

Beställare
 Urban Avierfjärd
 Allégatan 108
 621 51 Visby
 Till Tekniska Högskolans Bibliotek
 Låneexpeditionen
 100 44 STOCKHOLM

REPROBESTÄLLNING
 Datum 1992-02-17
 Telefonnr 0498/ 18312
 Reprokonto R484

Lokalsignum

to, che

Beställs reproduktion av följande:

Evdokimoff "Gazzetta Chimica Italiana"

19/2

77 (1947) 318-26

Källa (om sökt arbete inte kan beläggas, markera med o framför anlitade källor)

Här angiven litteratur finns ej i KTHB
 Anhålls att

övertar fotobeställningen

Remitteras ej Förstoringskopia A 4
 Elstatkopia Förstoringskopia A 5/A 3

Finns ej
 Finns ännu ej
 Finns ej tillgängligt
 Utlånat
 Kan kopieras

Binds
 Reserveras för Er
 Kan beställas den

molto
 co del.
 relative
 che si
 costi.
 in due

Långgivande biblioteks tjänsteanteckningar

sottogruppi, dai La ai Cu e dai Cu ai La, per i quali esisterebbe un certo parallelismo fra gli elementi ugualmente distanti da quello centrale. I risultati sulle modificazioni di struttura dei sesquiossidi lasciano impregiudicata questa classificazione, e mettono in evidenza una differenza fra gli elementi del primo sotto gruppo di Klemm, per la quale si ritroverebbe di nuovo la vecchia distinzione fra « terre ceriche » e le successive.

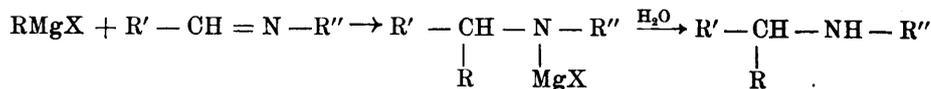
RIASSUNTO.

Sono state determinate le modificazioni esistenti per i sesquiossidi di La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy; e le temperature di trasformazione corrispondenti. E' stata misurata la costante reticolare della modificazione C cubica e sono stati discussi i risultati ottenuti.

Genova. — Istituto di Chimica Generale dell'Università. 23 giugno 1947.

38. Vera EVDOKIMOFF. — Reazioni di organomagnesiaci con azometini alifatici e con esametilentetramina. — Nota I.

Le combinazioni organomagnesiache reagiscono con gli azometini per dare ammine secondarie secondo l'equazione:



(*) W. KLEMM, Z. angew. Chem., 51, 575 e segg. (1938).

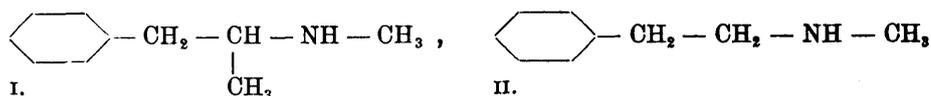
Busch e collaboratori (1) hanno realizzato molte di tali reazioni con azometini arilalifatici (benzalchilammine) ed aromatici (basi di Schiff): non si conoscono, invece, reazioni con azometini esclusivamente alifatici. Il motivo di questa lacuna lo si deve forse attribuire alla spiccata attitudine di questi a polimerizzarsi per dare prodotti che non conservano più la funzione azometinica.

Ho cercato di superare tale difficoltà mettendo assieme in soluzione eterea quantità equimolecolari dell'aldeide e dell'ammina primaria, fissando con solfato sodico anidro buona parte dell'acqua che si forma nella condensazione e versando immediatamente la soluzione così ottenuta nel pallone che contiene un eccesso del magnesiacio già preparato. I prodotti che si ottengono dalla reazione mostrano che effettivamente l'aldeide si condensa con l'ammina per dare la corrispondente combinazione azometinica e che questa reagisce con il magnesiacio secondo la normale reazione sopra indicata.

Con aldeide acetica, metilammina e magnesilbenzile si forma l'1-fenil-2-metilammino-propano (I), prodotto a carbonio asimmetrico, il cloridrato della forma. destrogira del quale è il farmaco noto sotto il nome di *pervitina* (2).

Si noti che con questo nuovo metodo tale ammina secondaria, di importanza farmaceutica come simpatomimetico, si forma da magnesilbenzile, aldeide acetica ed etilammina con una sola reazione e con una resa di prodotto grezzo abbastanza buona: ca. 40 % del teorico.

