

potente sulla fibra muscolare, risultato al quale si giunge avendo cura quando si tratti di corpi volatili, come l'ammoniaca, di usare le opportune diligenze, altrimenti le emanazioni vaporose agiscono sul muscolo mentre lo sperimentatore crede di operare soltanto sul nervo. 6°. Che fra le sostanze organiche, l'acido lattico, l'acido acetico, la glicerina se concentrati sono attivi soltanto sul nervo, se diluiti, soltanto sul muscolo: l'alcool, l'etere, il cloroforme quasi inerti sul nervo sono molto efficaci se stimolano il muscolo: l'acido ossalico è affatto inattivo in ogni caso: la bile o la soluzione del taurocolato e gliccolato di potassa o di soda opera energicamente sul muscolo anche se diluita; vuole essere assai più concentrata per avere azione sul nervo. 7°. Che i muscoli di animali avvelenati col curaro si contengono come quelli nelle ordinarie condizioni: ed anco in essi ove si ritiene che i filamenti nervosi siano paralizzati, la contrazione incominciata nel punto toccato si trasmette per tutta la lunghezza delle fibre, le quali mostrano così di essere conduttrici di una maniera di stimolazione. 8°. Che i fenomeni della corrente indotta, si verificano nei muscoli contratti per stimolazione chimica come in quelli contratti per altra cagione.

Pisa, 19 Aprile 1859.

C. S.



SUI GLICOLI OSSIA ALCOOLI DIATOMICI; SIG. AD. WURTZ.

È noto che i grandi lavori del sig. Chevreul resero evidente l'analogia che passa fra i corpi grassi neutri e gli eteri composti e per conseguenza fra la glicerina e l'alcool. E primieramente questa analogia fu dimostrata dai fenomeni della saponificazione comparabili sotto ogni punto di vista, e per le condizioni che li provocano ed accompagnano e per la natura dei prodotti formati, alla scomposizione degli eteri composti.

Tra le prove le più concludenti, che citar si possono a quest'uopo, evvi il fatto così bene stabilito dal sig. Chevreul dell'assorbimento dell'acqua dai corpi grassi neutri, nei processi della saponificazione, il qual fatto in seguito si verificò a riguardo degli eteri composti. Dumas e Boullay dimostrarono in fatti, che la combinazione degli acidi con l'alcool va sempre accompagnata dalla formazione ed eliminazione di una certa quantità di acqua e che al contrario gli eteri composti per scindersi in acidi ed in alcool hanno bisogno di assorbire gli elementi dell'acqua; reazioni fondamentali che per la prima volta in questo lavoro veramente classico, furono rappresentate colle formule atomistiche.

Gmelin, volendo trarre una conseguenza dai risultati ottenuti dal Chevreul e Lecanu nella saponificazione della stearina, fu condotto a concludere che 1 equivalente di questa sostanza conteneva per 1 equivalente di glicerina 2 equivalenti di acido stearico (considerato come bibasico), meno gli elementi di 8 equivalenti di acqua, e che in generale i corpi grassi neutri rappresentano delle combinazioni di 1 atomo di glicerina con 2 atomi di un acido bibasico o 4 atomi di un acido monobasico meno 9 atomi di acqua (1). In seguito Duffy (2) ha mostrato che la quantità di stearina che saponificandosi forma 1 equivalente d'acido stearico non perde che 2 equivalenti di carbonio per formare della glicerina. Poteasi dunque concludere, che la quantità di stearina, che colla saponificazione somministra 3 equivalenti di acido stearico, perde nello stesso mentre 6 equivalenti di carbonio per formare della glicerina e che per conseguenza 1 equivalente di stearina dà saponificandosi 3 equivalenti di acido stearico per 1 equivalente di glicerina. Ma Duffy non seppe trarre dalle sue esperienze questa conclusione importante. Questo chimico chiamava 1 equivalente di stearina la quantità di questo corpo grasso che colla saponificazione dà 1 equivalente di acido stearico ed era riservato al sig. Berthelot di mostrare che il vero equivalente della stearina è la quan-

(1) *Handbuch der organischen Chemie*, tomo IV. pag. 199, 1848.

(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, tomo V. pag. 309, Gennajo 1855.

tà di questo corpo, che saponificandosi dà 3 equivalenti di acido stearico e 1 di glicerina. Il sig. Berthelot con numerose esperienze sintetiche provò che per saturarsi completamente, la glicerina si combina a 3 equivalenti d' un acido monobasico coll' eliminazione di 6 equivalenti d' acqua.

D' altra parte sappiamo che gli alcoli ordinarii, per eterificarsi, si combinano ad un solo equivalente d' un acido monobasico coll' eliminazione di 2 equivalenti d' acqua. Appoggiato su questo fatto, mi parve che fra la glicerina e gli alcoli ordinarii dovessero trovarsi degli alcoli particolari che per eterificarsi completamente, si avessero a combinare con 2 equivalenti d' un acido monobasico dando luogo all' eliminazione di 4 molecole d' acqua.

L' esperienza venne a confermare queste previsioni, ch' altri non aveva annunciate nè esplicitamente nè implicitamente.

Io riuscii a formare una serie di composti intermedi fra gli alcoli propriamente detti e la glicerina e le cui combinazioni segnano, per così esprimermi, il passaggio tra i corpi grassi neutri e gli eteri composti. Io nomai queste sostanze glicoli od alcoolici diatomici: gli dissi glicoli per indicare la doppia analogia per cui da un lato sono alla glicerina congiunti e all' alcool dall' altro; gli dissi alcoli diatomici, per esprimere ciò che nelle loro proprietà si trova di più fondamentale, cioè una capacità di saturazione doppia di quella degli alcoli ordinarii.

I glicoli da me ottenuti fino al dì d' oggi sono in numero di quattro, cioè:

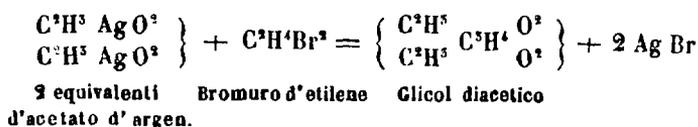
| | |
|-------------------------------|-----------------|
| Il glicol ordinario | $C^2H^6 O^3$ |
| Il propilglicol | $C^3H^8 O^3$ |
| Il butilglicol | $C^4H^{10} O^3$ |
| L' amilglicol | $C^5H^{12} O^3$ |

Io gli ottenni artificialmente per sintesi col gas olefico e coi suoi omologhi. È noto che questi idrogeni carbonati si uniscono direttamente al cloro ed al bromo per dar luogo a composti analoghi al liquor degli Olandesi, e che il gas olefico ed il gas propilene si combinano pure coll' iodio. Questi composti

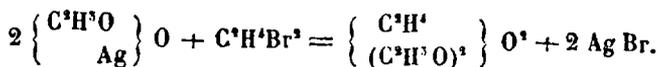
contengono 2 equivalenti di cloro, di bromo o d'iodo. Io riuscii a trasformarli direttamente in eteri dei glicoli trattandoli coi sali d'argento secchi. Dati gli eteri dei glicoli basta decomporli cogli alcali per isolare i glicoli stessi.

Supponiamo che, per es., si sia fatto reagire sopra 1 equivalente di bromuro di etilene $C^2H^4Br^2$, 2 equivalenti di acetato di argento, per doppia decomposizione formerassi del bromuro di argento e del glicol diacetico.

In questa reazione i 2 equivalenti di bromo si sono portati sui 2 equivalenti di argento, ed il radicale C^2H^4 sostituendo i 2 equivalenti di argento nelle 2 molecole di acetato di argento, congiunge i residui di queste molecole in maniera da formare una nuova combinazione. Infatti si ha



Oppure



La reazione viene determinata dalla forte affinità del bromo per l'argento. Nella mia Memoria sull'alcool butilico (1) io ho dimostrato per il primo che si potea tirar partito di questa affinità per formare gli eteri composti. In seguito, questo *metodo dei sali di argento* venne usato con successo da gran parte di chimici. Io me ne giovai nel corso di tutte le mie ricerche sopra la sintesi degli alcoli poliatomici. Questo metodo non lascia di essere dispendioso, circostanza che fino al presente incaglia la preparazione dei glicoli su di una vasta scala. Io ancora non potei operare che su di alcune centinaia di grammi di glicol e propilglicol e per prepararli io consumai

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3. serie tomo XLII. pag. 153. 1854.

successivamente una quindicina di chilogrammi di acetato di argento. Che se le ricerche che impredo ad esporre e che furono mia occupazione per ben tre anni, non sono ancora così complete quali si potrebbero desiderare, che se qualch'uno degli annunciati risultati non è stabilito con tutto il necessario rigore, prego il lettore a volere attribuire questo alla difficoltà incontrata nel procurarmi la materia prima necessaria alle mie operazioni.

PARTE PRIMA

Preparazione del glicol.

In prima ottenni il glicol facendo reagire l'ioduro di etilene sopra l'acetato d'argento. L'azione è istantanea e violenta. Per dirigerla convenevolmente, si opera nella seguente guisa: si polverizzano separatamente 5 grammi d'ioduro di etilene e 6 grammi di acetato d'argento secco, si mischiano e rapidamente s'introduce il miscuglio in un pallone. Tosto la reazione incomincia senza bisogno di riscaldamento; si svolgono abbondanti vapori bianchi misti a qualche vapore di iodio. Per mezzo d'un tubo ricurvo si conducono in un recipiente raffreddato. Mentre che si fa questa reazione, si introduce in un secondo pallone un altro miscuglio di 5 grammi d'ioduro di etilene e 6 grammi di acetato d'argento, operando come si è detto. Nel primo pallone, il quale ebbe tempo di raffreddarsi, si può introdurre subito un terzo miscuglio. Si prosegue in questo modo ad introdurre alternativamente nei due palloni i miscugli di acetato e di ioduro fino a che la provvista sia esaurita. Questa operazione frazionata è necessaria, perchè se si operasse sopra quantità più considerevoli, la reazione si manifesterebbe nel mortaio nell'atto del miscuglio e sarebbe impossibile di condurla a buon termine. In seguito si collocano i palloni, muniti d'un tubo ricurvo, in un bagno ad olio che si riscalda gradualmente fino a circa 300°. Sul principio passa dell'acido acetico colorato da un po' d'iodio, dopo che la temperatura gradualmente si eleva fino a circa 250°. Il liquido che passa nel recipiente è molto colorato dall'iodio libero. Si

sottomette questo liquido alla distillazione frazionata raccogliendo a parte, 1°. quello che passa avanti ai 140°, 2°. quello che passa fra 140° e 200°, 3°. quello che passa al disopra dei 200°. Le parti che sono volatili prima dei 140° contengono specialmente dell'acido acetico e si rigettano.

Il glicol diacetico abbonda nelle porzioni che distillarono fra 140 e 200°; con tutto ciò questa parte del liquido distillato contiene ancora dell'acido acetico (forse dell'acido acetico anidro) molto colorato da dell'iodio libero. Per mezzo di nuove distillazioni frazionate, si può ottenere del diacetato di glicol puro senza colore, che bolla a circa 187°. Però quando si voglia usare questo liquido per preparare il glicol, è cosa inutile una completa purificazione. Si può averne il glicol con ambi i metodi che altrove esporrò.

Riguardo a quella porzione di liquido che passò sopra ai 200°, essa contiene un composto acetico assai poco volatile. Quando si sommette alla distillazione non passa che sopra i 260°. Io ne feci diverse analisi che mi indussero a credere questo composto una acetina della glicerina $C^3H^5O^3$ inferiore alla glicerina ordinaria, e contenente il radicale triatomico acetilene C^3H^5 . È questo evidentemente un prodotto accessorio della reazione dell'ioduro di etilene sull'acetato d'argento, formatosi fuor di dubbio a cagione della violenza della decomposizione ed a seguito d' un' azione ossidante esercitata dal sale d'argento. Non ne osservai mai la formazione allorquando, per moderare la reazione, ho aggiunto dell'acido acetico cristallizzabile al miscuglio di acetato d'argento e d'ioduro di etilene.

Si può con vantaggio sostituire nella preparazione del glicol il bromuro d'etilene all'ioduro.

Per 100 parti di bromuro, si prendono 180 parti di acetato d'argento secco, che si prepara per doppia decomposizione coll'acetato di soda ed il nitrato d'argento. Si mischiano le due sostanze in un mortaio, aggiungendo una quantità di acido acetico cristallizzabile sufficiente per formare una pasta molle. S'introduce questa pasta in un matraccio a lungo collo, che si scalda per parecchi giorni a bagno maria. La reazione si compie lentamente in queste circostanze. Essa è compiuta allorchè una piccola porzione del miscuglio compressa entro la

In vero, a meno che non si voglia con un saggio preliminare determinare la quantità di acido acetico libero e combinato contenuto nel liquido, sarebbe cosa difficile il mettervi precisamente la quantità di potassa necessaria per saturarla completamente, e d'altra parte vi sarebbe il grave pericolo di aggiungere un eccesso di potassa. Conviene dunque fare una prima saturazione incompleta, con riserva di completarla in seguito.

Il pallone che contiene la massa solidificata s'introduce in un bagno ad olio che gradatamente si scalda fino da circa 250° ai 300°.

Distilla un liquido ordinariamente un po' colorato in giallo. A questo liquido, che contiene del glicol e l'eccesso di glicol acetico si aggiunge con precauzione della potassa caustica avendo cura di riscaldare fra due successive aggiunte di alcali. Il liquido si mantiene neutro, fino a che contiene del glicol acetico non decomposto; diviene alcalino una volta che, saturato tutto l'acido acetico, si aggiunga un leggiero eccesso di potassa. A questo punto, facile a determinarsi con precisione, l'operazione è terminata e nulla più resta a fare che di distillare di bel nuovo a bagno ad olio come si è indicato. Il liquido che ottiene non è glicol puro: contiene ancora d'acqua e qualche traccia d'un prodotto oleaginoso ed empireumatico. A separare questa impurità basta una nuova distillazione, raccogliendo quella parte che distilla al disopra dei 180°.

