DELL' AZIONE DELL' ETERE PERCLORICO
SUI SALI ALCALINI DEGLI ACIDI ORGANICI VOLATILI.
LETTERA DEL PROF. F. MALAGUTI.

Ciò che vi ho detto nell'ultima mia lettera si riferisce ai sali degli acidi monobasici. L'ordine logico mi ha condotto naturalmente ad esaminare l'azione dell'etere perclorico sui sali alcalini degli acidi organici volatili e bibasici. Or sebbene le mie esperienze non siano ancora terminate, ho divisato parlarvi di alcuni risultamenti già ottenuti, avvegnachè essi aumentano l'importanza dell'etere perclorico in guisa da farne uno de' corpi più curiosi della Chimica.

Ma pria di tutto debbo rettificare un malinteso, forse effetto di distrazione, che mi ha indotto a descrivere in un modo molto inesatto un fatto semplicissimo in se stesso, cosa che non potrei attribuire che alla fretta con cui ho redatto la mia lettera scritta di memoria.

Voi non avete forse badato che l'equazione

inserita alla pagina 263 del 1.^o vol. del vostro Giornale, non adempie alla condizione dell'eguaglianza, dappoichè i due membri non racchiudono lo stesso numero di elementi. È quasi superfluo il dire che ammettendo la formazione dell'acido formico nella reazione dell'etere perclorico sui formiati, si ammetterebbe un fatto, se non impossibile, almeno pochissimo probabile. Difatti per qual ragione gli elementi del sale *demetallizzato* subiscono una combustione incompiuta allorchè sono sottoposti all'azione dell'etere perclorico? Perchè la quantità di ossigeno che interviene nella reazione non basta a bruciare tutti gli elementi dell'acido. Ma nel caso speciale de' formiati alcalini, questi dopo d'aver perduto il loro metallo, possono trasformarsi intieramente in acido carbonico ed in acqua, e subire per conseguenza una combustione totale. Eccone la dimostrazione: $C^2HO^4M + O - M = 2CO^2 + H_2O$. Il che significa che se ad un formiato alcalino si porta via il metallo, e nel posto di esso si mette una quantità equiva-

lente di ossigeno, si avranno gli elementi necessari per formare acqua ed acido carbonico. Questa è precisamente la reazione che si stabilisce tra l'etere perclorico ed i formiati alcalini, la quale è semplicissima e dev'essere rappresentata nel modo seguente:

Fra tutti i sali di acidi monobasici, sui quali ho sperimentato sinora, i formiati sono i soli che producano acqua, e teoricamente parlando, non dovrebbero rigenerare l'acido normale. Se nel fatto avviene l'opposto, ciò dipende da una azione secondaria che s'intende facilmente. È noto difatti che l'etere perclorico quando vien riscaldato alla temperatura di 300°, si scinde in C^4Ch^6 e $\text{C}^4\text{Ch}^4\text{O}^2$: è noto altresì che l'aldeide clorica $\text{C}^4\text{Ch}^4\text{O}^2$ in contatto dell'acqua si trasforma in acido cloracetico ed in acido idroclorico; ora nella reazione dell'etere perclorico sui sali alcalini non si può evitare la decomposizione ignea di una piccola quantità di etere, e per conseguenza la produzione accidentale dell'aldeide clorica, che in contatto del vapor d'acqua, produce dell'acido idroclorico. Questo acido idroclorico è appunto quello che reagendo sopra una parte del formiato non ancor decomposto, rende libero l'acido formico. Questo acido è adunque un prodotto accessorio della reazione, come l'ossido di carbonio che va unito all'acido carbonico, e la cui origine si rannoda all'apparizione d'una piccola quantità di materia carbonosa ed umica. Del resto i Chimici non ignorano che le reazioni chimiche non sono mai d'una nettezza matematica, e che il merito dello sperimentatore consiste appunto nello sceverare i fenomeni primari ed essenziali da quelli che sono secondari ed accidentali.

Per conseguenza il senso generale nel quale deve intendersi la reazione che vi ho annunziato nell'ultima mia lettera resta invariato: l'etere perclorico toglie il metallo ai sali alcalini degli acidi organici volatili e monobasici, e cedendo ad essi il suo ossigeno, si converte in protocloruro di carbonio. Dall'altra parte il sale che ha perduto il metallo ed acquistato l'ossigeno in sua vece, si risolve in prodotti di combustione, la quale sarà totale o parziale, secondo che la som-

ma delle molecole d'ossigeno è o non è in quantità sufficiente per operare tale combustione.