Con aldeide formica, metilammina e magnesilbenzile si forma la feniletilmetilammina (II), anch'essa già preparata per altre vie (3).



Non risulta che alcuno abbia mai fatto reagire l'urotropina con i magnesiaci. Difatti, considerata come una poliammina terziaria, con i magnesiaci dovrebbe dare solo prodotti di addizione che poi l'acqua dovrebbe decomporre in urotropina, idrocarburo e sale basico di magnesio. Ma se è vero, come è stato supposto (4), che la stabilità dell'urotropina venga meno quando essa, per qualunque motivo, perde la sua elevata simmetria, ciò deve avvenire anche quando si addiziona ai magnesiaci: pur in ambiente anidro,

(1) M. BUSCH und L. LEEFHELM, J. prakt. Chem. [2], 77, 20 (1907); M. BUSCH, Ber., 37, 2691 (1904); M. BUSCH und RINCK, Ber., 38, 1761 (1905).

(2) SCHMIDT, Arch. Pharm., 252, 120, 121 (1914); 253, 52 (1915).

(3) JOHNSON, GUEST, 42, 349 (1909).

(4) C. TOFFOLI, « Note di tecnica farmaceutica » in corso di pubblicazione sui Rendiconti Istituto Sup. di Sanità.

si realizzano allora le condizioni nelle quali l'urotropina può decomorsi e pertanto reagire con magnesiaci.

Effettivamente l'urotropina in quelle condizioni reagisce, e fra i prodotti di reazione ho riconosciuto la metilammina e la fenilettilmetilammina (II). Come si è detto, è probabile che l'urotropina con i magnesiaci formi dapprima una combinazione molecolare $C_6H_{12}N_4 \cdot R Mg X$ ⁽⁵⁾, ma la natura dei prodotti riscontrati induce a ritenere che essi si siano formati non per immediata ricomposizione di quella combinazione molecolare, ma piuttosto per una differente reazione del magnesiacio con l'urotropina o con i suoi prodotti di decomposizione: ma su tale reazione non si posseggono elementi sufficienti per tentare di schematizzarla con una equazione chimica.

Il modo migliore per separare e purificare le ammine che si formano come prodotto principale della reazione è il seguente: si decompone il magnesiacio con acqua e si acidifica, si estraggono con etere le sostanze non azotate, si alcalinizzano le acque e si sottopongono a distillazione in corrente di vapore. Si acidificano le acque distillate con HCl e si concentrano fino a secchezza. La purificazione del cloridrato si ottiene per soluzione in poco alcool assoluto e precipitazione con etere anidro.

Oltre alla ammine sopra nominate, nelle reazioni eseguite si sono identificati i seguenti prodotti: cloruro di benzile (rimasto in eccesso), toluolo (per decomposizione del magnesilbenzile), dibenzile (per reazione fra il cloruro di benzile e il magnesibenzenile), alcool feniletilico (per reazione dell'aldeide formica con il magnesiacio). Una notevole quantità di stirolo si è formata nella reazione a 180° con urotropina per eliminazione di sale basico di magnesio dal prodotto $C_6H_5-CH_2-CH_2-OMgCl$.

La ricerca verrà proseguita.

PARTE SPERIMENTALE

REAZIONE FRA MAGNESILBENZILE, ALDEIDE ACETICA E METILAMMINA

In un pallone munito di imbuto a rubinetto e di refrigerante a ricadere sormontato da valvola ad acido solforico si fecero reagire g 4,8 di magnesio (0,2 mol) con g 24,4 di cloruro benzile (0,2 mol) distillato di recente (p. e. 179°) che venne sciolto in etere anidro ed aggiunto a piccole porzioni. L'inizio della reazione si facilita innescando con un po' di magnesio scaldato in provetta con un cristallino di iodio e riscaldando brevemente a b. m.

Terminata l'aggiunta del reattivo, si completò la reazione a b. m. A parte si preparò una soluzione eterea di metilammina: in un pallon-

(5) F. RUNGE, Organometallverbindungen, I Teil, pagg. 209, 211. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H. Stuttgart (1932).

cinc
tila
idra
ran
seco

di 1

a q
e s

dei
tila
una
21°

pa
g 4

ces

in

rul

si c

dei

fre

Si

pe

lor

sal

est

al

cri

e s

zio

na

fr:

as

al

21:

cino per distillazione frazionata si introdussero g 15 di cloridrato di metilammina e poi, dall'imbuto a rubinetto, 30 cm³ di soluzione al 40% di idrato sodico. La metilammina gassosa venne fatta passare per il refrigerante e raccolta nell'etere anidro contenuto, assieme al solfato di sodio secco, in una beuta esternamente raffreddata con ghiaccio.