Decomposizione del glicol diacetico coll'idrato di barite. — Si adopra direttamente il liquido acido bollente dai 140° ai 200° la cui preparazione venne sopra descritta, senza sottometterlo ad una nuova distillazione, si decompone con una soluzione satura e bollente di idrato di barite. La decomposizione è immediata, quando l'acido acetico libero sia stato saturato dalla barite. La soluzione alcalina si va aggiungendo a piccole porzioni, fino a rendere il liquido decisamente alcalino. Si va in seguito scaldando per una o due ore, e se la reazione alcalina persiste ancora al termine di questo tempo, si può avere la reazione per completa. Si elimina l'eccesso di barite, facendo passare una corrente di acido carbonico a traverso al liquore alcalino, si evapora la soluzione, filtrata a bagno ma-

ria, la quale contiene dell' acetato di barite e del glicol. Questa evaporazione non vuolsi prostrarre troppo oltre perchè, quantunque la tensione del vapore del glicol a circa 100° sia debole, pure ne sfugge sempre una piccola quantità col vapore acqueo.

Si sospende l' evaporazione quando l' acetato di barite comincia a deporsi nel seno della soluzione calda, si lascia freddare ed al liquore si aggiunge 2 volte il suo volume di alcool concentrato. Si ha così un abbondante precipitato di acetato di barite che si separa col filtro. Il liquido alcoolico si scalda a bagno maria fino ad espellerne tutto l' alcool. Il vapore alcoolico non trasporta una quantità sensibile di glicol. Si colloca in seguito il pallone in un bagno ad olio e si prosegue la distillazione tenendo un termometro immerso nel vapore. La temperatura si mantiene lungo tratto fra 100° e 110°; valicato questo punto, il termometro si innalza rapidamente verso 186°. A questo punto si muta il recipiente per ricevere il glicol che distilla. Si compie questa distillazione elevando a gradi la temperatura del bagno ad olio fino a circa 300°. Il pallone deve essere spazioso, perchè accade sovente che il contenuto si gonfi: fenomeno dovuto alla presenza di una certa quantità di acetato di barite contenuto nel liquido che distilla.

Quanto al liquido acquoso passato fra 100° e 180 e che venne raccolto in separato recipiente, egli contiene del glicol in soluzione. Si lascia in una stufa ad evaporare spontaneamente. Il glicol rimane e puossi purificare colla distillazione.

Riassumiamo: decomposizione del bromuro di etilene coll' acetato d' argento in presenza dell' acido acetico cristallizzabile; trattamento del glicol così formato coll' idrato di barite, eccovi il processo cui io diedi la preferenza, ed il cui risultato è soddisfacente. Così in una operazione nella quale io aveva adoperati 350 grammi di bromuro di etilene e 620 grammi di acetato d' argento si ottennero 230 grammi di liquido acetico bollente al disopra di 140° e 47 grammi di glicol puro (I).

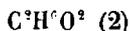
Proprietà del glicol.

Allo stato di purezza il glicol è un liquido senza colore, un po' vischioso, senza odore, d' un sapore zuccherino. La sua

densità a 0° è di 1,125, allo stato di vapore è gradi 2,164, teoricamente invece è di 2,146 l'equivalente corrispondendo a 2 volumi di vapore (1).

Il glicol bolle dai 197° ai 197,5 alla pressione di 0^m, 7645 essendo la bolla e l'asta del termometro bagnate dal vapore, ed un fil di platino essendo immerso nel liquido. Distilla senza alterarsi sino all'ultima stilla. La minima traccia di acqua ed in ispecie di glicol acetico abbassa il punto di ebollizione di qualche grado.

Raffreddato il glicol con un miscuglio di acido carbonico e di etere si fa gommoso senza solidificarsi intieramente. La sua composizione si esprime colla formola



essa ci viene così data dalle analisi, e dalla densità di vapore. Questa formola non differisce da quella dell'alcool che per 2 equivalenti di ossigeno di più contenuti nel glicol.

Il glicol è solubile in tutte le proporzioni nell'acqua e nell'alcool. Non si mischia coll'etere. Con tutto ciò questo liquido ne scioglie una piccola quantità. I rapporti della sua solubilità sono analoghi a quelli della glicerina.

Per quello che riguarda le proprietà dissolventi il glicol sta fra la glicerina e l'alcool. Con facilità sviluppando il calore scioglie l'idrato di potassa.

Scioglie tanto d'idrato di calce per acquistare una reazione alcalina e per precipitare coll'acido ossalico. Scioglie il carbonato di potassa, il cloruro di sodio e soprattutto il cloruro di calcio. Il sublimato vi è di tal guisa solubile a caldo, che la soluzione raffreddandosi si rappiglia in una sola massa solida.

Il solfato di potassa vi è quasi insolubile.

L'azione del cloro è meno energica sul glicol che sull'alcool; è lenta ed incompleta all'ordinaria temperatura ed alla luce diffusa. Si fa più energica col riscaldamento e dà luogo

(1) H²O = 2 volumi.

(2) C = 12
H = 1
O = 16

alla formazione di prodotti clorurati che bollono a temperature molto elevate e ch'io ancora non esaminai.

In contatto dell'acido fosforico anidro il glicol si annera. Si mischia coll'acido solforico scaldandosi molto e colorandosi appena, formandosi senza dubbio un acido analogo al solfovinico.

Azione del potassio e del sodio sul glicol. — Allorchè si gitta un pezzetto di potassio sopra del glicol puro, si manifesta immediatamente una vivissima reazione: il potassio fonde, muovesi così rapidamente sulla superficie del glicol, finisce per riscaldarsi al rosso e per infiammare l'idrogeno che si sviluppa. Il residuo annerisce. Io non riescii mai a moderare questa reazione, nè raffreddando il glicol nè adoperando piccolissimi pezzetti.

L'azione del sodio è più moderata. Il metallo si fonde e finisce per disciogliersi nel liquido che si scalda restando senza alcun colore. Si svolge dell'idrogeno puro. A misura che si aggiunge del sodio la reazione si rallenta, la massa prende maggiore consistenza, ed il sodio, si scioglie con maggiore lentezza. Per sciogliere 3³/₇ di sodio in 10 grammi di glicol, è necessario alla fine dell'operazione di immergere il vaso che contiene il miscuglio nell'acqua bollente. Dopo il raffreddamento ottiensì una massa bianca, che contiene il composto $C^3H^5NaO^2$ glicol monosodico, derivato dal glicol sostituendo un equivalente d'idrogeno con uno di sodio.

Non è mio avviso che questo sia l'unico prodotto della reazione, che anzi io stimo probabile che oltre al glicol monosodico, si formi in questa circostanza, una certa quantità di glicol disodico, mentre che un'altra parte di glicol rimane inalterata. In qual si voglia modo ella sia, la massa cristallina contenente del glicol monosodico fusa a un bagno ad olio a 190°, in contatto del sodio, svolge ancora dell'idrogeno, ed ottiensì una massa bianca, secca, deliquescente, solubile nell'alcool assoluto, dalla quale soluzione si precipita coll'etere, e che contiene il glicol disodico $\left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ Na^2 \end{matrix} \right\} O^2$. In 5 grammi di glicol, pervenni a sciogliere 3²/₄ di sodio, cioè una quantità vicinissima a quella che corrisponde a 2 equivalenti.

Ossidazione del glicol.

Azione del nero di platino. — Quando si umefà il nero di platino con una goccia di glicol, la temperatura si eleva immediatamente, si svolgono dei vapori bianchi esalando odore di zucchero d'orzo, il nero di platino si arroventa in varii punti, ed il glicol svanisce in pochi istanti, trasformato in prodotti volatili fra i quali predomina l'acido carbonico ed il vapore d'acqua. Questa reazione è così viva, che appena può dirsi lenta ossidazione.

Nondimeno, si giunge ad ossidare il glicol lentamente per mezzo del nero di platino, operando nella guisa seguente. In un matraccio a fondo piatto, si pone un miscuglio di nero di platino e di spugna di platino. Vi si fa arrivare una corrente di gas acido carbonico ed allorquando tutta l'aria fu espulsa s'introduce nel pallone del glicol disciolto in 3 volte il suo volume di acqua, in modo da bagnare il platino. Al momento del miscuglio si osserva ancora sviluppo di calore; ma questa azione è limitata; essa forse dipende da ciò che l'ossigeno condensato dal nero di platino non è completamente spostato dall'acido carbonico (II). Si adatta tosto al collo del matraccio un tubo diritto affilato ed aperto alla sua estremità, e si abbandona l'apparecchio così disposto a sè stesso. L'aria vi penetra a poco a poco per effetto della diffusione e l'ossidazione del glicol si fa lentamente. Alla fine di otto o dieci giorni il contenuto nel matraccio è divenuto fortemente acido. Si tratta con acqua bollente, ed il liquido filtrato si satura con calce, e si evapora fino a siccità. Quando si aggiunge dell'alcool al liquido concentrato, ed ordinariamente colorato dal sale di calce si ottiene un precipitato, che si sprema e si ridiscoglie nell'acqua bollente. Per il raffreddamento la soluzione lascia depositare dei piccoli cristalli mammellari risultanti da una combinazione di calce ed acido glicolico. Per purificarli, si precipitano di nuovo coll'alcool, e si ridiscoglie il precipitato nell'acqua bollente. Altrove si troverà l'analisi di questo sale così purificato.

Azione dell'acido nitrico sul glicol. Il glicol si scioglie nell'acido nitrico monidrato e dopo qualche istante lo decom-

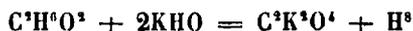
siroppo denso nel quale si vede qualche cristallo d'acido ossalico. Si allunga questo siroppo nell'acqua, si satura colla calce, si filtra; si evapora a bagno maria e si aggiunge al liquido concentrato dell'alcool assoluto. Si fa un deposito abbondante di glicolato di calce, che si purifica con varie cristallizzazioni nell'acqua. Questo sale contiene dell'acqua di cristallizzazione che perde a $100^{\circ},03^{\circ}$; 870 ne hanno perduta 0,194 ossia il 22,3 per 100, la soluzione concentrata e calda di questo glicolato di calce mescolata con una soluzione concentrata di nitrato d'argento, si colora leggermente in bruno e col raffreddamento lascia deporre delle pagliette quasi incolore di glicolato d'argento.

Il glicolato d'argento fu decomposto coll'idrogeno solforato, e filtrato il liquido nel vuoto. Nel lasso di pochi giorni la soluzione sciroposa si rappigliò in una massa di cristalli lamellari di acido glicerico puro (1).

Azione dell'idrato di potassa sul glicol. — A 5 grammi di glicol puro a poco a poco si aggiungono 8 grammi d'idrato di potassa recentemente fuso e polverizzato. Il miscuglio viene scaldato fino a 250° in un pallone surmontato da un tubo di sviluppo. La materia si gonfia senza annerirsi e lascia svolgersi in copia dell'idrogeno puro. Ne vennero raccolti 4325 centimetri cubi a $0,768$ ed a 19° . Il residuo contiene una grande quantità di ossalato di potassa, con una grande quantità di carbonato e forse anche di glicolato. Ridisciolto nell'acqua diede una soluzione colorata, che venne neutralizzata coll'acido nitrico. Una piccola quantità della soluzione neutra si precipitò con un eccesso di nitrato d'argento. Si ottenne dell'ossalato di argento; il liquido filtrato essendo stato scaldato abbandonò ridotto quel sale d'argento che tenea ancora in soluzione. Il resto del liquido contenente l'ossalato di potassa si decompose coll'acetato di piombo. L'ossalato precipitato lavossi, si diluì nell'acqua e si scompose coll'idrogeno solforato. Si raccolse qualche grammo di acido ossalico. Dal detto risulta che la potassa esercita sul glicol una energica azione ossidante.

(1) Veggasi a questo riguardo la Memoria di Kékulé, *Annalen der Chemie und Pharmacie* tomo cv. pag. 286, e *Annales de Chimie et de Physique*, 3. série tome LIII. pag. 496.

L'acido ossalico predomina fra i prodotti di questa ossidazione che viene rappresentata dall'equazione:



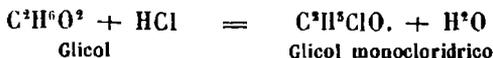
la quale equazione spiega ancora per qual ragione si sia raccolta nella precedente esperienza una così grande quantità di idrogeno.

Azione dell'acido cloridrico sul glicol. — Si scalda a bagno maria in un tubo chiuso del glicol saturo di gaz acido cloridrico. Dopo ventiquattro ore aperto il tubo si trova che il gaz cloridrico è sparito. Saturato di nuovo il liquido con lo stesso gaz si scalda poi una seconda volta. La stessa operazione si ripete una terza volta, il liquido emette vapori di acido cloridrico. Giudicata a tal segno terminata la reazione, si sottomette il prodotto alla distillazione frazionata. Passa sul principio dell'acqua carica di acido cloridrico, ma tosto il termometro s'innalza a 110° e si mantiene per qualche tempo fra 110° e 114° e finisce per portarsi a 130°. Verso i 140° distilla. Non contiene dunque più di glicol.

