

RICERCHE SUI COMPOSTI POLIATOMICI; A. V. LOURENCO.

(*Annales de chimie et de physique* T. LXVII, pag. 257).

Questo lavoro non è in sostanza, che la raccolta di una serie di memorie presentate alla Accademia delle scienze da A. V. Lourenço, alle quali l'A. aggiunge alcuni dettagli che gli sono sembrati indispensabili e alcune nuove riflessioni. I fatti che contiene non hanno permesso al medesimo Autore di andar tanto oltre da raggiungere lo scopo finale che si era proposto. Frattanto questi medesimi fatti offrono da sè stessi un certo interesse per le deduzioni scientifiche che se ne possono trarre. A fare intendere meglio i fatti l'A. espone le seguenti idee, che lo hanno diretto nelle sue ricerche.

« Quando si studiano comparativamente le funzioni chimiche di un corpo, si constatano due ordini di fenomeni perfettamente distinti. Così è dei composti formati da elementi di cui la somma rappresenta un medesimo numero di unità atomiche, ma di cui la natura è differente, tali sono l'alcool e l'acido acetico. Sebbene formati da un medesimo numero di unità atomiche, questi composti hanno caratteri differenti nelle loro funzioni, poichè nell'acido acetico due atomi d'idrogeno dell'alcool sono rimpiazzati da un atomo d'ossigeno. Accade lo stesso nell'acido glicolico e dell'acido ossalico, nei quali 2 o 4 atomi d'idrogeno del glicole sono sostituiti da 1 o 2 atomi di ossigeno. In una parola l'edifizio molecolare è restato lo stesso. Solo l'ordine di affinità dell'alcool o del glicole ha cangiato. Le proprietà di questi corpi si sono modificate; si sono avvicinate alle proprietà degli elementi che sono entrati nelle loro molecole e allontanate da quelle degli elementi che ne sono usciti.

Da composti elettro-positivi o basici sono divenuti elettro-negativi o acidi. Ma in questo cangiamento di funzioni, il numero di combinazioni, che questi composti possono fornire, non ha subito alcuna alterazione: essa resta ciò che era avanti la sostituzione.

« Accade lo stesso negli altri composti formati da elementi di cui la somma rappresenta un numero di unità atomiche differenti, qualunque sia la loro natura. L'alcool, il glicole, la glicerina si trovano nelle stesse condizioni. Questi corpi differiscono fra di loro per un atomo di ossigeno, e si possono trasformare l'uno nell'altro con l'aggiunta o la sottrazione di quell'atomo. In questi composti, l'ordine di affinità resta lo stesso avanti e dopo l'aggiunta, cioè i corpi continuano ad essere elettro-positivi o elettro-negativi secondo che lo erano avanti l'aggiunta o la sottrazione dell'ossigeno. Ma il numero delle combinazioni che questi composti forniscono in conseguenza di questi cangiamenti si è considerabilmente modificato, e questa modificazione è talmente costante, e i prodotti che ne provengono, sono talmente simmetrici e determinati, che basta studiarne un solo per prevedere ciò che può somministrare un altro del medesimo ordine. Così lo studio molto avanzato dell'alcool ordinario e de' suoi derivati, ci dà un'idea precisa del numero di combinazioni fornite da un altro alcool o acido monoatomico, e lo studio del glicole ci fa presentire le combinazioni, che può fornire un altro glicole o acido biatomico.

« Nella pratica poi non è sempre facile di seguire queste analogie finò in fondo. Ed ecco perchè: la sostituzione o l'aggiunta di certi elementi in una combinazione chimica vi introduce delle grandi modificazioni quanto alle sue proprietà fisiche. E siccome i processi di separazione sono in generale fondati su queste proprietà, non si può sempre impiegare il medesimo metodo. Inoltre a misura che i gruppi divengono complessi e i loro derivati numerosi, più essi son scomponibili e offrono difficoltà ad isolarli.

« Lo studio di questa ultima classe di fenomeni è uno dei più importanti della chimica. Mi sono proposto di portare tutta l'attenzione nell'azione dei composti di atomicità differente. In questo lavoro, preferisco gli alcoli, primieramente perchè la

loro atomicità è definitivamente stabilita dagli importanti lavori di Wurtz e Bertelot; in secondo luogo perchè i loro composti essendo quasi tutti volatili, si prestano meglio a uno studio scientifico.

