.*, 56, 2883 (1934).

<sup>(100)</sup> L. F. ANDRIETH e E. J. BIRR, *J. amer. chem. Soc.*, 55, 698 (1933).

<sup>(101)</sup> E. J. BIRR, *Z. physikal. Ch.*, A-165, 311-312 (1933).

<sup>(102)</sup> TH. SVEDBERG, *Ber. deut. chem. Ges.*, 38, 3616 (1905); 39, 1705 (1906).

dei loro gas, purchè il metallo sia molto finamente disperso nella soles. La colorazione della soles di litio si stacca da quella dei metalli alcalini e s'avvicina a quella del magnesio.

	Particelle piccole	Particelle più piccole	Vapori
Litio . . . . .	bruno	bruno	—
Sodio . . . . .	violetto-purpureo	azzurro	purpureo
Potassio . . . . .	azzurro	verde-azzurro	verde-azzurro
Rubidio . . . . .	azzurro-verdastro	verdastro	blù-verde
Cesio . . . . .	verde-azzurro	azzurro-verdastro	—

Coll'aumentare del P.At. il colore passa dalla lunghezza d'onda piccola a quelle più grandi. Il colore dipende dalla grossezza delle particelle metalliche, esso passa coll'aumentare della grossezza delle particelle a lunghezze d'onda più grandi.

Si ritiene anche che i cristalli colorati di salgemma lo siano per la presenza di sodio metallico disperso. Venne osservata:

1) Un'analogia nella struttura ultramicroscopica fra i cristalli di salgemma colorati naturali e quelli preparati artificialmente per aggiunta di sodio o per sottrazione di cloro (elettrolisi).

2) La rapida sparizione delle colorazioni naturali od artificiali in vicinanza del P. E. del sodio.

3) L'analogia delle colorazioni del salgemma con quelle delle soluzioni colloidali di sodio.

4) L'adsorbimento delle particelle di Na nel salgemma colorato; indizio di una notevole differenza tra la rifrazione delle particelle metalliche ed il cloruro di sodio. Si può perciò ritenere che il sodio, in cristallini ultramicroscopici, in forma di foglioline o di aghetti, sia presente nel cloruro sodico colorato e che ciò sia anche dimostrato dal fatto che le particelle ultramicroscopiche posseggono una polarizzazione anormale, in parte collegata a policroismo.

Da quanto fu esposto si può concludere che le soluzioni ed i composti colorati che si ottengono a mezzo del sodio metallico o di altri metalli alcalini, contengono il sodio o l'altro metallo allo stato atomico, elementare, che mostra le reazioni del metallo libero; inoltre che le soluzioni di detti metalli in solventi non acquosi sono probabilmente soluzioni colloidali.

§ 20 - *Composti esamminici dei metalli alcalino-terrosi.* — Ci rimane da intrattenerci brevemente sugli *esa-ammoniacati* o *esammine* dei metalli alcalino-terrosi; curiosi composti, ma al tempo stesso interessanti ed importanti; cristallizzati, ben definiti e che dimostrano la fatuità di molte concezioni attuali intorno all'unione degli atomi nelle molecole. I cristalli azzurri della bario-esammina messi nel vuoto su acido solforico perdono l'ammoniaca fino a lasciare il bario metallico.

A pag. 42 fu già accennato come e perchè venne constatata l'esistenza di un composto del calcio con l'ammoniaca avente la formula  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ . Ma non è un caso isolato, perchè anche il bario e lo stronzio danno composti analoghi. Ephraim indica che



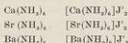
anche il magnesio, usato sotto forma di amalgama, forma con  $\text{NH}_3$  cristalli di incutezza metallica contenenti 6 Mole di  $\text{NH}_3$ .