Il prodotto che passò dai 110° ai 114° sebbene abbondante non è puro; è acido e contiene dell'acqua. Dopo varie distillazioni frazionate il punto di ebollizione dei liquidi che distillarono al disopra di 114° si avvicina ai 130°, e si finisce per ottenere un liquido che bolle a circa 128°. Questo liquido è senza colore, insipido, solubile in tutte le proporzioni nell'acqua, esposto alla fiamma d'una lampada la colora in verde bruciando esso stesso. L'analisi ci condusse a dargli la seguente formola:



evidentemente questo liquido si formò per la seguente reazione:



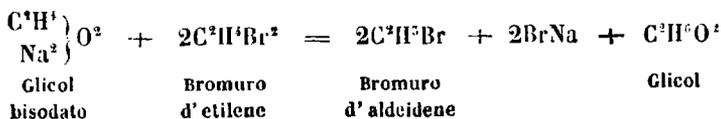
nella quale equazione, Cl sostitui HO come si vede paragonando le seguenti formole:

Le seguenti esperienze furono intraprese per preparare l'etere del glicol. È noto, grazia alle ricerche del sig. Williamson, che l'etere ordinario si forma per l'azione dell'ioduro di etile sull'alcool sodato. Si cercò da prima di effettuare la formazione dell'etere del glicol in analoghe circostanze.

Azione del bromuro di etilene sul glicol iodato. — Grammi 8,4 di glicol bisodato $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{Na}^2 \end{array} \right\} \text{O}^2$ s'introducono in un pallone con 12 grammi di bromuro di etilene. Il pallone viene messo in comunicazione con un recipiente circondato da un miscuglio refrigerante, cui è aggiunto un tubo adduttore proprio a raccogliere il gaz.

L'apparecchio così disposto, si scalda il pallone per parecchie ore; non si svolgono che alcune bolle di aria. Nel recipiente si è condensato un liquido volatilissimo, infiammabile, che brucia con fiamma fuliginosa e con sviluppo di vapori d'acido bromidrico; questo liquido insolubile nell'acqua e più denso di essa è il bromuro di aldeidene la cui formola è: $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}$.

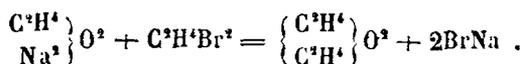
Il pallone contenente il residuo fu scaldato a bagno ad olio fino a 230° , passò una piccola quantità d'un liquido da cui colla distillazione si estrasse un grammo e mezzo di glicol puro rivivificato. Questi fatti indicano che solo metà del glicol sodato fu attaccata dal bromuro di etilene e che i prodotti di questa reazione sono glicol rivivificato e bromuro di etilene, secondo la seguente equazione:



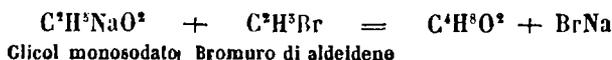
Per accertarsi che la cosa era veramente così, si esaminò il residuo rimasto nel pallone, il quale sciolto nell'acqua si mostrò fortemente alcalino, prova evidente che egli conteneva ancora del glicol bisodato. Egli conteneva allo stato di bromuro grammi 4,91 di bromo, cioè pressochè la metà del bromo adoperato nei 12 grammi di bromuro di etilene.

Questo esperimento prova, che è impossibile, almeno nelle

accennate condizioni di potere sostituire ai due equivalenti di sodio del glicol bisodato il radicale diatomico C^2H^4 . Esso tende a dimostrare che il composto $\left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix} \right\} O^2$ che sarebbe al glicol ciò che l'etere $\left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix} \right\} O$ è all'alcool $\left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ H \end{matrix} \right\} O$ realmente non esiste. Nel tentare la suddetta esperienza si nutriva la speranza che tale composto si sarebbe formato in virtù della seguente equazione:



Azione del bromuro d'aldeidene sul glicol monosodato. — Per assicurarsi se l'etere doppio in questione si formasse per l'azione del bromuro di aldeidene nel glicol monosodico, secondo che indicherebbe quest'equazione:



si sciolsero 7 gram. di sodio in 18 grani di glicol, ed al glicol monosodato formatosi si aggiunsero 30 gram. di bromuro di aldeidene. Il miscuglio venne scaldato per più ore a bagnomaria in un matraccio di vetro di grande spessore (III). L'esperienza terminata si immerge il matraccio in un miscuglio refrigerante e se ne rompe la punta affilata. Il gaz violentemente compresso si sviluppa con una specie di esplosione. Raccolte alcune campanelle di questo gaz e trattatolo col cloro si formarono delle gocciollette oleaginose che la potassa alcoolica decompone con sviluppo d'un gaz infiammabile e che brucia con fiamma verde ai bordi. Ciò che mostra che il gaz così trattato fosse del gaz oleifico.

Il matraccio dopo fu scaldato a bagno ad olio gradatamente sino a circa 300°. Ad una elevata temperatura se ne svolsero dei vapori che si sono condensati in un liquido denso e zuccherino. Questo liquido di cui si raccolsero 6 grammi avea esattamente la composizione del glicol. Il residuo era formato

di bromuro di sodio e d'un sale di soda solubile nell'alcool. La soluzione alcoolica evaporata a siccità ripigliata con acqua e distillata con qualche goccia di acido solforico diede un liquido acido dotato dell'odore dell'acido acetico, ma che riduceva il nitrato d'argento.

Azione del cloruro di zinco sul glicol. — Il glicol scioglie il cloruro di zinco anidro in abbondanza e con sviluppo di calore. Quando si lascia il miscuglio a sè stesso, non si osserva reazione di sorta; soltanto il liquido si solidifica col raffreddamento. Senza dubbio in tali circostanze si fa una combinazione del glicol e del cloruro di zinco.

Riscaldando il miscuglio ha luogo una vivissima reazione. Per studiarla s'introdussero 30 grammi di glicol in ampio pallone, e a poco a poco si aggiunsero 50 grammi di cloruro zinco recentemente fuso e polverizzato. Il pallone munito d'un tubo curvato ad angolo acuto viene immerso in un bagno ad olio e gradatamente scaldato fino a 250°. Il contenuto gonfiò molto e si sollevarono abbondanti vapori. Si condensarono in un recipiente circondato da un miscuglio frigorifero, senza che si svolgesse altro gaz. Terminata l'operazione, si trovò nel pallone un residuo nerastro, e nel recipiente due liquidi, cioè uno strato oleaginoso galleggiante sopra uno strato acquoso. Con uno imbuto vennero separati. Il liquido acquoso teneva due prodotti in soluzione: dell'aldeide ed un liquido volatile verso 70° a 80°. Venne distillato avendo cura di condensare i vapori in un piccolo pallone immerso in un miscuglio refrigerante. Si sospese la distillazione quando il termometro segnò 95°. Il liquido distillato fu sottomesso ad una seconda distillazione. Cominciò a bollire a 22° e non si raccolse che ciò che passò avanti dei 40°. Questo era un liquido incolore, mobilissimo, esalante l'odore caratteristico dell'aldeide. Venne diluito con tre volte il suo volume di etere anidro, e si condusse nel miscuglio una corrente di gaz ammoniacco. Si formarono abbondanti cristalli di aldeide-ammonica. Se ne sciolse una piccola quantità nell'acqua ed alla soluzione si aggiunsero alcune gocce di nitrato argenteo; e scaldando leggermente l'argento si depositò in un bello specchio metallico.

Il liquido volatile sopra i 40° che rimase nel pallone do-

po la distillazione dell'aldeide, si trattò con qualche pezzetto di cloruro di calcio secco, che si sciolse; mentre si andò formando alla superficie della soluzione acquosa uno strato etereo insolubile. Si separò questo liquido mediante un piccolo imbuto e si rettificò dopo averlo disidratato con un po' di cloruro di calcio.

Durante questa rettificazione passò da prima un poco di aldeide; ma rapidamente il termometro si elevò a 70°. A questa temperatura non rimase stazionario, ma continuò a montare fin sopra 100°. Si raccolse un prodotto che passò a circa 80°, ed un altro che passò dai 90 ai 100°. Aveva il primo un odore piccantissimo ed un sapore fortemente acre e piccante; si poteva mescolare con l'acqua in tutte le proporzioni e la soluzione riducea all'istante il nitrato d'argento ammoniacale. Questo liquido pare isomero coll'aldeide.

Quello che passò fra 90 e 100° probabilmente è identico al precedente, ed infatti uguale ne possiede l'odore, il sapore e la solubilità nell'acqua. Soltanto egli va mescolato ad una piccola quantità di prodotti ricchi di carbonio.

A questi prodotti si deve l'elevarsi del punto di ebollizione. Avendo però ottenuta una piccolissima quantità di questo liquido io non posso esattamente indicarne la natura, e non è impossibile che esso sia l'omologo dell'alcool acrilico C^5H^8O .

Il liquido oleaginoso, di cui si parlò più sopra che fu separato dai prodotti acquosi formati contemporaneamente ad esso lui, non era un prodotto omogeneo. Venne distillato, ma il suo punto di ebollizione si elevò quasi uniformemente dai 100 ai 250°, ed a questa temperatura non avea ancor distillato tutto. In modo generico volendo io conoscere la composizione di questo liquido, sottomisi all'analisi le porzioni che passarono verso i 200°.

Ecco il risultato dell'analisi in numeri centesimali.

| | |
|--------------------|------|
| Carbonio | 84,4 |
| Idrogeno | 10,6 |
| Ossigeno | 5,0 |

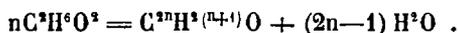
Il prodotto è molto ricco di carbonio, e poverissimo d'ossigeno, forse è un miscuglio di idrogeni carbonati con qualche

prodotto ossigenato. In ogni caso il carbonio predomina sull'idrogeno ed è facile l'assicurarsene dividendo i sopradetti numeri pei rispettivi equivalenti.

Infatti, questo prodotto oleaginoso puossi riguardare come risultato di una disidratazione più completa di quella che produce l'aldeide. Il glicol contiene 2 equivalenti di ossigeno (1) che in fin dei conti si possono togliere allo stato di acqua. Perdendo 2 equivalenti di acqua si trasformerebbe in un idrogeno carbonato C^2H^2 che probabilmente non esiste libero, e che allo stato nascente si trasforma per mezzo d'una vera complicazione molecolare in carburi d'idrogeno dove il carbonio predomina.

Quanto alla formazione dei prodotti ossigenati, se ne può trovar la ragione, ammettendo che parecchi equivalenti di glicol sopportino una disidratazione più completa che quella che dà origine all'aldeide, meno completa di quella che produce gli idrogeni carbonati.

Cosicchè si ha questa reazione:



od altre analoghe.

In ogni caso il cloruro di zinco agisce come sollecitatore della formazione dell'acqua. Tagliando al glicol 2 equivalenti di acqua il converte in aldeide:



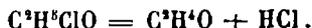
Debbo qui aggiungere che il cloruro di antimonio $SbCl^3$ si scioglie in abbondanza nel glicol. Sottomesso il miscuglio alla distillazione, passano vapori di acido cloridrico ed un liquido acido, cui va mischiato del cloruro d'antimonio; il residuo si fa forte nero. In questa reazione meno chiara di quella determinata dal cloruro di zinco, io non osservai la formazione dell'aldeide.

(1) 0 = 16.

Eteri del glicol.

Ossido di etilene. — Il glicol monoclorico è all'istante decomposto da una soluzione acquosa di potassa con formazione di cloruro di potassio e svolgimento d'un gaz o meglio d'un vapore infiammabile e bruciante nella stessa guisa del gaz olefico.

Questo corpo è l'ossido di etilene. Facilmente se ne spiega la formazione. Perdendo gli elementi dell'acido cloridrico questa combinazione clorata si trasforma in ossido di etilene;



Questo prodotto si svolge all'istante ed in abbondanza ogni qualvolta a piccole porzioni si versa una soluzione di potassa sopra del glicol monoclorico. Questo gaz si condensa in un recipiente circondato da un miscuglio refrigerante e contenente qualche frammento di cloruro di calcio per rettificare il prodotto.

L'analisi e la determinazione della densità di vapore conducono alla formola seguente:



Ciò che ci mostra essere l'ossido di etilene isomero coll'aldeide; se ne distingue per qualcuna delle sue proprietà, ma per molte altre le si avvicina (IV) sotto la pressione di 0^m,7465 egli bolle a + 13°,5; l'aldeide a 21°. Come l'aldeide, l'ossido di etilene si scioglie in tutte le proporzioni nell'acqua, e riduce il nitrato d'argento. Misto con l'etere ammoniacale non forma quei così noti cristalli che caratterizzano l'aldeide. Il percloruro di fosforo l'attacca con grande violenza, ed il converte in cloruro di etilene, mentre che formasi del clorossido:



Il cloruro $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$, così ottenuto, bolle ad 84° ed ha la composizione del liquor degli Olandesi.

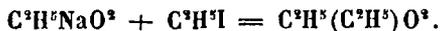
Io stimo di qualche importanza questa esperienza, a mio parere, essa prova che l'ossido di etilene può rigenerare le combinazioni del glicol ed all'uopo il glicol medesimo. Questo ossido rappresenta il vero etere, o, se così vuoi, l'anidride del glicol.

Azione dell'ioduro di etile sopra il glicol sodato; etilglicol. — In 2^{sr} di glicol si sciolsero 4^{sr},5 di sodio, ed alla massa bianca ottenuta, contenente del glicol monosodico $C^2H^3NaO^2$, si aggiunsero 27^{sr} di ioduro di etile, scaldossi a bagno maria in un pallone munito di tubo a bolla, che permetteva ai vapori che svolgeansi di condensarsi ed al prodotto condensato di ricadere nel pallone. A capo di qualche ora, la reazione fu compiuta. Si immerse il pallone in un bagno d'olio che riscaldossi grado a grado fino a circa 250°.