L'apparecchio, a tenuta, finisce con una valvoletta contenente un po' di mercurio allo scopo di limitare l'entrata dell'umidità e l'uscita del gas.

Operando rapidamente si titolò la soluzione eterea di metilammina: a questo scopo se ne prelevò una porzione (5 cm³), si versò in poca acqua e si titolò con acido normale in presenza di metilarancio.

Si preparò al momento l'aldeide acetica depolimerizzando la paraldeide: in un apparecchio a distillazione, simile a quello usato per la metilammina, si introdusse la paraldeide e si riscaldò dopo aver aggiunto una goccia di acido solforico conc.: l'aldeide monomera, che distilla a 21°, venne raccolta nella beuta raffreddata con ghiaccio.

Si mescolò una quantità di soluzione eterea fredda di metilammina, pari a g 3,1 di base (0,1 mol) con una soluzione eterea, pure fredda, di g 4,4 di aldeide acetica; si formò un intorbidamento, si aggiunse un eccesso di solfato sodico anidro e si agitò. Si tenne qualche minuto la beuta in ghiaccio ed infine si decantò tutta la soluzione eterea nell'imbuto a rubinetto. Nella soluzione eterea del magnesilbenzile, che nel frattempo si era raffreddata tenendo il pallone immerso in ghiaccio pesto, si fece cadere poco per volta la soluzione eterea dall'imbuto a rubinetto, agitando frequentemente. Finita l'aggiunta si fece bollire per due ore su b. m. Si distillò l'etere e il pallone di reazione contenente il residuo si immerse per altre due ore in b. m. bollente. Si aggiunse un po' di etere nel pallone e si decompose con ghiaccio ed acido solforico dil. Quando tutto il sale basico passò in soluzione, si separò lo strato eterico e si continuò la estrazione della strato acquoso, nettamente acido per acido solforico, con altro etere che si unì al primo (eteri B).

La soluzione acquosa (A) contiene basi che precipitano con acido picrico. Allo scopo di avere qualche dato di orientamento sulla quantità e sulla natura delle sostanze che si sono formate nella reazione, la soluzione venne portata al volume di 250 cm³ ed una parte aliquota esaminata col metodo dell'analisi riptografica⁽⁶⁾ operando una precipitazione frazionata con acido picrico.

Il risultato dell'analisi è riassunto nel diagramma della fig. 1: come ascisse si sono portate le quantità di acido picrico che vennero aggiunte al saggio e come ordinate le concentrazioni dello stesso reattivo riscon-

⁽⁶⁾ TOFFOLI, questa Gazzetta, 68, 277 (1938); TOFFOLI e FLAMINI, ibidem, 74, 219 (1944).

trate nella soluzione. Esso si riferisce ad un cm^3 della soluzione acquosa che, con l'aggiunta del reattivo e di acqua, raggiunge il volume complessivo di 10 cm^3 .

Dall'esame del diagramma si desume: 1) che l'acido picrico precipita con ogni probabilità una sola specie chimica e non una miscela di sostanze; 2) che in quelle condizioni di acidità la solubilità del picrato

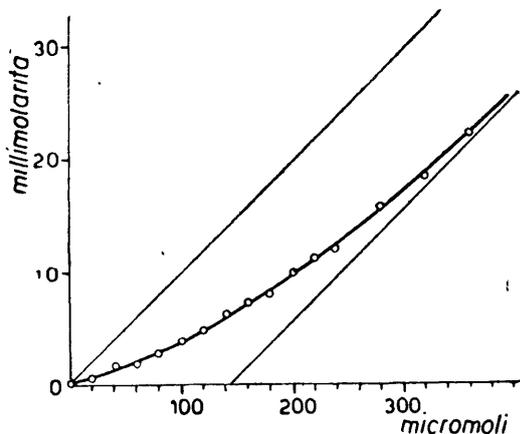


FIG. 1.

soluzione acquosa acida A venne alcalinizzata con idrato sodico ed estratta molte volte con etere etilico, la soluzione eterea venne essiccata su solfato sodico, filtrata e concentrata fino a secco, ed il residuo oleoso salificato con acido cloridrico conc.: si ottenne una massa cristallina che venne tenuta per alcuni giorni in essiccatore ad acido solforico assieme ad un becker contenente idrato sodico solido e poi ripetutamente cristallizzata da acetone: cristalli incolori a p. f. 140° ca.