Lo studio degli esamminati dei metalli alcalino-terrosi fu fatto da W. Blitz e Hütting (1922-1923), essi seguirono la formazione dei composti per mezzo del tensimetro di Hütting. A contatto col gas  $\text{NH}_3$ , la superficie lucida, bianca dei metalli diventa temporaneamente lucente come il rame, poi in seguito si forma un liquido più o meno denso che sale sul vetro e che è colorato in azzurro cupo. Dal metallo finamente suddiviso ed ammoniacato in eccesso, la reazione avviene, a pressione elevata, rapida e completa. Nella bollitura di liquido, esso appare per trasparenza rosso-rubino e separa lamelle solide rosso-oro brillanti, che per ulteriore perdita di ammoniacato lasciano il metallo finamente suddiviso e talvolta di aspetto argenteo opaco.

$\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$	Tensione a $-11^\circ$	17,5 mm	a $44^\circ$	397 mm
$\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$	" " $0^\circ$	42,8 "	" $33,5^\circ$	275 "
$\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$	" " $-25^\circ$	13,1 "	" $0^\circ$	62 "

Il bario-esa-ammoniacato a temperatura ambiente forma rapidamente il bario-amide  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ . La formazione del corrispondente composto di calcio rimane, tra  $-79^\circ$  e  $+115^\circ$ , anche dopo due giorni ancora incompleta. I disturbi causati da queste reazioni secondarie poterono essere eliminati sia con un eccesso di metallo, che con un'aggiunta di  $\text{H}_2$ .

Si hanno le due serie di composti seguenti, che rappresentano un *unicum*.



I tre metalli alcalino terrosi ed i tre ioni bivalenti corrispondenti si possono aggregare con sei mole di ammoniacato. L'eguale comportamento del metallo e dell'ione bivalente dimostra che lo stato di carica dell'ione centrale non ha importanza per l'aggregazione dell'ammoniacato; la forza di attrazione tra centro e  $\text{NH}_3$  non sarebbe quindi di natura elettrostatica. Deve avere qui importanza l'architettura della associazione dell'atomo metallico colle molecole di ammoniacato, che formano certamente un ottaedro regolare.

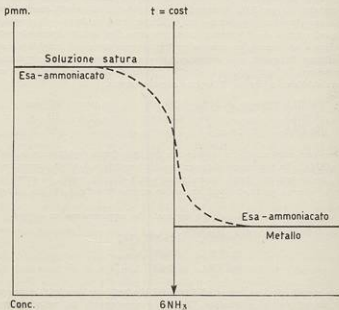
La composizione della miscela: metallo+ammoniacato, per una determinata temperatura costante, è espressa dalla curva p. Nella figura la linea piena indica l'andamento richiesto dalla regola delle fasi. L'andamento che si osserva nella linea sperimentale dipende, alla sinistra della verticale corrispondente alle 6 mole di  $\text{NH}_3$ , dalla circostanza che la soluzione satura più scura ha una tensione superficiale assai piccola, di modo che non si separa facilmente dalla fase solida di esamminato e forma perciò una poltiglia la cui tensione gassosa è più piccola di quella del liquido. A de-

(1922) W. BLITZ e G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allgem. Ch., 114, 241-265 (1920).

(1923) G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allgem. Ch., 116, 165-173 (1920).

(1923) W. BLITZ, Z. Elektrochem., 26, 374 (1920).

stra della sopradetta verticale si dovrebbe essere solamente l'esa ammoniacato ed il metallo, viceversa rimangono nidi di fase liquida, che fanno apparire più alta la tensione. La cosa interessante è che la linea sperimentale si flette proprio sulla verticale.