In un recipiente ben freddato si raccolsero 10^{sr} d'un liquido limpido ed etereo: nel pallone rimase un residuo, di 29^{sr} in peso, e formato di ioduro di sodio (la quantità calcolata è di 26^{sr},9). Il liquido etereo fu sottomesso alla distillazione; l'ebollizione cominciò a 110°, il termometro salì rapidamente a 120° e la maggior parte del liquido passò fra 125 e 135°. Ridistillato questo ultimo prodotto il più passò a circa 127°.

L'analisi scoprì che questo liquido era un miscuglio di etilglicol $C^4H^4O^2$ e di dietilglicol $C^6H^4O^2$. L'etilglicol predomina in quelle porzioni il cui punto di ebollizione trovasi vicino a 135°.

Questo prodotto evidentemente formossi per la sostituzione di un equivalente di etile all'equivalente di sodio del glicol, secondo l'equazione:



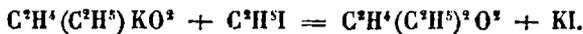
Egli va misto a del dietilglicol per la ragione che nell'azione del sodio sul glicol, si forma sempre una certa quantità di glicol disodato $C^2H^3Na^2O^2$, indipendentemente dal glicol monosodato. Per ottenerlo puro, conviene operare sopra grandi quantità e separare i due etilglicol colla distillazione frazionata. D'altra parte farò osservare che il punto di ebollizione del gli-

col monoetilico devesi trovare al disopra di quello del dietilglicol, vale a dire devesi trovare fra il punto di ebollizione del glicol (197°) e quello di etilglicol (123°).

La densità di vapore ci provò che il liquido bollente a 127° era veramente un miscuglio di etilglicol e di dietilglicol. Si ebbe infatti la densità del miscuglio = 3,418, numero intermedio fra 3,116 densità teorica dell'etilglicol e 4,085 densità teorica del dietilglicol.

Dietilglicol. — A 7^{sr},5 di liquido etereo contenente l'etilglicol, si aggiunse, a piccoli frammenti, 2^{sr} di potassio. Il metallo vivamente attaccò l'etilglicol con isviluppo d'idrogeno: si ebbe una massa solida, bianca, contenente C²H⁴(C²H⁵)KO² alla quale vennero aggiunti 8^{sr} d'ioduro d'etile.

La reazione è immediata, e formasi del dietilglicol e ioduro di potassio; ecco l'equazione



Colla distillazione si ebbero 9^{sr} d'un liquido etereo che fu di bel nuovo trattato con qualche globulo di potassio e qualche goccia di etere iodidrico.

In ultimo fu rettificato con un eccesso di potassio.

In tal maniera si ottenne un liquido incolore, mobilissimo, d'odore etereo gratissimo: questo liquido è il dietilglicol, la cui composizione è espressa dalla formola



esso bolle a 123° alla pressione di 0^m,7588, ciò che lo distingue dal suo isomero, l'acetale, il quale bolle a 104°. La sua densità a 0° è 0,7993, la sua densità di vapore fu trovata 4,095, teoricamente invece per una condensazione di 2 volumi sarebbe 4,085.

Eteri composti del glicol.

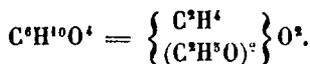
Glicol diacetico. — La preparazione di questo prodotto è descritta minutamente sopra.

Si purifica colla distillazione frazionata raccogliendo ciò che passa sopra i 180°.

Allo stato di purezza il glicol diacetico è un liquido incolore, neutro, d'un leggiero odore acetico, specialmente se caldo. La sua densità a 0° è di 1,128. Bolle dai 186 ai 187°.

Solubile in tutte le proporzioni nell'alcool, nell'etere. Versato in una piccola quantità di acqua vi fa sul fondo uno strato oleoso. A 22° si scioglie in 7 volte il suo volume di acqua. Il cloruro di calcio il separa da questa soluzione.

La sua composizione è espressa dalla formola



1^{sr},298 di tale prodotto fu introdotto in un tubo con un eccesso d'idrato di barite; il tubo chiuso alla lampada fu scaldato a bagno maria per 12 ore, quindi mantenuto a 120° per 24°; dopo questo tempo lo si lasciò freddare, e si saturò il liquido baritico coll'acido carbonico, lo si portò all'ebollizione e dopo averlo filtrato si precipitò coll'acido solforico. Si raccolse 1^{sr},850 di solfato di barite. Questa quantità corrisponde a 1,8 equivalente di acido acetico per 1 equivalente del prodotto studiato. La cifra 1,8 è troppo vicina a 2 per potere ammettere che questa combinazione fosse formata da glicol diacetico misto ad una piccola quantità

di glicol monoacetico $\left\{ \begin{array}{l} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ H \end{array} \right\} O^2$. I numeri ottenuti per la

densità di vapore sembrano indicare che il glicol diacetico analizzato non era affatto privo di glicol monoacetico. Infatti per la densità di vapore si ottenne il numero 4,744.

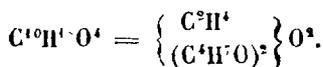
La densità teorica del glicol diacetico è 5,051.

Quella del glicol monoacetico è 3,601.

Glicol dibutirico. — Per parecchi giorni si scaldò a bagno maria una pasta preparata con 90^{sr} di butirato d'argento; 48^{sr} di bromuro di etilene ed una quantità sufficiente di acido butirico. Si trattò coll'etere il prodotto della reazione, si filtrò, si distillò.

Dapprima distillò l'etere, quindi l'acido butirico libero; infine il punto di ebollizione si elevò sopra i 200° e fra 230 e 241° la miglior parte del liquido passò. La quantità del prodotto fu notevole, e sembra che la reazione del bromuro di etilene sia più netta e più facile di quella dello stesso bromuro sopra l'acetato.

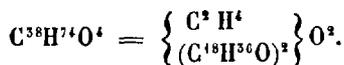
Sottoposto all'analisi il prodotto che passò fra 239° e 241 si trovò che aveva la formola $C^{10}H^{13}O^4$, ma dosata la quantità di acido butirico che ancora conteneva, si trovò che la vera formola del glicol dibutirico era



Il glicol dibutirico è un liquido incolore, di un odore butirico pronunciatissimo e molto tenace quando la pelle ne sia impregnata. La sua densità a 0° è di 1,024. Completamente insolubile nell'acqua, solubile in tutte le proporzioni nell'alcool e nell'etere, bolle a circa 240° e distilla senza alterarsi.

Glicol distearico. — L'acido stearico, adoperato per la preparazione di questo composto, fonde a 70° e contiene $C^{18}H^{36}O^2$. Esso venne trasformato in stearato d'argento sopra il quale si fece reagire del bromuro di etilene. Il prodotto della reazione venne trattato coll'etere, la soluzione eterea fu trattata coll'idrato di calce, filtrato e fatto evaporare spontaneamente. Si depositarono dei piccoli cristalli di forma mammellonare, che vennero compressi fra dei fogli di carta. In cotal modo si ebbero delle piccole pagliette brillanti, leggiere, fondenti a 76°, e molto somiglianti alla stearina.

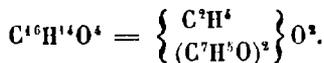
L'analisi conduce a dare a questo corpo la formola



Glicol dibenzoico. — 60^{gr} di benzoato di argento vennero miste a 29^{gr} di bromuro di etilene e il miscuglio, introdotto in un pallone a lungo collo, fu scaldato per parecchi giorni a bagno maria.

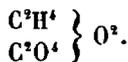
Il prodotto della reazione venne ripigliato coll' etere, la soluzione eterea fu trattata con una piccola quantità di calce spenta, filtrata, distillata a bagno maria. Il residuo si riempì di cristalli col raffreddamento. Questi cristalli furono separati dalle acque madri, compressi fra carte e purificati con varie cristallizzazioni nell' etere.

Colla spontanea evaporazione, i cristalli si depongono nel liquido in prismi romboidali diritti, brillanti ed incolori; essi fondono a 67°; il liquido bolle ad una temperatura superiore al punto di ebollizione del mercurio, e distilla senza alterarsi. La potassa, sebbene diluita, a caldo sdoppia questa sostanza in acido benzoico ed in glicol. 0^{gr},713 furono in cotal maniera saponificati colla potassa pura; il liquido alcalino esattamente neutralizzato coll' acido nitrico puro, venne precipitato col nitrato d' argento. Si raccolse 1^{gr},142 di benzoato di argento. Secondo questa esperienza 1 equivalente della combinazione benzoica diede 1,9 ossia 2 equivalenti d' acido benzoico, secondo che vuole la seguente formola confermata dall' analisi:



Glicol ossalico. — 100^{gr} di ossalato d' argento furono triti con 60^{gr} di bromuro di etilene ed il miscuglio fu scaldato per parecchi giorni a bagno maria. Terminata la reazione si esaurì il residuo coll' etere, ed il liquore eterico fu trattato colla calce, si filtrò, e si distillò l' etere a bagno maria. Risultonne una piccola quantità d' un liquido, dotato d' un sapore zuccherino particolare, insolubile nell' acqua, bollente ad una temperatura elevata, ma che pareva si decomponesse colla distillazione.

Trattato coll' ammoniaca esso diede all' istante un abbondante precipitato d' ossamide. Non avendolo potuto purificare non potei avere dall' analisi corretti risultati. Non dubito però che il prodotto ottenuto non contenesse il glicol ossalico,



Io faccio punto nella descrizione di queste combinazioni

del glicol. Le ricerche che presentemente si stanno facendo nel mio laboratorio hanno per iscopo di presto fare conoscere l'azione degli acidi sul glicol, e l'esistenza di numerosi composti eteri misti, combinazioni azotate, alcaloidi ec. che la teoria permette di prevedere.

PARTE SECONDA

Propilglicol.

Preparazione del propilglicol. — Si prepara il propilglicol facendo reagire il bromuro di propilene $C^3H^5Br^2$ sull'acetato d'argento e decomponendo con un alcali il propilglicol acetico ottenuto in questa reazione. Io indicai altravolta in modo dettagliato la preparazione del propilene (1). Per 100 parti di bromuro se ne prendono 167 di acetato d'argento secco, si aggiunge al miscuglio una quantità di acido acetico cristallizzabile sufficiente per formare una poltiglia densa e si scalda a bagno maria. Terminata la reazione e raffreddato si esaurisce coll'etere, si distilla, si raccoglie a parte ciò che passa fra 140 e 200°. È questo il propilglicol impuro. Per averne il propilglicol puro, si saponifica con una soluzione concentrata e calda di barite caustica, operando nel modo indicato sopra.

In una operazione dove si erano impiegati 310^{gr} di bromuro di propilene per 540^{gr} di acetato d'argento, si ottennero 200^{gr} di prodotto che passò fra 140 e 200° e 45^{gr} di propilglicol puro.

Importa osservare che non devesi evaporare troppo a lungo la soluzione di acetato di barite e di propilglicol avanti di trattarla coll'alcool, giacchè spingendo troppo innanzi la evaporazione si perderebbe del propilglicol, avendo, come pare, i vapori di questa sostanza a 100° una tensione maggiore dei vapori del glicol. Difatto sottoponendo alla spontanea evaporazione il liquido acqueo che distilla fra 100 e 110° avanti del propilglicol, se ne ha sempre una notevole quantità di questo corpo.

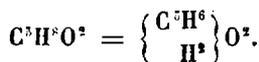
Puossi pure decomporre il glicol diacetico coll'idrato di

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e. série, t. LI, pag. 86.

potassa secco, come si disse parlando della preparazione del glicol. Io però preferisco usare la barite.

Proprietà del propilglicol. — Puro il propilglicol è liquido, incolore, vischioso, inodoro, di sapor zuccherino; a 0° la sua densità è di 1,051, a 23° è di 1,033. Bolle fra 188 e 189°, essendo immersi nel vapore la bolla e l'asta del termometro ed un filo di platino trovandosi nel liquido. Distilla senza alterarsi fino all'ultima goccia. La densità del suo vapore fu trovata di 2,596. La densità teorica invece sarebbe di 2,631 per una condensazione di due volumi. Si scioglie in tutte le proporzioni nell'acqua e nell'alcool. Insolubile in una piccola quantità di etere, ma solubile completamente in 12 o 13 volte il suo volume di questo liquido.

La sua composizione si esprime colla formola:



Il sodio si scioglie nel propilglicol con isviluppo d'idrogeno.

Ossidazione del propilglicol. — Riscaldando il propilglicol con dell'acido nitrico della densità di 1,302 si manifesta una vivissima reazione, si sollevano torrenti di vapori rossi, cui si vanno mescolando del biossido d'azoto ($\frac{2}{3}$), dell'azoto ($\frac{1}{3}$) e dell'acido carbonico ($\frac{1}{3}$). Se si fanno passare questi prodotti a traverso d'un tubo raffreddato a — 12°, si condensa un liquido acquoso ed acido nel quale nuotano delle gocce oleose. Il liquido che resta, concentrato a dolce calore, col raffreddamento si rappiglia in una massa di cristalli d'acido ossalico.