Le prove di miscela eseguite con il cloridrato di pervitina (Lepetit) otticamente attiva (destrogira), che fonde però a 165° (la letteratura porta $172-174^\circ$) hanno dato i seguenti risultati: la miscela di 4 parti del cloridrato in esame e una parte del cloridrato di confronto fonde a $140-145^\circ$; la miscela fatta a parti uguali fonde a $143-148^\circ$.

Alla rimanente soluzione acida A si aggiunse una quantità di acido picrico pari a ca. $1/5$ di quella necessaria per precipitare tutta la base organica contenuta; si trascurò il precipitato e al filtrato si aggiunse un eccesso di soluzione di acido picrico. Si separò il picrato grezzo la cui purificazione risultò piuttosto laboriosa. I migliori risultati si ottennero sciogliendo il prodotto in molta acqua calda, trascurando il deposito oleoso denso che si forma sulle pareti e sul fondo del recipiente per lento raffreddamento della soluzione e concentrando a più riprese nel vuoto a

è di ca. 7 millimolarità, pari al 2,6%, e che quella del medesimo picrato, considerato come specie chimica indissociata, è molto bassa: inferiore a molarità ($10^{-4},3$) che la quantità di base che s'è formata nella reazione è di moli 0,04 (micromoli 160 ca. per 250 cm^3) e che quindi la reazione ha dato una resa sul teorico del 40% circa.

Per la separazione e la identificazione del prodotto principale della reazione si seguirono due vie. Parte della

b. m. la
Fra i va
rulerenti a
fra 115°
fonde a
prismatico

pe
La s
distillazi
anche do
a 271° p
tenne pu
con due
che è sta

RE

Si p
metilam
fredda c
l'aldeide
scaldame
la soluz
sidadione
delle du
mo-mole
anidro c
che cont
ghiaccio

Si c

La l
stillata
tutamen
anidro e
cloridric
rico e sq
venne sc
etilico a
alcool e
e di agh

b. m. la soluzione limpida, satura a freddo, evitando di superare i 45°. Fra i vari depositi che si formarono, alcuni non erano oleosi ma polverulenti a p. f. superiore a 100°. Si riunirono le frazioni a p. f. compreso fra 115° e 120° e si cristallizzarono da acqua: si ottenne un prodotto che fonde a 126° e che al microscopio si presenta in agglomerati di forme prismatiche striate.

trov. % : acido picrico 60,5;

per $C_{10}H_{15}N + C_6H_2(NO_2)_3OH$ calc. : 60,6.

La soluzione eterea B venne concentrata ed il residuo sottoposto a distillazione frazionata: fino a 200° passano liquidi che tali si mantengono anche dopo raffreddamento e che non sono stati esaminati, mentre da 240° a 271° passa un prodotto che solidifica a temperatura ambiente. Lo si ottenne puro a p. f. 52° in microcristalli lamellari molto ben sviluppati, con due cristallizzazioni da alcool etilico: per le sue caratteristiche fisiche è stato identificato come dibenzile (p. f. e p. e. 284°).

REAZIONE FRA MAGNESILBENZILE, ALDEIDE FORMICA E METILAMMINA

Si prepararono le soluzioni eterree di magnesilbenzile (0,2 mol) e della metilammina nel modo già descritto. Si preparò una soluzione eterea fredda di aldeide formica in apparecchio simile a quello adoperato per l'aldeide acetica, depolimerizzando il triossimetilene in polvere per riscaldamento in presenza di una traccia di acido solforico conc. Si titolò la soluzione eterea dell'aldeide col metodo acidimetrico, basato sull'ossidazione ad acido formico con acqua ossigenata. Si unirono quantità delle due soluzioni fredde di ammina e di aldeide, pari ad 1/10 di grammo-molecola, si agitò la soluzione per qualche momento con solfato sodico anidro e si decantò nell'imbuto a rubinetto dell'apparecchio a reazione che conteneva già il magnesilbenzile, pure raffreddato esternamente con ghiaccio. Si proseguì come già detto per la reazione precedente.

Si ottenne un liquido acquoso acido A ed una soluzione eterea B.