I tre metalli alcalino-terrosi danno un unico ammoniacato con sei molecole di ammoniaca, mentre i tre ioni alcalino-terrosi possono dare invece anche ioduri con 4, 2 e 1 Mola di  $\text{NH}_3$ . I calori di formazione dei composti delle due triadi furono calcolati per mezzo dell'equazione di Nernst:

$$\lg p = \frac{Q}{4,57 T} + 1,75 \lg T - a T + 3,3$$

$$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]_2, \text{ Ca } T = 369^\circ \text{ } Q = 13,63 \text{ cal.}$$

$$\text{Sr } \text{ } 335^\circ \text{ } 13,40 \text{ } \text{ »}$$

$$\text{Ba } \text{ } 293^\circ \text{ } 10,80 \text{ } \text{ »}$$

$$[\text{Me}(\text{NH}_3)_4], \text{ Ca } \text{ } 285^\circ \text{ } 10,31 \text{ } \text{ »}$$

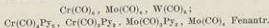
$$\text{Sr } \text{ } 277^\circ \text{ } 9,90 \text{ } \text{ »}$$

$$\text{Ba } \text{ } 270^\circ \text{ } 9,68 \text{ } \text{ »}$$

Da quanto fu detto, non vi è alcun dubbio che gli esammoniacati alcalino-terrosi non siano ben definiti come specie chimiche; sono un tipo di composti assai semplici per

i quali è molto difficile trovare una ragione plausibile della loro formazione; salvo che gli elementi costitutivi abbiano una tendenza a formare un'associazione che presenti una grande stabilità. E' certo che una forma ottaedrica della molecola, con l'atomo metallico al centro e le molecole di ammoniaca ai vertici appare la più opportuna, la più simmetrica, la più stabile. E' la forma che assume anche il catione nel composto  $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]^{+2}\text{J}^-$ , e che, come si sa, ritroviamo in innumerevoli altri cationi ed anioni complessi, nei quali attorno ad un atomo centrale sono coordinate sei unità, che possono essere molecole o residui acidi. Esempi è inutile darne; sono a tutti noti. *La forma ottaedrica sarebbe quindi assai frequente in causa della stabilità che essa presenta.*

Composti analoghi a  $\text{Ba}(\text{NH}_3)_8$ , non ve ne sono; si trova cenno ad un ammoniacato di zolfo  $[\text{S}(\text{NH}_3)_6]_2$  studiato da O. Ruff<sup>(188)</sup>, ma si tratta in ogni modo di un composto assai labile e non ben definito. Invece si conoscono gli esacarbonilli di *romo, molibdeno, e volfranio* e diversi derivati degli stessi metalli che accanto ad ossido di carbonio contengono molecole di piridina o di fenantrolina.



Infatti in questi composti il metallo è *avalente*, è allo stato elementare, semplicemente aggregato a molecole neutre. Ciò si deduce dai modi di formazione e dal comportamento chimico, perché nel caso degli esacarbonilli, non si ha la labilità degli esammoniacati alcalino-terrosi.

La formazione degli esacarbonilli dai metalli del gruppo del cromo non avviene con la stessa facilità con cui si formano i carbonilli di nichel e di ferro, ma ben più difficilmente. L. Mond ha causalmente ottenuto, in una riduzione di ossicloruro di molibdeno il metallo in uno stato reattivo tale, che a pressione elevata reagiva lentamente con CO per formare un metallocarbonille. Se il molibdeno ed il volfranio vengono preparati per riduzione in presenza di ferro o rame, allora, secondo A. Mittasch<sup>(189)</sup> i metalli reagiscono facilmente con CO già a 225°.

Ma la preparazione facile e comoda degli esacarbonilli, che attualmente si segue, è dovuta ad osservazioni di Job<sup>(190)</sup>, secondo le quali facendo reagire un reattivo di Grignard, ad es.  $\text{CrCl}_2$  in presenza di CO, si ha formazione di  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Analogamente si comportano i composti clorurati di Mo e W. Il reattivo di Grignard non serve ad altro che a preparare dall'alogenuro il metallo in uno stato tale da fissare rapidamente l'ossido di carbonio.