Fatta l'analisi di questi cristalli purificati con una seconda cristallizzazione si trovò che le cifre del carbonio e dell'idrogeno erano un po' troppo elevate ciò che fece supporre che coll'acido ossalico fosse mescolato un altro acido più ricco di carbonio, forse l'acido malonico del sig. Dessaignes. L'esperimento seguente pare che il provi. Ossidossi il propilglicol coll'acido nitrico; il prodotto della reazione, evaporato a dolce calore, fu esattamente neutralizzato colla creta. Si ebbe un sale di calce insolubile che fu lavato e decomposto coll'acido solforico debole. Il liquido neutralizzato coll'ammoniaca fu pre-

cipitato col nitrato d'argento. Analizzato il sale d'argento formatosi, si trovò che la sua composizione si avvicina più a quella del malonato d'argento che a quella dell'ossalato. Questo prodotto potea forse essere un miscuglio di malonato e d'una piccola quantità di ossalato d'argento. Io però mi astengo dal pronunciare una conclusione definitiva non avendo fatto esperienze sopra sufficiente quantità di materia.

Quando si fa scaldare leggiermente il propilglicol con dell'acido nitrico d'una densità = 1,148 la reazione non è gran fatto meno energica di quando l'acido è più concentrato. Essa si effettua più lentamente e regolarmente quando l'acido ed il propilglicol allungati nell'acqua vengono disposti in una provetta stretta, come indicai trattando dell'ossidazione del glicol. Ma anche in questo caso si svolge dell'acido carbonico ed il prodotto principale della reazione è l'acido glicolico. Fatta la operazione sopra una quindicina di grammi di propilglicol, si evaporò in una stufa il liquido acido ottenuto. Esso rimane come un denso siroppo, che si allungò con acqua e saturò esattamente colla creta. La soluzione fu evaporata, quindi precipitata coll'alcool. Formossi un deposito denso ed abbondante d'un sale di calce che venne sciolto nell'acqua calda, dove col raffreddamento si depositarono dei cristalli mammellonari incolori dell'aspetto del lattato di calce. Questo sale era glicolato di calce, come lo mostrarono le analisi fatte sul sale seccato a 120°. La sua formola è $C^3H^5CaO^5$. Esso non differisce punto da quello che si ottenne direttamente col glicol. L'acqua madre, dove si depose il glicolato di calce, si evaporò a siccità e ripigliata coll'alcool assoluto vi si aggiunge una piccola quantità d'idrato di calce. La soluzione alcoolica filtrata ed evaporata nel vuoto lasciò una materia vischiosa solubile nell'acqua. Non potei analizzare questa materia, che mi sembrò acidificarsi all'aria, e costituir forse l'aldeide dell'acido glicolico.

Ossidazione lenta del propilglicol. — Sopra il fondo piatto d'un matraccio si dispone un miscuglio di nero e di spugna di platino. Si espelle tutta l'aria dal matraccio facendovi arrivare una corrente d'acido carbonico. Quindi rapidamente per mezzo di un tubo imbutiforme mentre che il gaz passa ancora, si versa una soluzione di propilglicol in 5 o 6 volte il

suo volume di acqua, in modo da bagnare uniformemente il platino. Si tura quindi il pallone con un turacciolo cui è adattato un tubo diritto aperto e lo si abbandona a sè stesso per 8 o 10 giorni. L'aria penetrandovi a poco a poco per diffusione, l'ossidazione del propilglicol si fa lentamente. Si conosce il progredire dell'ossidazione dall'acidità che mano mano aumenta nel liquido impregnante il platino. Quando l'ossidazione si giudica compiuta, si aggiunge dell'acqua calda, si filtra, si lava il platino, e si neutralizzano colla calce le acque acide filtrate, si evapora quasi a secco la soluzione del sale calcareo, e si ripiglia coll'alcool assoluto il residuo. Si forma un precipitato di glicolato di calce, mentre che il lattato resta in soluzione. La soluzione alcoolica è precipitata con un eccesso di acido ossalico, quindi filtrata; il liquido acido spogliato dell'alcool coll'evaporazione, viene ripigliato coll'acqua e neutralizzato a caldo coll'idrocarbonato di zinco. Con una accurata concentrazione e col raffreddamento, essa dava dei cristalli di lattato di zinco la cui formola è $C^3H^3ZnO^3$. Esposto all'aria esso sale efflori, carattere che non presenta il lattato di zinco ordinario, il quale, come sappiamo, ha la formola $C^3H^3ZnO^3 + 3Aq.$ cioè contiene il 18,12 per 100 di acqua di cristallizzazione. Il lattato di zinco da me ottenuto scaldato a 100° perdette precisamente questa stessa quantità d'acqua di cristallizzazione, anzi debbo aggiungere che un'altra quantità di detto sale proveniente da un'altra cristallizzazione non efflori e non perdette niente esposto all'aria, e riscaldato a 100° perdette esso pure il 18,12 per 100 di acqua di cristallizzazione. Sia come si vuole, 1 parte di questo sale abbisogna per disciogliersi di 52 parti d'acqua a 4° . Si scioglie in piccola quantità nell'alcool bollente che ne lascia depositare una parte col raffreddamento. Tutto ciò, come si vede, per l'insieme delle proprietà ci induce a ravvicinare questo sale piuttosto al lattato di zinco ordinario che al sarcollattato. Con tutto ciò io non posso in modo definitivo pronunciare a questo riguardo, non avendo avuto a mia disposizione che pochi grammi di questo lattato. L'operazione che il somministra infatti è una delle più delicate; sei volte la ripetei e non vi riuscii che due volte. Ordinariamente avviene che l'ossidazione del propilglicol, sotto l'influenza del nero di pla-

tino, va troppo rapidamente e troppo innanzi, ed invece dell'acido lattico si forma dell'acido glicolico o dell'acido carbonico. Son d'avviso che una buona condizione per riuscirvi sia una bassa temperatura. Nel mese di Gennaio ottenni quelle poche gramme di lattato di zinco colle quali eseguii quasi tutte le analisi sopra indicate (V).

L'esperienze fatte, comunque la cosa sia, non lasciano dubbio nel fatto della formazione dell'acido lattico per l'ossidazione lenta del propilglicol: ecco la reazione che lo genera



Quando l'ossidazione lenta del propilglicol si compie in una maniera troppo energica, il prodotto principale della reazione è l'acido glicolico. Il glicolato di calce insolubile nell'alcool si separa facilmente dal lattato. Io l'ebbi sempre colorato nella suddetta reazione, e mi pare che cristallizzi più difficilmente di quello che ottiensi trattando il glicol o propilglicol coll'acido nitrico. Senza dubbio egli va commisto a qualche sostanza straniera. La formola di questo glicolato di calce è $\text{C}^2\text{H}^3\text{CaO}^5$.

Ossidazione del propilglicol col permanganato di potassa. — A 10⁶ di propilglicol sciolto in 3 volte il suo volume di acqua si aggiunge a poco a poco una soluzione satura e fredda di permanganato di potassa. Formasi un precipitato di idrato manganico ed il liquido si scalda considerevolmente. Si raffredda il pallone immergendolo nell'acqua fredda e si aggiunge tanto di permanganato che si scolori facilmente. Il liquido filtrato è affatto incolore e fortemente alcalino. Si evaporò a bagno maria fino quasi a siccità e si ripigliò coll'alcool. Rimase allo stato insolubile del carbonato di potassa ed un altro sale si è sciolto nell'alcool. Nel pensiero che questo sale fosse del lattato il volli convertire in sale di calce. A questo fine si precipitò esattamente coll'acido solforico diluito il liquido alcoolico e si filtrò; si aggiunse al liquido un eccesso d'idrato di calce diluito con un po' d'acqua e si filtrò di bel nuovo. Evaporata convenientemente la soluzione, diede una massa cristallina confusa nell'aspetto al tutto differente dal lattato di calce. Questo

sale, solubilissimo nell'acqua, solubile nell'alcool debole, vien precipitato dall'alcool assoluto dalla soluzione acquea concentrata sotto forma di densa gelatina, esso era l'acetato di calce come mostrolo l'analisi: ecco la formola data dalla esperienza: $C^2H^3CaO^2$. Questo sale seccato a 100° ritiene probabilmente una piccola quantità di acqua; da ciò dipende l'eccesso d'idrogeno e la leggiera perdita di carbonio osservata nell'analisi; una parte di questo sale venne sciolto nell'acqua e decomposto coll'acido solforico. Essendosi distillato il liquido, si raccolse dell'acido acetico. Questo acido è dunque uno dei prodotti dell'ossidazione del propilglicol sotto l'influenza dell'ipermanganato di potassa. In tutte queste ossidazioni è rimarchevole di vedere con quanta facilità due atomi di carbonio si stacchino dalla molecola del propilglicol, il quale ossidandosi mostra una grande tendenza a trasformarsi in acidi contenenti solamente quattro molecole di carbonio come gli acidi ossalico, glicolico, acetico. L'azione della potassa sopra il propilglicol ci darà un nuovo esempio dello sdoppiamento molecolare.

Azione della potassa e della soda sopra il propilglicol. — 4^{sr} di propilglicol furono trattati con 3^{sr} d'idrato di potassa; una parte dell'alcali si sciolse con svolgimento di calore. Scaldato il miscuglio in un bagno ad olio fino a circa 250° , si manifestò una viva reazione. Si raccolsero 1620 centimetri cubi d'idrogeno a 14° ed a $0^m,765$. Il gaz era puro. In un'altra operazione 7^{sr} di propilglicol scaldati con 3^{sr,5} d'idrato di soda diedero 2340 centimetri cubi d'idrogeno, a 16° ed a $0^m,773$.

In ambe le operazioni rimase nel pallone una massa salina assai poco colorata. Primieramente venne trattata coll'alcool assoluto che disciolse, 1^o. l'eccesso di potassa o di soda: 2^o. una piccola quantità d'un sale alcalino, che venne trasformato in sale di calce: 3^o. una sostanza resinosa. La soluzione alcoolica fu decomposta con tutta la possibile esattezza coll'acido solforico diluito, spogliata colla filtrazione del solfato insolubile nell'alcool e neutralizzata coll'idrato di calce. Dopo un'altra filtrazione il liquido venne evaporato con precauzione e ripigliato coll'acqua, precipitossi una sostanza di aspetto resinoso,

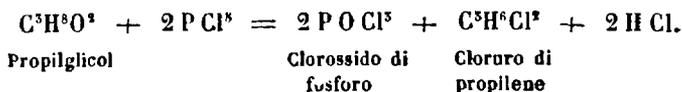
ed una piccola quantità d'un sale di calce rimasto nella soluzione. Dopo un'altra evaporazione, il residuo venne ripigliato coll'alcool assoluto e la soluzione alcoolica precipitata coll'etere. Formossi un precipitato bianco d'un sale di calce che venne disseccato a 120°.

Sebbene l'analisi ci mostri questo sale contenere una quantità di calcio sensibilmente uguale a quella contenuta nel lattato di calce; sebbene, come questo sale, esso sia solubile nell'alcool assoluto, io non posso affermare che vi sia identità fra queste due sostanze. Il sale in questione non volle cristallizzare. Del resto il fatto è poco importante; qui non si tratta che d'un prodotto secondario della reazione. Il prodotto principale si è l'acido ossalico che trovasi combinato coll'alcali, nel residuo insolubile nell'alcool assoluto. Una porzione di questo residuo fu ridi solta nell'acqua esattamente neutralizzata coll'acido nitrico, e la soluzione fu precipitata col nitrato d'argento. Si ottenne dell'ossalato d'argento facile a riconoscere alla decomposizione istantanea e violenta cui va soggetto se viene scaldato. Per maggiore sicurtà fu analizzato e si ottenne la sua composizione espressa dalla formola $C^2Ag^1O^4$.

Dal sopra esposto risulta che il propilglicol s'ossida e si sdoppia in contatto della potassa e ad un'alta temperatura. In luogo di formarsi l'acido $C^3H^4O^4$, in realtà formasi dell'acido ossalico; l'eccesso di carbonio contenuto nel propilglicol trovasi senza dubbio nella sostanza resinosa menzionata.

Azione del percloruro di fosforo sul propilglicol. — A 6^{se} di propilglicol si aggiungono, a piccole porzioni, 17^{se} di percloruro di fosforo avendo cura di collocare in un miscuglio frigorifero il vaso contenente il propilglicol. Si manifesta una reazione violentissima ogni qualvolta si aggiunge del percloruro; si svolgono torrenti di gaz cloridrico, e finalmente si ottiene un liquido giallo che distilla. A 140° il residuo annerisce e si gonfia. Il liquido passato alla distillazione contiene una grande quantità di clorossido di fosforo, si decompone coll'acqua fredda. Rimane una piccola quantità d'un liquido etereo, che si secca sul cloruro di calcio e si distilla. L'ebollizione comincia ad 80°, ma la maggior parte passa fra 90 e 100°. Questo liquido è il cloruro di propilene, la cui formola data dal-

L'analisi è $C^3H^6Cl^2$, si produce per la reazione espressa dall'equazione



Azione del cloruro di zinco sul propilglicol. — L'azione del cloruro di zinco nel propilglicol è analoga a quella che questo reattivo esercita sul glicol stesso. L'operazione venne eseguita sopra 20^{gr} di propilglicol e condotta come si indicò per il glicol. Si trovò nel recipiente un liquido formato di due strati: l'inferiore acquoso il superiore molto abbondante oleaginoso.

Si separano mediante un imbuto. Il liquido acquoso non contenea alcun prodotto volatile prima dei 100°. Il cloruro di calcio sciogliendosi non ne separò nulla. Il liquido oleaginoso sottomesso alla distillazione frazionata cominciò a bollire verso i 50° ed il punto di ebollizione si portò gradatamente verso i 200° ed a questa temperatura non era ancor passato tutto. Si raccolse a parte ciò che avea distillato avanti dei 65°; era un liquido limpido, mobilissimo, che esalava un forte odore di aldeide.