« Questo lavoro è diviso in quattro parti nella *prima*, l'A. ha studiato l'azione dei cloruri e degli acidi monoatomici sopra il glicole; nella *seconda*, l'azione dei cloruri e degli acidi biatomici sopra il medesimo alcool; nella *terza*, l'azione dei cloruri e degli acidi triatomici sulla glicerina; nella *quarta*, poi si è occupato della trasformazione degli alcoli di atomicità differente gli uni dagli altri.

« Questo ultimo studio non solo ci darà la prova del legame stretto che unisce i differenti alcoli fra di loro, ma ci darà pure, e ciò fino ad un certo punto, un modo di rimontare alle cause che determinano l'atomicità dei composti ».

Parte Prima

Azione dei cloruri e degli acidi monoatomici.

I.

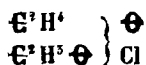
Azione dei cloruri monoatomici sopra il glicole e suoi eteri composti.

I cloruri monoatomici, come i cloruri di acetile e di butirile, reagiscono con una grande energia, alla temperatura ordinaria sopra il glicole, con sviluppo di acido carbonico e volatilizzazione di una parte del cloruro impiegata. Se si mescolano le sostanze in un tubo convenientemente raffreddato, si può chiudere il tubo alla lampada avanti che la reazione cominci i prodotti che si ottengono, dopo avere riscaldato il tubo durante qualche ora, sono dell'acqua e un cloruro organico che ha questa formula

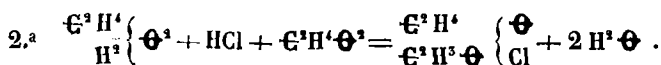
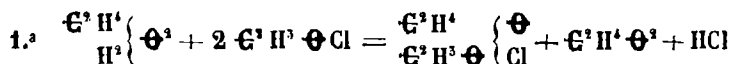


ove R rappresenta il radicale acido.

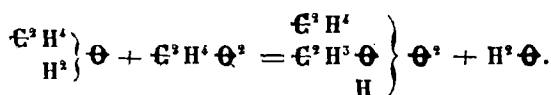
Le esperienze fatte con il cloruro di acetile e di butirile autorizzano questa asserzione. L'azione del cloruro di acetile sul glicole ha prodotto l'acqua e un cloruro limpido più pesante dell'acqua e che possiede tutte le proprietà del glicole aceto-cloridrico (cloroacetico) di Simpson. Le analisi conducono alla formula seguente:



la reazione si fa in due fasi che possono essere espresse dalle seguenti formule.



Se la mescolanza si fa alla temperatura ordinaria, e se si lascia sviluppare l'acido idroclorico prima di chiudervi il tubo, si ottiene oltre i prodotti precedenti, il glicole monoacetico di Atkinson. La seconda delle sopra dette formule si trasforma così:

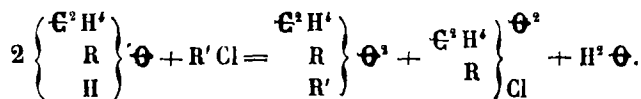


Queste due reazioni si effettuano in condizioni differenti. La prima avviene con una grande energia e istantaneamente alla temperatura ordinaria; la seconda richiede tempo e impiego di calore.

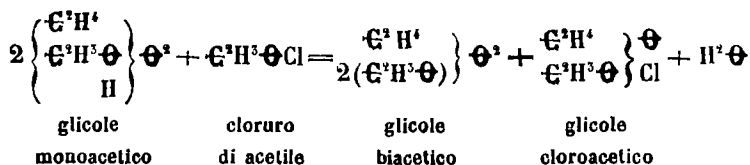
I cloruri organici agiscono come una mescolanza di due acidi, l'acido idroclorico e l'acido del cloruro, l'acido acetico nel nostro caso.