Vengo ora all' azione dell'etere perclorico sui sali alcalini degli acidi polibasici. L'esperienze che ho fatto finora non si aggirano che sopra i succinati ed i canforati neutri di soda o di potassa, ed io non intendo parlarvi che de' risultati che si riferiscono a questi due generi di sali. Più tardi spero di potervi parlare de' pirocitrati, de' ftalati, degli adipati ec.

Allorquando si distilla una molecola di etere perclorico con tale una quantità di canforato o di succinato alcalino neutro che non contenga più di una sola molecola di metallo, si vede ben presto che l'etere perclorico rimane in eccesso, poichè la più gran parte di esso distilla senza essersi alterato. Se al contrario si distilla una molecola di etere in contatto con una intiera molecola del sale, contenente per conseguenza due molecole di metallo, la reazione procede regolarmente e si ottiene un cloruro alcalino, senza traccia di carbonato, del clorossetoso C^4Ch^5O , de' gas combustibili misti a gran quantità di acido carbonico, dell'acqua, il corrispondente acido anidro (anidride succinica o canforica) e del carbone.

Per conseguenza l'etere perclorico agendo sui sali degli acidi bibasici, non fa altro che togliere ad essi i due equivalenti di metallo, senza punto cedere il suo ossigeno. Ecco adunque non solo una linea nettissima di separazione tra gli acidi monobasici e bibasici; ma inoltre una reazione non preveduta che mette in chiara luce l'individualità degli acidi bibasici. Non si potrebbe difatti, senza commettere un barbarismo scientifico, formulare il sale neutro d'un acido bibasico con un simbolo il quale non racchiuda che una sola molecola di metallo: adesso è ben chiaro che le formule SO^2 , KO ; CO^2 , KO ec. non esprimono che un mezzo atomo di questi sali. Ma pria di passare ad altre considerazioni, paragoniamo per mezzo di formule i due generi di reazione sopra descritti:

Per i sali degli acidi monobasici

Se ora si confrontano i termini corrispondenti delle due equazioni, non è egli evidente che l'etere perclorico può venire impiegato qual reagente atto a svelare la costituzione d'un acido incognito? Basterà a tal fine combinare l'acido con una base alcalina in modo da fare un sal neutro, e distillare quest'ultimo con una piccola quantità di etere perclorico. Se frai prodotti della distillazione si rinviene il clorossetoso C^4Ch^5O , l'acido incognito sarà bibasico; se invece si ottiene del cloretoso o protocloruro di carbonio, si tratterà di un acido monobasico. Quanto a distinguere la natura di tali prodotti non è necessario di farne l'analisi: basterà sottoporli all'azione del bromo e della luce solare. Si sa che in tali condizioni il protocloruro si trasforma in sesquicloruro di carbonio bibromico ($C^4Ch^4Br^2$) riconoscibile dall'odore e dalla proprietà di volatilizzarsi indecomposto. Il clorossetoso (C^4Ch^5O) esposto in un'atmosfera di vapor di bromo all'azione diretta de' raggi solari produce l'etere percloro-bromico ($C^4Ch^5Br^2O$), il quale si può riconoscere facilmente, perchè riscaldato ad un moderato calore si decompone, ed il suo bromo divien libero. Senza dubbio questo modo d'agire dell'etere perclorico somministrerà in avvenire il mezzo più conveniente di quanti ne sono stati proposti finora, onde stabilire la costituzione degli acidi organici volatili.

Ora io domando a me stesso: quale idea bisogna formarsi sulla costituzione dell'etere perclorico, il quale per l'azione del solfuro di potassio e di sali degli acidi bibasici si converte in clorossetoso; che coi sali degli acidi monobasici produce il cloretoso, e che riscaldato a 300° , si scinde in sesquicloruro di carbonio ed in aldeide clorica? Si ammette che l'etere perclorico sia l'etere ordinario nel quale il cloro si è sostituito all'idrogeno: in questi due corpi si vede sempre lo stesso tipo, la stessa forma, e lo stesso ordinamento molecolare. Nel 1846 mi sono permesso di dubitarne (v. *Annales de Chimie et de Physique* 3. S.^e t. xvi. p. 5): ora nel 1855 i miei dubbi non si sono ancora dileguati.

Rennes 17 Maggio 1855.