L'analisi, sebbene non troppo corretta, ci diede la sua composizione espressa dalla formola C^3H^6O e permette di credere questo liquido altro non essere che l'aldeide proprionica. Che sperimentalmente si ottenne un eccesso d'idrogeno questo deve attribuire ad un po' d'acqua che il prodotto potè asportare distillando. Io non analizzai il liquido passato fra 100 e 200° la cui decomposizione senza dubbio è analoga a quella del prodotto di cui si parla a proposito del glicol.

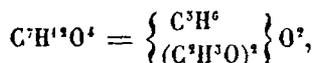
Propilglicol diacetico. — La preparazione di questo composto fu già descritta. Si purifica colla distillazione frazionata, raccogliendo a parte ciò che passa sopra i 180°.

Il propilglicol diacetico è un liquido neutro, incolore d'un leggero odore acetico, che si manifesta specialmente a caldo. La sua densità a 0° è di 1,109, bolle a 186° sotto la pressione di 0^m,758.

Solubile in tutte le proporzioni nell'alcool e nell'etere. Insolubile in una piccola quantità d'acqua, si scioglie in circa 10 volte il suo volume di questo liquido. La soluzione è neutra al gusto, leggermente acida alla carta.

Gli alcali saponificano il propilglicol diacetico colla più grande facilità. L'idrato di potassa che vi si getti alla temperatura ordinaria lo sdoppia al momento con vivo svolgimento di calore in acetato ed in propilglicol. Nella stessa guisa il decompone l'acqua di barite. 0^{gr},438 di acetato di barite furono chiusi in un tubo con un eccesso d'acqua di barite ed il miscuglio fu scaldato per parecchie ore. Il liquido freddo fu spogliato dell'eccesso di barite coll'acido carbonico, quindi scaldato alla ebollizione; filtrato e precipitato coll'acido solforico. Si ottennero in tal modo 0,656 di solfato di barite, quantità che corrisponde a 2,05 ovvero a 2 equivalenti di acido acetico.

L'analisi condusse alla formola



dall'altra parte l'esperienze la confermano.

PARTE TERZA.

Butilglicol.

In un altro mio lavoro (1) dimostrai che nel gaz proveniente dalla decomposizione dell'alcool amilico operata col calore, si trovava una piccola quantità di butilene, e che si poteva estrarre il bromuro di butilene dai residui della preparazione del bromuro di propilene. Con questo mezzo essendomi procurati 200^{gr} di bromuro di butilene, mi giovai di questo corpo nella preparazione del butilglicol. La composizione di detto bromuro è di C⁴H⁶Br².

Descriverò alcuna delle operazioni eseguite.

Con 62^{gr} di bromuro di butilene vennero mischiati 100^{gr} di

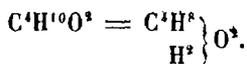
(1) *Annales de Chimie et de Physique* 5^e série, tom. LI, pag. 95.

acetato d'argento ed una certa quantità d'acido acetico cristallizzabile; fu il miscuglio scaldato a bagno maria fino a che tutto l'argento fu trasformato in bromuro; la massa dopo il raffreddamento fu esaurita coll'etere e la soluzione eterea sottoposta alla distillazione frazionata.

Si raccolsero 35^{gr} d'un prodotto bollente fra 140 e 210°. Questo prodotto fu trattato in pallone con 14^{gr} d'idrato di potassa recentemente fuso e polverizzato. A ciascuna aggiunta di potassa manifestossi una viva reazione, quantunque aggiunta lentamente ed a piccole porzioni. Il pallone munito d'un tubo ricurvo ad angolo acuto, venne in seguito immerso in un bagno ad olio, che gradatamente fu riscaldato a 250°. Un liquido leggermente colorato in giallo passò nel recipiente; esso conteneva del butilglicol ed un eccesso di butilglicol acetico essendo la potassa adoperata stata insufficiente per operare la completa decomposizione della combinazione acetica. Vi si aggiunse dell'idrato di potassa in polvere a poco per volta, e si riscaldò dopo qualche addizione. Si continuò fino a che un eccesso di potassa apparì per una reazione fortemente alcalina e si distillò di bel nuovo a bagno ad olio. Rettificato il liquido distillato il suo punto di ebollizione si portò rapidamente a 180°. Si raccolse a parte ciò che passò al disopra di questa temperatura: che fu del butilglicol puro. Si ebbero circa 10^{gr} di butilglicol; non contato quello asportato dal prodotto acquoso passato prima dei 180°.

Nella preparazione del butilglicol conviene trattare la combinazione acetica colla potassa e non coll'acqua di barite. I vapori di butilglicol pare che a 100° abbiano una tensione più considerevole dei vapori di glicol, per il che durante l'evaporazione se ne perde gran parte nel vapore acqueo.

Proprietà del butilglicol. — Il butilglicol è un liquido incolore, denso, inodoro, d'un sapore nello stesso mentre dolce ed aromatico, a 0° della densità di 1,048 bolle fra 183 e 184° la bolla e l'asta del termometro essendo bagnati dal vapore; la densità del suo vapore fu trovata di 3,188, la teorica sarebbe di 3,116, l'equivalente corrispondendo a 2 volumi di vapore, la formola che ne indica la composizione è :



È solubile in tutte le proporzioni nell'acqua, nell'alcool, nell'etere. La sua solubilità nell'etere lo distingue dal glicol e dal propilglicol che vi è assai poco solubile.

L'acido nitrico, anche diluito, attacca il butilglicol con estrema energia. Il liquido evaporato a dolce calore contiene dell'acido ossalico; io non vi potei scoprire l'acido succinico. Si disposero in una provetta stretta degli strati di acido nitrico debole e di butilglicol diluito; il miscuglio e la reazione si effettuarono lentamente.

Il liquido acido evaporato, fu ripigliato coll'acqua e neutralizzato colla creta. Si formò un precipitato che venne raccolto. Il liquido filtrato fu evaporato e ripigliato coll'alcool. La soluzione alcoolica fu precipitata coll'acido ossalico e filtrata. Eliminato l'alcool coll'evaporazione, il residuo fu trattato coll'acqua e la soluzione acquosa neutralizzata a caldo coll'idrocarbonato di zinco. Mediante una accurata evaporazione si deposero dei cristalli d'un sale di zinco che furono seccati a 100° ed analizzati. L'analisi diede numeri che si avvicinano a quelli voluti dalla formola del butilattato di zinco $\text{C}^4\text{H}^7\text{ZnO}^5$.

Il sale di calce insolubile nell'acqua fu convertito in sale d'argento, il quale contenea:

C 9,2 H 1,1

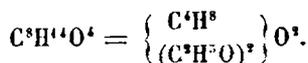
Il butilglicol viene decomposto dalla potassa e dalla soda caustica con svolgimento d'idrogeno; questa decomposizione si compie più difficilmente che quella del glicol operata cogli stessi agenti.

Fra i prodotti di questa decomposizione credo avervi trovato l'acido ossalico, non l'acido succinico, il che non deve sorprenderci, giacchè dalle esperienze di Liebig e Wöhler sappiamo che quest'acido si sdoppia e forma dell'acido ossalico quando si faccia scaldare con un eccesso di potassa. Di più io non faccio che indicare le reazioni, esse non poterono essere studiate sopra sufficiente quantità di materia.

Butilglicol diacetico. — Questo composto si produce per l'azione del bromuro di butilene sull'acetato d'argento; lo si purifica colla distillazione frazionata operando sopra il liquido acido e volatile sopra i 140° che si ottiene in questa reazione. Si raccoglie a parte ciò che passa sopra i 190°. Conviene rettificarlo sopra l'acetato d'argento secco e ridistillarlo dopo questa rettificazione. In simil modo ottiensì un liquido oleaginoso, incolore, inodoro a freddo, dotato d'un leggiero odore acetico a caldo.

Questo liquido si scioglie nell'alcool e nell'etere, è insolubile nell'acqua. Gli alcali lo sdoppiano colla maggiore facilità in butilglicol ed acido acetico. Bolle verso i 200°.

La sua composizione è espressa dalla formola



Amilglicol.

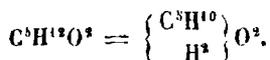
È il bromuro di amilene che serve alla preparazione di questo glicol. Per ottenere questo bromuro s'introduce in un pallone a lungo collo dell'amilene ben rettificato (VI) si circonda il pallone con un miscuglio refrigerante e vi si versa, a piccole porzioni, il bromo. La combinazione si fa con grande energia; ogni aggiunta di bromo determina una specie di crepitio. Alla fine la reazione si fa più calma ed il liquido si scolora meno rapidamente, ogni qualvolta vi si aggiunga una nuova quantità di bromo. Terminata l'operazione la colorazione persiste. Questo effetto apparisce generalmente avanti di avere aggiunto una tale quantità di bromo che possa essere rappresentata da 2 equivalenti per 1 equivalente d'amilene. Si rettifica il liquido bromato. La maggior parte passa fra 170 e 180°; a questa temperatura ed al disopra costantemente si svolgono vapori d'acido bromidrico provenienti dalla decomposizione d'una piccola parte del bromuro che resta (VII). Perciò io preferisco, quando abbia a preparare l'amilglicol, sottomettere il liquido bromato ad una distillazione parziale, fino a che il termometro marchi 160° e far reagire il residuo, senza

altra purificazione, sull'acetato d'argento, in presenza dell'acido acetico cristallizzabile.

Questa reazione si fa facilmente alla temperatura ordinaria dando luogo a sviluppo di molto calore. Avendo già esposta dettagliatamente la preparazione degli altri glicoli, è inutile ch'io dica di più riguardo a quella dell'amilglicol. Aggiungo che il liquido che lo contiene e che bolle a 150° vuolsi decomporre con precauzione e lentezza coll'idrato di potassa. Chi lo trattasse con una soluzione concentrata d'idrato di barite non avrebbe che cattivi risultati.

Proprietà dell'amilglicol. — L'amilglicol è un liquido perfettamente incolore molto sirapposo, di un sapore amaro lasciando un gusto aromatico. Raffreddato coll'ajuto d'un miscuglio d'acido carbonico e di etere si fa solido, duro e trasparente, non ha poter rotatorio, a 0° la sua densità è di 0,987, bolle a 177° e distilla senza alterarsi.

La sua composizione è espressa dalla formola



L'amilglicol è solubile in tutte le proporzioni nell'acqua, nell'alcool, nell'etere. Quando non sia stato preparato con bastante cura non si scioglie completamente nell'acqua, ma rimane qualche goccia oleaginosa; queste impurità inalzano il punto di ebollizione.

L'amilglicol dilungato d'acqua si acidifica all'aria, ed in presenza del nero di platino. Questa ossidazione sebbene lenta, va molto avanti, e dà luogo alla formazione d'una piccola quantità d'un acido fisso che mi parve l'acido butilattico. Il principale prodotto di questa ossidazione è l'acido carbonico. Rimarchevole è il vedere che l'ossidazione lenta dei glicol sotto l'influenza del nero di platino è tanto meno regolare quanto più la loro molecola è complicata: il glicol si trasforma facilmente in acido glicolico in presenza del nero di platino. La trasformazione del propilglicol in acido lattico è già più difficile nè si compie che in condizioni speciali ch'io non posso precisare. In fine l'ossidazione lenta dell'amilglicol non dà

Inogo che a quantità insignificanti d'un acido fisso della serie lattica.

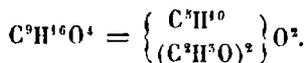
Ossidazione dell'amilglicol coll'acido nitrico. — 14^{gr} d'amilglicol furono scaldati dolcemente con un miscuglio di 30^{gr} d'acido nitrico monoidrato e di 42^{gr} d'acqua. Manifestossi vivissima la reazione. Il liquido essendo stato evaporato nel vuoto sopra d'una capsula contenente della calce, si ripigliò il residuo coll'acqua e si neutralizzò colla barite. La soluzione del sale di barite fu evaporata. Questo sale non cristallizza, si scioglie nell'acqua in tutte le proporzioni ed assai facilmente nell'alcool debole, non già nell'alcool assoluto; l'etere il precipita dalla soluzione alcoolica. Seccato a 120° contiene C⁴H⁷BaO³. Questa formola rappresenta un sale di barite d'un acido ch'io chiamerò *butilattico*.

Il sale di calce preparato coll'acido separato dal sal di barite è solubilissimo nell'acqua, solubile nell'alcool assoluto, insolubile nell'etere. La soluzione acquee abbandonata all'evaporazione spontanea lascia depositare questo sale mammellonare. Il butilattato di calce disseccato a 120° contiene il 16 per 100 di calcio: ecco la sua formola C⁴H⁷Ca O³.

La maggior parte dell'acido separato dal sale di barite fu saturato a caldo dall'idrocarbonato di zinco; la soluzione filtrata ed evaporata moderatamente lasciò depositare delle pagliette brillanti di butilattato di zinco. Questo sale si scioglie in 160 volte il suo peso di acqua a 15°. È quasi insolubile nell'alcool; inalterabile all'aria, a 100° perde l'11,9 per cento di acqua di cristallizzazione; una perdita di 11,7 per 100 corrisponderebbe esattamente a 2 equivalenti. La formola del butilattato di zinco è: C⁴H⁷Zn O³.

Amilglicol diacetico. — L'amilglicol diacetico è un liquido incolore, neutro, insolubile nell'acqua, bollente sopra i 200°, che si decompone facilmente, in contatto degli alcoli, in acetato ed amilglicol.

I numeri ottenuti dalle analisi si accordano colla formola:



PARTE QUARTA

Considerazioni generali.

Nel fare il compendio dei fatti esposti tenterò di aggiungervi qualche considerazione teorica. Mi sforzerò di essere breve; perchè quantunque stimi la teoria, pure ora parmi dover lasciare che parlino prima i fatti; in chimica la teoria altro non essendo che la diretta e giudiziosa interpretazione di quanto l'esperienza insegna. Uno sguardo dunque ai risultati indicati ci mostrerà ciò che ci possono insegnare dal punto di vista teoretico.