Gli esacarbonilli di Cr, Mo e W formano bei cristalli incolori, fortemente rifrangenti, che sublimano facilmente e sono solubili in solventi organici e indifferenti. In confronto con tutti gli altri carbonilli, gli esacarbonilli sono caratterizzati da una notevole stabilità, i loro vapori si decompongono lentamente soltanto sopra 120°. A temperatura ordinaria resistono all'azione di reattivi molto attivi, quali HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$

(188) O. Ruff (con E. Gassel e L. Hecht), Ber. deut. chem. Ges., 38, 2029 (1905); Z. anorg. Chem., 76, 49-60 (1911).

(189) A. Mittasch, Z. angew. Chem., 44, 827 (1928).

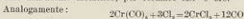
(190) A. Job e A. Cassel, Bull. Soc. chim. France [4], 44, 827 (1928).

è stabile a freddo di fronte al bromo e all'iodio, HNO<sub>3</sub> conc. li distrugge invece rapidamente, ossidandoli. Gli alcali, in assenza di ossigeno, determinano reazioni di ossido-riduzione intramolecolare che conducono alla riduzione di CO a COH ed all'ossidazione del metallo.

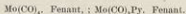
Ni(CO)<sub>4</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub> e simili sono della stessa natura degli esacarbonili. Non così i composti che si formano dai metalli alcalini ed alcalino-terrosi con CO, in ammoniaca liquida. Essi sono sali di COH, dell'*emiglitossale*, che dimerizzandosi dà glicosale (COH)<sub>2</sub> od i prodotti della sua dismutazione. Che i sopradetti esacarbonili il metallo sia, come fu detto, *zerovalente*, risulta in modo evidente dalle reazioni. Ad es. Mo(CO)<sub>6</sub> col bromo reagisce secondo la reazione che segue:



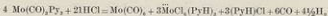
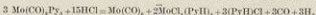
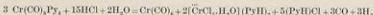
I quattro atomi di bromo ionizzandosi assumono quattro cariche negative, quattro elettroni dall'atomo metallico, per formare 4Br<sup>-</sup> e Mo<sup>+</sup>.



La stabilità dell'unione Mo—CO aumenta nella serie Cr, Fe, Ni rapidamente. Fe(CO)<sub>5</sub> reagisce con piridina a ca. 80°, Ni(CO)<sub>4</sub> già a temp. ordinaria con lento, ma continuo sviluppo di CO. In Mo(CO)<sub>6</sub> e W(CO)<sub>6</sub> la sostituzione di CO con piridina avviene per riscaldamento a ricadere (116°) e conduce a Mo(CO)<sub>3</sub>Py<sub>3</sub> e W(CO)<sub>3</sub>Py<sub>3</sub>. Scaldando gli esacarbonili con piridina, in tubo chiuso sopra 140°, a seconda della temperatura e della durata del riscaldamento si formano composti diversi, ben definiti. Ad es. Cr(CO)<sub>3</sub>Py<sub>3</sub>, giallo-bruno; Cr(CO)<sub>2</sub>Py<sub>2</sub> rosso-carmineo. In modo analogo alla piridina si comporta la *o-Fenantrolina*. Ad es.



In questi composti le molecole di piridina e di fenantroline sono, come le molecole di ossido di carbonio, aggregate al metallo zerovalente. Questo fatto risulta dalle decomposizioni che i composti subiscono per azione dell'acido cloridrico, la cui azione dipende anche dalla concentrazione:



L'azione dell'acido cloridrico sui composti carbonil-piridinici di cromo e di molibdeno, che può condurre allo sviluppo di idrogeno, dimostra che il metallo è nei detti composti allo stato elementare, cioè zerovalente.

La struttura della molecola dei tre osacarbonili fu studiata da Rödorff e Hoffmann (179). Gli esacarbonili cristallizzano in sottili fogliette rombiche; per sublima-

(179) W. RÖDORFF e U. HOFFMANN, Z. physikal. Ch., B-28, 531-576 (1925).