Se in vece di fare reagire il cloruro sul glicole, si fa reagire sopra uno dei suoi eteri a un sol radicale acido, si ottiene un etere del glicole a due radicali, e una cloridrina. La reazione

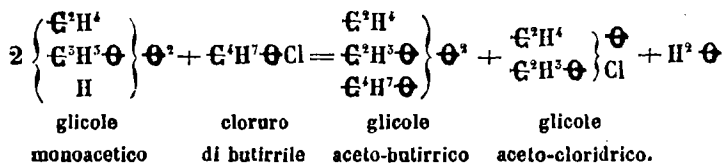
ne, chiamando R e R' i due radicali, può esser rappresentata così:



Qui l'Autore riferisce due esperienze, la prima fatta con il glicole monoacetico e il cloruro di acetile. La reazione può essere rappresentata dalla seguente equazione:

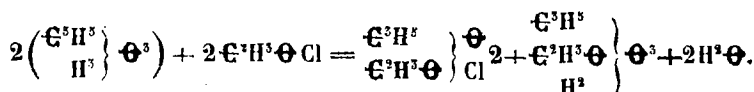
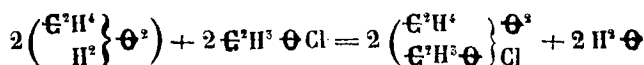
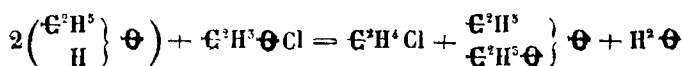


l'altra fatta con il glicole monoacetico, e il cloruro di butirrile. La reazione è rappresentata da questa equazione:



Vi ha una grande armonia fra la reazione che i cloruri monoatomici acidi danno con il glicole e la reazione che essi danno con l'alcool e la glicerina. Questa reazione si produce sempre sopra 2 molecole di questi alcoli e si effettua in due fasi differenti. Questi cloruri agiscono come una doppia molecola acida, ma con più energia che una semplice mescolanza di due acidi.

Il risultato finale poi varia a misura che le molecole messe a reagire divengono più complesse .



II.

Azione degli acidi monoatomici sul glicole.

• L'azione degli idracidi e dei cloruri organici sopra il glicole è istantanea e si effettua con energia alla temperatura ordinaria. L'azione degli acidi ossigenati richiede tempo, e temperatura elevata. In generale per avere la combinazione basta riscaldare il glicole e gli acidi, in un tubo chiuso alla lampada, per quattro o per cinque ore in un bagno di olio del quale si eleva la temperatura a 200°. I radicali ossigenati possono così rimpiazzare uno a due atomi dell'idrogeno tipico del glicole, mentre gli idracidi non ne rimpiazzano che uno solo, sebbene la loro azione sia più energica. Così l'azione dell'acido acetico dà due eteri del glicole, mentre che l'acido idroclorico ne dà uno solo, il glicole monocloridrico. (E solo per l'azione del percloruro di fosforo si può ottenere il glicole bicloridrico o cloruro di etilene). Lo stesso accade per la glicerina, che dà solo due eteri cloridrici, per l'azione diretta dell'acido idroclorico sopra questo corpo; mentre che gli acidi ossigenati ne forniscono tre. Il terzo etere cloridrico si ottiene, come per il glicole, dall'azione del percloruro di fosforo sulla glicerina.

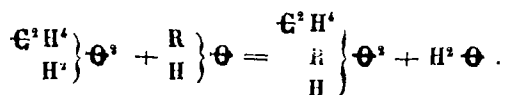
• L'azione diretta degli acidi sopra gli alcoli è generale, e si effettua quasi nelle stesse condizioni, qualunque sia l'atomicità degli alcoli. Questa azione è tanto più debole, quanti più equi-

valenti di acido sono entrati di già in combinazione in questi composti. L'azione diretta poi degli acidi sul glicole mi ha dato il modo di preparare eteri a uno o due radicali del medesimo acido, o di due acidi differenti ».

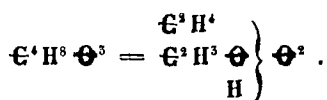
Ecco qualche esempio.

Eteri composti del glicole a un sol radicale acido.