L'esistenza del glicol non è un fatto isolato nella scienza. La scoperta dei glicoli superiori da una parte il generalizza; una serie di fatti senza alcuna coordinazione dall'altra parte ne è spiegata e collegata.

1°. Puossi affermare oggidì che a ciascun alcool monoatomico corrisponde un glicol, posta qualche eccezione indicata dall'esperienza (VIII).

Dalle seguenti formole si conoscono le relazioni che passano tra gli alcoli ed i glicoli corrispondenti; si vede che i glicoli non differiscono nella loro composizione dagli alcoli che per uno equivalente d'ossigeno che contengono di più:

| | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| C^2H^6O Alcool | $C^2H^6O^2$ Glicol |
| C^3H^8O Propilalcool | $C^3H^8O^2$ Propilglicol |
| $C^4H^{10}O$ Butilalcool | $C^4H^{10}O^2$ Butilglicol |
| $C^5H^{12}O$ Amilalcool | $C^5H^{12}O^2$ Amilglicol |

2°. Si sa che esiste una certa armonia fra le proprietà fisiche degli alcoli propriamente detti, e che in particolar mo-

do il punto di ebollizione di questi composti, come pure dei loro eteri, s' elevano d' una maniera assai regolare quando si paragonano sotto questo rapporto i termini d' una medesima serie omologa (Hermann Kopp).

Le proprietà fisiche dei glicol mostrano pure una specie di regolarità, come si vede dalla tavola seguente:

| GLICOLI | COMPOSIZIONE | DENSITA' a 0° | DENSITA' DI VAPORE | | PUNTO d'ebollizione |
|----------------|----------------|---------------|--------------------|---------|---------------------|
| | | | calcolata | trovata | |
| Glicol | $C^2H^6O^3$ | 1,125 | 2,146 | 2,164 | 197 a 197°,5 |
| Propilglicol . | $C^3H^8O^2$ | 1,051 | 2,631 | 2,596 | 188 a 189° |
| Butilglicol . | $C^4H^{10}O^2$ | 1,048 | 3,116 | 3,188 | 183 a 184° |
| Amilglicol . | $C^5H^{12}O^2$ | 0,987 | , | , | 177° |

Ma si osservi curiosa eccezione! mentre che per gli alcoli monoatomici e per i loro eteri, il punto di ebollizione si eleva inoltre regolarmente mano mano che l'equivalente aumenta (IX), al contrario per i glicoli si abbassa, cosicchè la legge dei punti di ebollizione quale fu formolata da Hermann Kopp non si applica che a un certo numero di composti.

3°. Considerando, in modo generico, le proprietà dei glicoli, si scorge molto bene l'analogia loro con quelle degli alcoli.

Le reazioni di maggior rilievo a questo riguardo sono:

I. L'azione del nero di platino sui glicol che assorbono energicamente in queste condizioni l'ossigeno dell'aria e s'acidificano, come fanno gli alcoli ordinarii;

II. La decomposizione del glicol coll'idrato di potassa; essa dà origine all'acido ossalico con svolgimento d'idrogeno puro, come si vede degli alcoli nelle stesse condizioni;

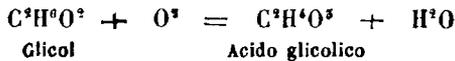
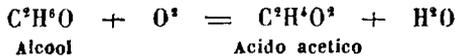
III. L'azione del sodio sul glicol, il quale trasformasi in glicol sodato con svolgimento d'idrogeno, come l'alcool si trasforma in etilato di soda con svolgimento d'idrogeno;

IV. La formazione e l'esistenza di composti che appartengono ai glicoli e che corrispondono evidentemente agli eteri semplici e composti degli alcoli.

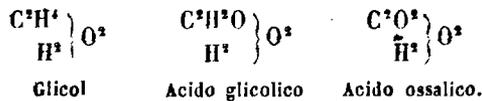
Sviluppiamo questi diversi punti:

4°. Ossidandosi all'aria, sotto l'influenza del nero di platino il glicol si trasforma in acido glicolico ed il propilglicol in acido lattico.

Gli acidi appartenenti alla serie dell'acido glicolico sono dunque al glicol ciò che gli acidi grassi volatili sono agli alcoli. Si ha, infatti,



Quando l'ossidazione sia energica, formasi dell'acido ossalico. In tal guisa agiscono l'acido nitrico concentrato e l'idrato potassico. Tali relazioni poste da questi fatti fra i glicoli e gli acidi che ne derivano sono espresse dalle formole:



Era sperabile che gli omologhi dell'acido ossalico nascessero dall'ossidazione dei glicoli superiori: ma fin qui non mi venne fatto di scoprire con certezza nè l'acido malonico, nè l'acido succinico nei prodotti dell'ossidazione dei glicoli. In luogo di essi trovasi l'acido ossalico. Per l'azione della potassa sul glicol, questo acido si forma in tal copia ed in virtù d'una reazione così distinta ch'io non dubito d'unirlo al glicol come l'acido glicolico stesso. Questi due acidi rappresentano, in qualche modo, due diversi gradi dell'ossidazione del glicol. Se questo corpo assorbe 2 atomi d'ossigeno per trasformarsi in acido glicolico, ne assorbe 4 per convertirsi in acido ossalico:



Gli acidi ossalico e glicolico sono bibasici. E come essi

L'etere cloridrico viene considerato come il cloruro d'etile: il liquore degli Olandesi è il bicloruro di etilene. Se l'etile che si combina con 1 equivalente di cloro rimpiazza 1 equivalente d'idrogeno, l'etilene che si combina a 2 equivalenti di cloro può rimpiazzare 2 equivalenti d'idrogeno. L'etilene è un *radicale diatomico*; il liquore degli Olandesi è un cloruro diatomico. Ciò che il prova si è che questo radicale si combina direttamente con 2 equivalenti di cloro, come, p. es. fa lo stagno. Quando per l'azione dei sali d'argento questo cloruro formato per sintesi si decompone, il radicale rimane intatto e sostituisce 2 equivalenti d'argento: qui sta l'interesse teorico di questo lavoro. Resta dimostrato che un gruppo organico combinato a 2 equivalenti di cloro o di bromo, può, abbandonandoli, sostituirsi a 2 equivalenti d'argento. Questo fatto mi parve nuovo ed importante. Cercai di generalizzare il principio, operando non solo sopra altri bromuri analoghi al bromuro di etilene, ma ancora dimostrando che un radicale combinato a 3 molecole di bromo, può sostituire 3 molecole d'argento. L'esperienze eseguite sopra la trasformazione dell'ioduro di allile in glicerina me ne fornirono una prova. L'allile monoatomica nell'ioduro di allile diviene triatomica quando assorbe 3 molecole di bromo per convertirsi in tribromuro di allile e si restituisce a 3 molecole d'argento quando questo tribromuro reagisce sopra l'acetato d'argento. A mio avviso l'importante di tutte queste esperienze sintetiche non è la scoperta del glicol; non si tien conto dei corpi nuovi in chimica organica; non è il fatto e la difficoltà vinta della artificiale preparazione della glicerina, ma è il modo di formazione del glicol, sono le reazioni previste che permisero di realizzare questa sintesi già preveduta; sono le trasformazioni fatte subire al gruppo allile dell'ioduro per rigenerare la glicerina. Queste esperienze, tutte dirette verso la stessa meta, provarono che un gruppo organico combinato a 2 equivalenti di bromo o di cloro può sostituire 2 equivalenti d'argento, equivale in conseguenza a 2 equivalenti d'idrogeno; che un gruppo organico combinato a 3 atomi di cloro o di bromo si può sostituire a 3 atomi d'argento, equivale per ciò a 3 atomi d'idrogeno.

Di tal guisa la dottrina dei radicali poliatomici è definiti-

vamente ammessa nella scienza . coll'appoggio dei fatti, mentre prima non era che una ipotesi vaga e senza sostegno (X).

6°. Il gaz oleifico è un radicale diatomico, ciò che porta nuova conferma, ed importante estensione alla teoria dei radicali. Vi sono chimici che rigettano l'idea di radicali composti. La celebre teoria che ne ammette l'esistenza fu ora attaccata ed or difesa con molto ingegno. Ella si mantiene tutto giorno, la sua esistenza è inerente ai fondamenti della scienza; il suo fondatore stesso, Lavoisier, l'ha annunciata a chiare note, qui non è inutile il rammentarlo. Quale importanza non le diedero i lavori di Berzelius e specialmente quelli di Liebig? Nel corso degli anni il nome ha potuto mutare, ma la cosa restò. Gerhardt che per lungo tempo avea negata l'esistenza di questi gruppi molecolari, che noi chiamiamo radicali, finì per ammetterli. Nell'ammirabile libro che ci lasciò morendo ei disse (1):

« Chiamo radicali o residui gli elementi di tutti i corpi
 « che possono essere trasportati in un altro corpo per l'effe-
 « to d'una doppia decomposizione o che furono introdotti per
 « una consimile reazione ». Ed altrove: « Io prendo l'espres-
 « sione di radicali in senso relativo, non in quello di corpi
 « isolabili od isolati; distinguo dunque il radicale idrogeno dal
 « gaz idrogeno, il radicale cloro dal gaz cloro ».

Questa definizione vuole essere modificata. Senza fallo essa comprende la maggior parte dei radicali, come i radicali monoatomici; esclude i radicali diatomici, che sono corpi isolabili ed isolati. Il gaz oleifico, e suoi omologhi, l'ossido di carbonio, l'acido solforoso ec. si combinano direttamente sia con due atomi di cloro o di bromo, sia con 1 atomo d'ossigeno, senza che altro si scorga che una addizione di elementi, non essendovi doppia decomposizione.

L'antico senso dell'espressione radicale era: corpo isolabile od isolato, suscettibile di combinarsi direttamente per addizione di molecola a molecola. Sonvi radicali dotati di queste proprietà, contro l'opinione di Gerhardt. Chiaro apparisce qual profondo mutamento alla citata definizione arrechi l'idea dei radicali poliatomici.

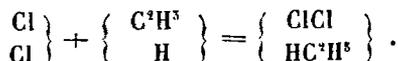
(1) *Traité de Chimie Organique*, tomo IV. pag. 568.

7°. Questa modificazione ferisce tutto il sistema svolto da Gerhardt, il quale tutto si riassume così:

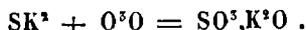
Tutto è doppia decomposizione.

Tutto non è doppia decomposizione; sonvi fatti di addizione molecolare.

Il sig. Kékulé in una Memoria teorica assai di rilievo (1) chiamò l'attenzione dei chimici su questo punto. Dopo avere enumerate varie reazioni che dir non si possono doppie decomposizioni, come la diretta combinazione del cloro col gaz oleifico; quella dell'acido cloridrico coll'ammoniaca, dell'ossido di carbonio col cloro e coll'ossigeno, dell'acido solforoso coll'ossigeno ec. il sig. Kékulé aggiunge che queste reazioni si possono riguardare come doppie decomposizioni cominciate e non compiute. Gerhardt (2) aveva già manifestato un eguale pensiero. L'azione del cloro sul liquore degli Olandesi per esso è una doppia decomposizione, da cui si origina l'acido cloridrico ed il cloruro d'aldeideae:



Solamente questi due prodotti non si separano. Così pure per esso è una doppia decomposizione cominciata e non compiuta, l'azione dell'ossigeno sul solfuro di potassio:



Se nella prima interpretazione nulla vi ha di sforzato, non così è della seconda, dove per giustificare la doppia decomposizione è necessario ammettere che la molecola O^2O si sdoppi. Ma come supporre che l'acido cloridrico $\text{ClH} = 2$ volumi s'unisca all'ammoniaca $\text{AzH}^3 = 2$ volumi in virtù d'una doppia decomposizione, senza stracchiare il senso della parola che infine dei conti significa permutamento delle molecole? Con chi

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tomo cvt pag. 120 (nuova serie tomo xxx) Maggio 1858.

(2) *Traité de Chimie Organique* tomo iv. pag. 573 e 574.

si permula in questa combinazione l'idrogeno dell'acido cloridrico? Coll'azoto, non è probabile; coll'idrogeno è impossibile; coll'ammonio, ma allora ebbe luogo un'addizione. Insomma, questo modo d'interpretare le reazioni suddette non fu che un mezzo per sostenere l'idea: tutto essere doppia decomposizione.

Credo ben fatto il lasciar questa interpretazione e restringere l'idea che non si applica, in genere, che agli elementi ed ai composti monoatomici.

I radicali o composti diatomici possono combinarsi direttamente.

In vero non vediamo noi effettuarsi delle dirette combinazioni fra l'acido solforoso $\text{SO}^{3''}$ e l'ossigeno, l'ossido di carbonio CO'' e l'ossigeno o il cloro, fra l'aldeidi e l'ossigeno ec.?

Non vediamo noi il gaz oleifico C^2H^4 e il gaz propilene $\text{C}^3\text{H}^{6''}$ unirsi direttamente al cloro Cl^2 , il bromuro di allile al bromo Br^2 , etc.; l'ammoniaca, considerata come radicale diatomico, si combina all'acido cloridrico al cloruro d'argento, e l'idrogeno fosforato all'acido iodidrico; il percloruro di fosforo $\text{PCl}^{5''}$, il cloruro di cacodile $[(\text{CH}^3)^3 \text{AzCl}]''$, unirsi a 2 atomi di cloro?