La soluzione acquosa A venne alcalinizzata con idrato sodico e distillata in corrente di vapore. Le acque distillate vennero estratte ripetutamente con etere etilico, la soluzione eterea essiccata su solfato sodico anidro e concentrata fino a secco. Al residuo si aggiunse $\frac{1}{2}$ cm³ di acido cloridrico conc.: anche dopo due giorni di essiccamento su acido solforico e soda caustica non si ottenne la cristallizzazione del residuo. Questo venne sciolto allora in alcool assoluto e precipitato con un eccesso di etere etilico anidro. Sul precipitato oleoso venne ripetuto il trattamento con alcool ed etere ottenendo stavolta un bel precipitato di minute scagliette e di aghetti di aspetto sericeo che fondono a 156° ca.:

trov. % : HCl 21,03 ;
per $C_9H_{13}N \cdot HCl$ calc. : 21,05.

In letteratura si trova per il cloridrato biidrato: tavolette, da alcool ed etere, p. f. 152-154° (7); per il cloridrato anidro, tavolette da alcool ed etere, p. f. 156-157°; e per il picrato p. f. 141° (8).

Sul residuo rimasto dalla soluzione B, dopo aver recuperato l'etere, venne eseguita una distillazione frazionata e le singole porzioni vennero sottoposte ad ulteriore frazionamento. Fra 110° e 116° passa quasi esclusivamente toluolo (p. e. 111°); la frazione che passa fra 160° e 200° contiene cloruro di benzile (p. e. 111°); la frazione che passa fra 220° e 240° contiene sostanze a funzione alcoolica: difatti per benzoilazione si ottiene un liquido che alla prova di saponificazione dà il seguente risultato: g 0,575 di prodotto benzoilato consuma cm^3 1,9 di alcali N. Se si suppone che la benzoilazione si sia portata sull'alcool feniletilico o suoi isomeri, si desume che la frazione (non benzoilata) esaminata debba contenere il 60% ca. di alcoli. L'ultima frazione che distilla fra 230° e 275° lascia cristallizzare il dibenzile, che purificato dall'alcool fonde a 52°.

REAZIONE FRA MAGNESILBENZILE E UROTROPINA

Al magnesilbenzile (0,1 mol) preparato nel modo sopradescritto si aggiunsero g 3,5 di urotropina (0,025 mol) finemente polverizzata e tenuta in essiccatore su acido solforico. Si distillò via l'etere, si aggiunse 40 cm^3 di xilolo e si tenne a b. m. ad olio alla temperatura prima di 140° per 6 ore; si aumentò poi la temperatura, distillando via lo xilolo, fino a raggiungere nel bagno 180° ca. Si decompose il residuo con ghiaccio (senza acidificare!) si estrasse con etere. Alla sospensione acquosa di sali basici di magnesio si aggiunse cloruro di ammonio ed ammoniaca e si estrasse di nuovo con etere che si unì al precedente. Il residuo ottenuto per evaporazione dell'etere, costituito in buona parte da sostanze basiche resinose che non si sono potute purificare, venne trascurato.

Su una porzione aliquota leggermente acidificata della soluzione acquosa contenente i sali di magnesio e di ammonio venne eseguita una precipitazione frazionata con acido picrico: questo reattivo precipita probabilmente una sola sostanza basica il cui picrato è relativamente molto solubile in acqua ma meno del picrato di urotropina.

In base ai risultati così ottenuti, si operò nel seguente modo: si aggiunse g 0,7 di acido picrico a tutta la soluzione acquosa neutralizzata con acido cloridrico, si formò un precipitato piuttosto resinoso mentre

(7) Vedi nota (3).

(8) DECKER, BECKER, Ber., 45, 2409 (1912); Ann., 395, 368 (1913).

l'aggiunta al liquido di altri 2 g di acido picrico produsse un precipitato fioccoso che si è purificato per successive cristallizzazioni da acqua. Si ottenne un prodotto che comincia ad alterarsi verso 200°, e si decompone verso 205°; a temperatura più alta carbonizza.

L'analisi ha dato il seguente risultato:

trov. % : acido picrico I) 87,8; II) 88,9;
 per $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ calc. : 88,0.

In letteratura al picrato di metilammina si attribuisce il p. f. 207°.

Si è ripetuta la reazione nello stesso modo già descritto. Distillato via lo xilolo si è aggiunto dell'etere e si è decomposto con ghiaccio ed acido cloridrico diluito fino ad ottenere reazione nettamente acida. Si è separato l'etere e si sono estratte più volte le acque con altro etere. Si riunirono i vari eteri (B). La soluzione acquosa venne alcalinizzata e sottoposta a distillazione in corrente di vapore. Le acque vennero estratte 4 volte con etere e gli eteri riuniti (A), seccati su solfato sodico anidro e distillati. Al residuo si aggiunse una quantità di acido cloridrico concentrato sufficiente per ottenere la completa salificazione; si tenne qualche giorno in essiccatore su acido solforico concentrato e soda caustica, si sciolse in residuo in alcool assoluto e lo si precipitò con etere anidro. Dopo alcune settimane si raccolse un precipitato che si lavò con etere anidro e si conservò in essiccatore.