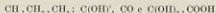
zione invece danno forme pseudoesagonali. Per lo studio della struttura molecolare con metodi röntgenografici furono eseguite osservazioni e riprese di polveri, di cristalli rotanti e di Weissenberg, in diverse direzioni, usando un arco a rame ( $K_{\alpha}$ ). Furono determinate le dimensioni del corpo elementare, nel quale sono contenute quattro molecole. I calcoli dell'intensità indicarono che, negli esacarbonili di cromo e di molibdeno, i gruppi CO attorniano l'atomo metallico in forma di un ottaedro regolare nel quale ogni atomo di carbonio si trova tra l'atomo metallico ed un atomo di ossigeno. Quattro di questi ottaedri sono orientati nel corpo elementare (cubico) in modo che le loro facce (111) (ottaedro) sono parallele alla faccia (100) (cubo) del corpo elementare e la direzione (110) (rombododecaedro) dell'ottaedro corre parallela all'asse delle  $c$ . La distanza Cr—C è di 1,80 Å. Per l'esacarbonile di Volframio data la grande differenza del potere dispersivo tra W e C, ammettendo un eguale orientamento degli ottaedri si deve ritenere che la distanza W—C sia superiore a 2,3 Å. Dalla maggior distanza tra Mo e C rispetto a quella tra Cr e C e data la medesima distanza tra C e O nei due carbonili, si deduce che l'ossido di carbonio deve essere trattenuto nel composto carbonilico più fortemente dal cromo, che non dal molibdeno. Come conseguenza di questo raggruppamento regolare ottaedrico dei gruppi CO attorno all'atomo metallico, gli esacarbonili non mostrano un momento polare notevole.

Lo studio degli spettri di assorbimento conferma l'eguaglianza della struttura molecolare degli esacarbonili di cromo, molibdeno e volframio (118).

Come si vede la tesi prospettata, riguardante la formazione degli esammoniacati dei metalli alcalino-terrosi, risulta confermata. E' certo che le strutture tetraedriche ed ottaedriche hanno una notevole importanza chimica, esse determinano spesso, specialmente tra le sostanze organiche, certe particolari trasformazioni. Nelle sostanze organiche le strutture molecolari si collegano alla forma cristallografica, come hanno dimostrato Niggli, Hassel, e tanti altri.

Ma quanto fu detto sugli esacarbonili dei metalli del gruppo del cromo, conferma ciò che io ho sostenuto e cercato di dimostrare nei miei « *Contributi alla conoscenza dei composti organici* » e che mi condusse a ritenere che le sostanze descritte nella chimica organica siano sostanze complesse, formate dall'aggregazione di molecole semplici, congegnate a ciclo o catena, come le perle di una collana, infilate tutte accuratamente una dopo l'altra, ma ciascuna conclusa in sé.

Le molecole costitutive corrisponderebbero alle combinazioni idrogenate ed ossigenate del carbonio a bassa valenza:



alle quali in base ai risultati del presente studio, si debbono ora aggiungere atomi elementari, senza valenza alcuna, che conservano nella molecola le proprietà chimiche dell'elemento.

Il fatto posto in rilievo, che per l'azione di forze capillari si possono « rompere » i presunti collegamenti tra gli atomi di carbonio, che si credono dovuti a « catene

(118) G. SCHREIBER e G. MELAZZO, Z. physikal. Ch., B-31, 431 (1926).

*principali* » dimostra che i detti « *collegamenti* » sono della stessa natura di quelli che trattengono unite le ordinarie molecole inorganiche od organiche in polimeri più o meno elevati. Ma su questa e su altre questioni riguardanti i « collegamenti » tra i diversi atomi di carbonio di una molecola, verrà detto diffusamente, speriamo tra non molto, in altra sede.

Andando avanti però nel mio studio, m'accorgo che oltre alla ponderazione ed al rigore nell'esame dei fatti, anche un'altra cosa ha particolare importanza ed è ciò che il Montaigne ha chiamato « *la folle du logis* ».

Luglio 1948.

---