Ed in un ordine di fenomeni più complessi l'acido solforico anidro SO^2O non si combina direttamente colla barite, coll'etere; l'acido tartarico anidro all'acqua; l'acido acetico anidro $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^2\text{O} \end{array} \right\}$ O all'aldeide $(\text{C}^2\text{H}^4\text{O})''$, ec.?

L'ammoniaca $(\text{AzH}^3)''$ all'acido ed agli eteri cianici ec.?

Si presentano qui dei ravvicinamenti che sembravano strani a prima vista. È per ciò che si collocò l'ammoniaca a canto del gaz propilene e si considerò quest'alcali come un radicale diatomico. L'esame comparativo di certe reazioni autorizza e spiega questa ipotesi (1). Nello stesso modo che il gaz propilene si combina all'acido cloridrico per formare il cloruro di propile (Berthelot) e così si converte in un radicale monoatomico, il propile, nella stessa guisa, l'ammoniaca

(1) A questo riguardo vedi il parallelo stabilito da Dumas fra il gaz oleifico e l'ammoniaca (*Annales de Chimie et de Physique*, 2. série, tome xxxvii. pag. 49).

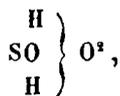
s' unisce direttamente all'acido cloridrico trasformandosi in un radicale monoatomico, l'ammonio.

In queste reazioni l'acido cloridrico rappresenta due unità di combinazione, come il cloro libero stesso.

In generale, tutti i corpi appartenenti al tipo ammoniacca mostrano una certa tendenza a combinarsi con due molecole monoatomiche o ad una molecola diatomica. Io non conosco esempio che dimostri di più al nostro punto di vista, della combinazione diretta della trietilfosfina dei signori Cahours e Hofmann col solfo e col selenio. In quelle reazioni la trietilfosfina fa evidentemente le funzioni del radicale diatomico.

I radicali poliatomici diedero grande sviluppo alla teoria dei tipi. Si considerano come quei che servono di legame a più molecole questi tipi condensati che i chimici ammettono da parecchi anni.

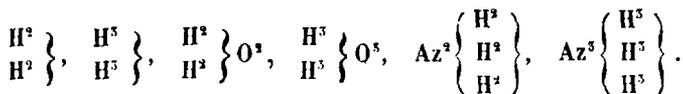
Il sig. Williamson, i cui lavori tanto giovarono allo sviluppo di questa teoria, per il primo rappresentò la composizione dell'acido solforico colla formola



nella quale il radicale indivisibile SO^2 tiene il luogo di due atomi d'idrogeno in due differenti molecole d'acqua e serve di legame fra esse due e l'una coll'altra inchioda. In questa formola l'acido solforico è riferito ad un tipo condensato

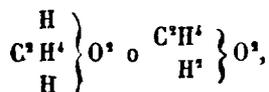
$\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}^2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}^2 \cdot \left\{ \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \text{O}^2$. All'idea di questi tipi condensati venne

fatta l'obiezione che essi sono tutto affatto immaginari e che in realtà non si conosce per l'idrogeno, l'acqua o l'ammoniaca alcuno stato di condensazione che è rappresentato dalle formole:



L'obiezione non è mica seria; le differenti molecole, che per la loro riunione formano un tipo condensato, non rimangono unite che per tanto tempo, per quanto un radicale poliatomico, stendendosi per così dire sopra ciascuna di esse, sostituisce una parte degli elementi. Fate che venga tolto il legame indivisibile che unisce l'una all'altra, esse si separano di bel nuovo.

Nel glicol, le due molecole d'acqua del tipo condensato $\left\{ \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \text{O}^2$ sono unite da un radicale diatomico C^2H^4 ; ciò vuol significare la formola razionale



colla quale io rappresento il glicol. Questa formola non è destinata ad indicare la posizione esatta degli atomi nelle combinazioni di cui si tratta; essa è semplicemente l'espressione d'un certo numero di metamorfosi che subisce il glicol. Essa mostra che 2 atomi d'idrogeno vi sono dotati di proprietà differenti da quelle degli altri 4 atomi d'idrogeno. Questi sono quei due atomi d'idrogeno che facilmente vengono sostituiti dal sodio, dall'etile, dai radicali acidi. Quando il glicol viene attaccato dall'acido nitrico e trasformato successivamente in acido glicolico ed in acido ossalico, non è questo quell'idrogeno che sparisce perchè si ritrova allo stato d'idrogeno basico negli acidi formati. Al contrario è l'idrogeno del radicale quello che viene sostituito dall'ossigeno. Così la formola razionale da noi adottata esprime pure queste nuove metamorfosi dove noi vediamo il radicale etilene modificarsi per sostituzione.

10°. I radicali organici possono modificarsi per sostituzione, sdoppiarsi, distrarsi. Essi offrono all'azione dei reattivi più numerosi modi di reazione che non i radicali più semplici della chimica generale: dando all'edificio molecolare una fragilità che non hanno in genere le molecole minerali meno complesse e più stabili. Qui sta la differenza fra la chimica organica e l'inorganica.

Le metamorfosi nelle quali noi vediamo i radicali organici agir l'un sull'altro e modificarsi in tutti i casi non si ponno interpretare colle formole tipiche delle quali Gerhardt generalizzò l'uso e che rendono conto delle doppie decomposizioni nelle quali i radicali restano intatti. La formola $\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^2\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{rap-}$ presenta l'idruro di benzoile e mette in evidenza i suoi rapporti di parentela col cloruro di benzoile la benzamide, l'acido benzoico, e il benzene ec.

La stessa formola esprime con minore esattezza la reazione dell'ammoniaca sull'essenza di mandorle amare, reazione che produce l'idrobenzamide e nella quale lo stesso radicale benzoile è attaccato.

Ugualmente la formola tipica $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$ rappresenta, secondo me, il liquore degli Olandesi, e rende conto dei suoi rapporti di parentela coi glicol coll'ossido di etilene ec. Essa esprime meno bene la formazione del cloruro di aldeidene per l'azione della potassa alcoolica sopra il liquore degli Olandesi, reazione nella quale il radicale etilene è attaccato e che produce un mutamento di tipo.

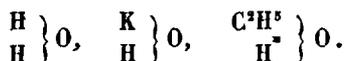
Da questi fatti non si saprebbe trarre argomento contro la teoria dei radicali composti e contro il legittimo uso delle formole razionali.

Per vero, l'idea dei radicali composti non è punto scossa perciò che questi aggruppamenti molecolari sono fragili e che mentre sono atti in molti casi a passare intatti da una combinazione all'altra, possono venire intaccati e scissi in altri casi.

Le formole razionali esprimono le metamorfosi ed i rapporti di derivazione che esistono fra i composti strettamente collegati per vincolo di parentela; nè è a meravigliarsi che esse non rappresentino egualmente bene i rapporti tra i derivati quando la loro parentela si fa meno vicina.

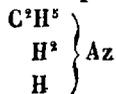
Le formole razionali sono una necessità per la chimica moderna; senza essere la meta della scienza, esse furono l'istrumento più sicuro e potente dei progressi da essa fatti. La stessa chimica minerale non potè sempre farne a meno. Infatti la formola del nitrato di potassa KO, AzO^3 è una formola razionale.

Queste formole sono d'incontestabile utilità, esse offrono un mezzo di conoscere delle relazioni che rimarrebbero nascoste senza di esse. Si getta un pezzettino di potassio nell'acqua; si sviluppa dell'idrogeno e si forma dell'idrato di potassa: in convenienti condizioni si scompone questo idrato di potassa coll'ioduro d'etile e formasi dell'alcool. Partendo dall'acqua, si giunge di sostituzione in sostituzione fino all'alcool. Sonvi dunque dei legami di parentela fra l'acqua, l'idrato di potassa e l'alcool; essi si esprimono colle formole razionali

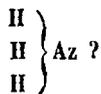


La formola grezza $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ fa essa conoscere queste relazioni di genealogia?

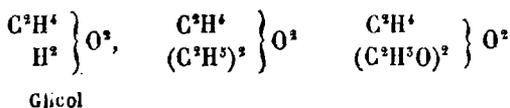
Se vi sono due corpi affini, sono l'etilamina e l'ammoniaca. Basta il dire che l'etilamina è alcool, più ammoniaca meno acqua, per esprimere queste relazioni, le quali sono rappresentate in maniera più chiara e più razionale dalla formola



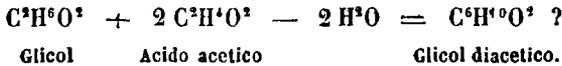
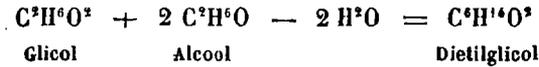
comparata a quella dell'ammoniaca cioè:



Ugualmente in un ordine di fenomeni più complicati, non è egli vero che le relazioni che esistono tra il glicol, il dietilglicol, e il glicol diacetico appariscono più chiaramente dal paragone delle formole razionali,



che dall' esame delle seguenti equazioni;



Il detto indica il senso ch' io do alle formole razionali ed il loro valore puramente relativo. Più d' uno ne abusa, ne convengo. Ma l' abuso non condanna l' uso.

Una parola e pongo fine. Si è sovente insistito sulla necessità di far crollare la barriera che la scienza nascente e la tradizione più tardi aveano posta fra le sostanze minerali e le combinazioni organiche. Questa barriera è caduta; oggi giorno non v'ha che una sola chimica; quelle leggi che reggono le combinazioni e le decomposizioni delle materie minerali, presiedono pure alle metamorfosi delle sostanze organiche; le idee, le ipotesi se si vuole, che esprimono la struttura molecolare delle prime, sono esattamente applicabili alle seconde. Ma questa analogia di struttura non si trova se non che ammettendo dei radicali. Solo la teoria dei tipi la mette in tutta la pienezza della sua luce.

N O T E

—

(1) Costatai che l' acetato di soda e l' acetato di piombo vengono decomposti dal bromuro d' etilene, in presenza dell' acido acetico cristallizzabile, ma l' azione è lenta ed incompleta. Mi stava occupando di questo saggio quando ebbi una Nota del sig. Atkinson « Sul monoacetato di glicol e sulla preparazione del glicol. » Atkinson decompone una *soluzione alcoolica* d' acetato di potassa col bromuro d' etilene; si produce bromuro di potassio, glicol monoacetico, acido acetico, ed etere acetico. Mi convinsi dei buoni risultati che dà questo procedimento e l' usai nel mio laboratorio con certe modificazioni che indicherò analizzando la Nota del sig. Atkinson.

(11) La seguente speriienza prova che la cosa è così: avendo fatta passare per lungo tempo una corrente d' acido carbonico sopra il nero di platino leggermente scaldato in un largo tubo, io introdussi questo nero in

un pallone pieno d'acido carbonico e per una tubulatura vi feci arrivare dell'acido carbonico, per l'altra del propilglicol allungato di acqua. Al momento del miscuglio vi ha produzione di calore.

(III) Un primo matraccio nel quale io aveva fatta l'esperieua con 10. g. di glicol, si ruppe con violenta esplosione.

(IV) Quando si conduce il vapore di etilene in una soluzione raffreddata di bisolfito di soda, questa si rappiglia in una massa di cristalli. Ma questi cristalli non costituiscono già una combinazione d'ossido d'etilene e di bisolfito, come io aveva annunziato (*Comptes rendus*, tomo XLVIII, pag. 102). Del resto descriverò in una speciale Memoria le proprietà rimarchevoli dell'ossido d'etilene e dei suoi omologhi.

(V) Una particolarità ch'io debbo far rimarcare è che si sciolse una certa quantità di platino, e che il liquido ha preso una tinta bruna ogni qualvolta si è formato del lattato.

(VI) Tutti i chimici che hanno preparato l'amilene per l'azione del cloruro di zinco sull'alcool amilico, sanno che, a meno di operare sopra grandissime quantità, è cosa impossibile di avere un prodotto a punto di ebollizione costante. Ciò senza dubbio dipende da che si formano parecchi idrogeni carbonati, volatilissimi e che è difficile di separare colla distillazione frazionata. Io son d'avviso che l'idruro d'amile C^5H^{12} figura fra questi idrogeni carbonati.

(VII) In una preparazione di bromuro d'amilene eseguita su di vasta scala, si raccolsero a parte le porzioni che passarono alla distillazione fra 170° e 180° e quelle che passarono fra 180 e 195° . Le prime formavano un liquido incolore e contenente il 65,7 per 100 di bromo. Le ultime si condensarono sotto forma d'un liquido leggermente bruno contenente il 65,8 per 100 di bromo. La formola $C^5H^{10}Br^2$ vuole 69,5 per 100 di bromo.

(VIII) È dubbio se esista il glicol metilico. Si sa che il sig. Boultierow nol potè mai ottenere trattando il metilglicol diacetico cogli alcali. Si vede invero che il composto CH^4O^2 , nel quale l'idrogeno e l'ossigeno predominano troppo in rapporto al carbonio, ha una tendenza a sdoppiarsi in



il gruppo CH^2O si può diversamente modificare in presenza della potassa.

(IX) Fu già tempo che notai un'altra eccezione a questa regola. L'etere metilcianurico bolle ad una temperatura superiore al punto di ebollizione dell'etere cianurico.

(X) Nel dare (*Répertoire de Chimie pure* t. I. p. 24) qualche indicazione storica sulla teoria degli elementi e dei radicali poliatomici, lasciai di menzionare coi nomi di Williamson ed Odling, quello di Kékulé. Debbo qui far notare che nella sua Memoria sull'acido triacetico (*Annal n der Chemie und Pharmacie*, tomo xc., pag. 314 e 315; 1854.) quest'ultimo chimico insistè sulla natura bibasica del solfo.