Begli aghetti bianchi che fondono a 139-140° e che non furono ulteriormente purificati.

trov. % : N 6,4; Cl 17,1 ;
 per $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ calc. : 6,7 17,15.

Il prodotto fu sicuramente identificato come picrato: la soluzione acquosa del cloridrato trattata con una soluzione satura di acido picrico dà un precipitato che, cristallizzato due volte da acqua, si ottiene in forma di aghetti lunghi di colore giallo chiaro che fondono a 141-142°.

trov. % : N I) 15,23; II) 15,28;
 per $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ calc. : 15,40.

La reazione fornisce quindi la stessa fenilettilmetilammina (II) già ottenuta nella reazione con aldeide formica e metilammina.

Sul residuo rimasto dopo aver recuperato l'etere della soluzione B si eseguì una distillazione frazionata e sulle singole porzioni ottenute si ripeté un simile frazionamento.

Oltre ai prodotti già identificati nella reazione eseguita con aldeide formica e metilammina e cioè toluolo, cloruro di benzile, alcoli e dibenzile, si ottenne una forte quantità di un prodotto che passa fra 136° e 145°. E' stato identificato come stirolo per il punto di ebollizione (lo

stirolo puro bolle a 145°) e per la capacità ad aggiungere istantaneamente bromo (°).

Esprimo al prof. Toffoli i più vivi ringraziamenti per i consigli che mi ha dato nel corso della presente ricerca.

RIASSUNTO.

Per reazione del magnesilbenzile con: 1) aldeide acetica e metilamina; 2) aldeide formica e metilamina e 3) urotropina, si ottennero i seguenti prodotti principali: dalla 1ª reazione, β-fenilisopropilmetilamina (1); dalla 2ª e dalla 3ª reazione, fenilettilmetilamina, oltre a prodotti secondari di minore importanza.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica. 7 febbraio 1947.

39. Aldo MAYER. — Osservazioni sul sistema zinco-alluminio-nichel.

In un precedente lavoro (1) ho compiuto delle ricerche sul sistema Zn-Al-Fe in vicinanza dell'angolo dello zinco, constatando che tutto il ferro si separa primario sotto forma di Al_3Fe , mentre la lega Zn-Al restante, si comporta nel modo identico, che nel sistema binario. Presentemente ho esaminato il sistema Zn-Al-Ni in vicinanza del lato Zn-Al. Sul diagramma di stato di questo sistema, non si hanno notizie bibliografiche, eccettuata una nota di V. Fuss (2), nella quale è presentata una sezione verticale tra la composizione Al_2Zn_3 e Al_3Ni , analoga a quella tra Al_2Zn_3 - Al_3Fe elaborata nella stessa nota.

Riguardo ai sistemi marginali, ho accennato dello Zn-Al nel precedente lavoro, dove ho riportato pure la bibliografia. Il sistema Al-Ni in vicinanza al lato dell'alluminio è simile al sistema Al-Fe: si forma il composto Al_3Ni , che dà con l'alluminio un eutettico contenente il 4,25% di nichel e che fonde a 640°; la solubilità del nichel nell'alluminio è minima (circa 0,25%). A differenza dell' Al_3Fe — l' Al_3Ni si forma per trasformazione peritettica del composto Al_2Ni a 842°, il quale Al_2Ni si forma a sua volta per trasformazione peritettica a 1132° dall' $AlNi$. Caratteristico del sistema è l'alto massimo di fusione del composto $AlNi$ (1640°). Verso il lato del nichel, si ha a 1360° un eutettico ed a 1362°, una trasformazione peritettica (3).

(°) BLYTH, A. W. HOFMANN, Ann., 53, 306 (1845).

(1) Questo volume pag. 55.

(2) Z. Metall., 16, 24 (1924) e Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen, J. Springer, Berlino, pag. 159 (1934).

(3) A. G. C. GWYER, Z. anorg. allgem. Chem., 57, 113 (1908); K. BECKER, Z. Physik, 16, 165 (1923); A. WESTGREN e A. ALMIS, Z. physik. Chem., B, 5, 14 (1929); J. SCHRAMM, Z. Metall., 33, 347 (1941).