L'azione diretta degli acidi è la sola che dà questo genere di eteri allo stato di purezza. Chiamando R il radicale dell'acido, la reazione che avviene può essere formulata così:



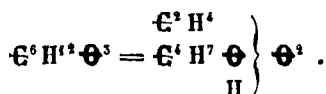
Glicole monoacetico. Se si riscaldano durante una giornata in un tubo chiuso alla lampada delle quantità equivalenti di glicole e di acido acetico puro, quindi si apre il tubo e si distilla il liquido separandone la porzione che distilla fra 180° e 184° si ha un composto, che all'analisi dà de'risultati che conducono alla seguente formula:



Il glicole monoacetico è fra tutti gli eteri conosciuti fino a qui il solo che sia solubile nell'acqua; esso comunica a questo liquido una reazione acida in seguito di una decomposizione parziale onde è neutra alla carta reattiva quando è secco, una reazione acida quando è umido. Il suo odore rassomiglia quello dell'acido acetico. Atkinson lo ha ottenuto con un altro processo.

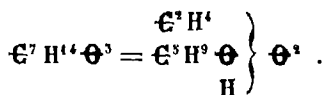
Glicole monobutirrico. Preparato con il precedente metodo esso bolle a 220°. La sua composizione è stata determi-

nata con l'analisi fatta sopra il liquido che bolle fra 215° e 225°, che può esprimersi con la seguente formula:



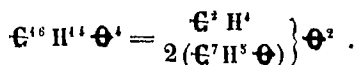
Esso è un liquido incolore, oleoso e che lascia una macchia persistente sulla carta, è insolubile nell'acqua ed è più leggero di essa. Dà una reazione acida in conseguenza di una decomposizione parziale, si discioglie in tutte le proporzioni nell'alcool e nell'etere, e tramanda un odore sensibile di acido butirrico.

Glicole monovalerico. Ottenuto come il precedente esso presenta collo stesso una grandissima analogia nelle sue proprietà fisiche. Solamente il suo odore somiglia molto quello dell'acido valerico, e bolle a 240°. L'analisi fatta sul prodotto che bolle fra 235° e 245° si accorda alla seguente formula:



« L'acido benzoico si comporta in modo differente col glicole almeno nelle condizioni in cui è stata fatta la esperienza, Otto grammi d'acido benzoico fuso furono introdotti con un peso equivalente di glicole in un tubo che poscia fu chiuso alla lampada. Questa mescolanza è stata scaldata durante più di un giorno, in un bagno di olio al di sopra di 200°, si è distillato quindi il contenuto per separare l'eccesso di glicole, e si è disciolto nell'etere ordinario il composto benzoico che distillava a 300°. L'evaporazione spontanea della dissoluzione eterea ha dati dei bei cristalli prismatici del glicole bibenzoico di già descritto da Wurtz ».

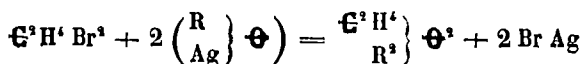
La composizione di questi cristalli è stata determinata con l'analisi ed è la seguente:



Eteri a due radicali dello stesso acido.

« Gli eteri di questa specie sono stati preparati da Wurtz per mezzo dell'azione del bromuro di etilene sopra i sali di argento secchi in presenza di un eccesso di acido.

« Questa reazione può esser così formulata :



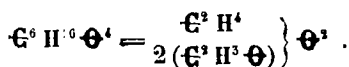
ove al solito R indica il radicale dell'acido .

« La stessa reazione si compie per l'azione del bromuro di etilene sopra i sali di potassa disciolti nell'alcool allungato; ma a cagione di una parzial saponificazione i prodotti formati si sdoppiano. Nel caso del glicole biacetico, si ottiene una mescolanza di questo corpo con il glicole monoacetico, o di questo con il glicole, secondo la quantità dell'acqua contenuta nell'alcool e secondo la durata della operazione.

« Gli eteri a due radicali di uno stesso acido possono essere ottenuti facilmente per l'azione diretta di un grande eccesso d'acido sul glicole o sull'etere a un sol radicale. La reazione avviene più difficilmente. Il glicole combinato ad un radicale acido ha una affinità molto minore per il secondo ».

Riscaldando 20 grammi di glicole monoacetico con più di due volte il suo peso equivalente di acido acetico puro, durante ventiquattr'ore a 200° in un bagno di olio e in un matraccio chiuso alla lampada. Il contenuto poi distillato a fine di evaporare l'acido acetico libero e l'acqua formatasi nella reazione si è ottenuto un prodotto che distilla a 188° e che possiede tutte le proprietà del glicole biacetico di Wurtz; ma è poco solubile nell'acqua mentre che il glicole monoacetico vi si discioglie in tutte le proporzioni.

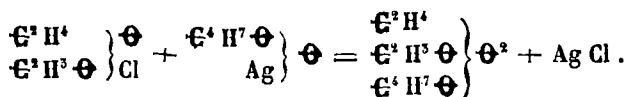
La sua composizione dedotta dall'analisi è



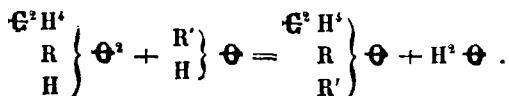
Da ciò si vede che per preparare gli eteri del glicole a due radicali dello stesso acido serve riscaldare i prodotti della reazione di Atkinson con un eccesso di questo acido.

Eteri del glicole a due radicali acidi differenti o eteri misti.

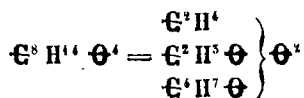
Simpson ha ottenuto il glicole acetobutirrico con l'azione del glicole acetocloridrico (cloracetine) sul butirrato d'argento. Questa reazione può essere rappresentata così:



Questi composti misti si possono ancora facilmente preparare con il processo indicato più sopra cioè trattando con un acido un etere di glicole ad un sol radicale di un altro acido. Se rappresentiamo con R e R' i radicali acidi si ha



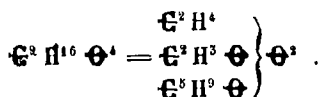
Glicole acetobutirrico. Quantità equivalenti di glicole monoacetico e di acido butirrico essendo state riscaldate per ventiquattr' ore nelle condizioni delle precedenti esperienze, hanno dato per mezzo della rettificazione un liquido che distilla fra 210° e 215°; l'analisi di questo liquido si accorda con la formula



che è l'etere descritto da Simpson.

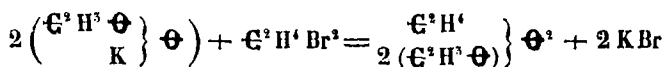
Glicole acetovalerico. In condizioni analoghe il glicole monoacetico e l'acido valerico danno un etere composto che bolle verso 230°, incolore, oleoso, che tramanda odore di acido valerico. Il composto è più denso dell'acqua. Possiede

quasi le stesse proprietà esteriori dei precedenti. La sua composizione, determinata con l'analisi, si accorda colla seguente:



Tutti gli eteri di cui si tratta, si comportano riguardo all'acqua come gli eteri composti dell'alcool etilico e quelli della glicerina. Essi per la sua azione si sdoppiano in alcoli e in acidi. Questi composti completamente neutri danno una reazione acida per l'aggiunta di una piccola quantità d'acqua, e anche per la loro esposizione all'aria umida, ma è difficile effettuarne la saponificazione completa, e questa reazione non può essere messa a profitto per la preparazione del glicole. Anche Wurtz saponifica i glicoli acetici con la barite.

L'Autore cita qui il seguente fatto che spiega la formazione del glicole monoacetico più o meno puro, nell'azione del bromuro d'etilene, sopra l'acetato di potassa sciolto nell'alcool a 80° (metodo del sig. Atkinson). Il biacetato, formato secondo la seguente equazione:



si decompone parzialmente per l'azione dell'acqua e dà dei prodotti che variano a seconda della quantità d'acqua, e a seconda della durata della operazione.

« Le analisi eseguite con prodotti ottenuti in operazioni differenti conducono alle precedenti conclusioni.

« I sali formati con gli altri acidi grassi e la potassa sono attaccati più difficilmente dal bromuro di etilene nelle dette condizioni (metodo di Atkinson), e ciò per la loro poca solubilità nell'alcool allungato. Del resto il risultato finale è uguale al precedente. Solo gli alcool bibutirrico, e bivalerico si saponificano più difficilmente che il glicole biacetico per la

azione dell'acqua. Prendendo solo la parte del prodotto che distilla l'ultimo si può raccogliere gli eteri bibutirrico e bivalerico allo stato di purezza.

L'Autore riporta ancora qui alcune analisi fatte con il prodotto ottenuto dall'azione del bromuro di etilene sul butirrato di potassa nelle condizioni del metodo di Atkinson.

Parte Seconda

L'azione dei cloruri organici biatomici sul glicole ha dati all'A. risultati imprevisti. Questi risultati gli hanno permesso di interpretare logicamente la formazione dei differenti composti poliatomici la costituzione dei quali presentava dubbi fondati. I cloruri o i bromuri impiegati in queste ricerche sono gli eteri del glicole, il cloruro di etilene, il glicole monoclorigidrico, e loro congeneri i glicoli bi e monobromidrici.

L'A. comincia dall'azione del glicole bibromidrico o bromuro di etilene sopra il glicole, essendo la più chiara e quella che ha meglio studiata.

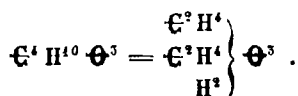
Azione del bromuro d'etilene sopra il glicole.

I cloruri o bromuri organici a radicali acidi reagiscono sopra i glicoli in generale, con grande energia e alla temperatura ordinaria. L'azione dei cloruri o bromuri a radicale di alcool è lenta e esige l'impiego del calore. Il bromuro di etilene non ha alcuna azione alla temperatura ordinaria sopra il glicole. Mescolato a questo corpo esso forma due strati e può essere conservato indefinitamente senza che nessuna reazione abbia luogo; se poi la mescolanza si mette in un matraccio, si chiude alla lampada, e si sottopone alla temperatura di 115° a 120° i due strati poco a poco spariscono, e la mescolanza diviene omogenea e trasparente, avviene la combinazione. Quando questa è terminata o almeno molto avanzata il liquido si mantiene omogeneo dopo il raffreddamento. L'operazione dura da quattro o cinque giorni a una temperatura che

non supera i 120°. Si lascia raffreddare il matraccio, si apre il tubo, e nessuno svolgimento di gas ha luogo.

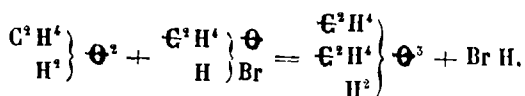
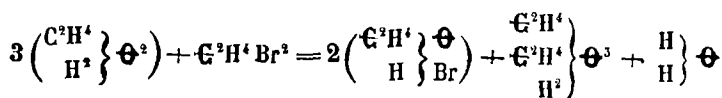
Il prodotto della reazione sottomesso alla distillazione comincia a passare verso 100°, e distilla ancora a temperature di più in più elevate. La distillazione frazionata permette di separare i corpi seguenti: acqua che tiene disciolto dell'acido bromidrico, bromuro di etilene non attaccato, glicole bromidrico e del glicole non attaccato; di più un prodotto che bolle fra 240° e 250°, dei liquidi di cui il punto di ebollizione è di più in più elevato.

Alcool bietilenico. Il liquido che bolle fra 140 e 150° è un liquido scuro, oleoso come la glicerina, solubile nell'acqua e nell'alcool, assai solubile nell'etere, la sua composizione è stata determinata con le analisi fatte con dei prodotti ottenuti in operazioni differenti, e può esprimersi con la seguente:



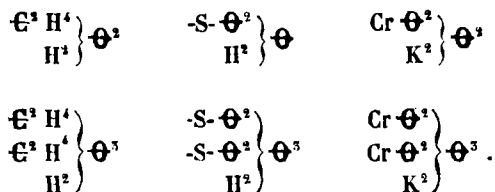
Questa formula è stata confermata con la densità dei vapori fatta a 311°, essa corrisponde a una condensazione di due volumi:

Tale composto, il solo di cui la formula sia stata verificata con la densità dei vapori prende nascimento in due reazioni differenti: 1. si forma per l'azione diretta del bromuro di etilene sopra il glicole; 2. essa si forma ancora per l'azione del glicole non attaccato sul glicole bromidrico che si è formato nel medesimo tempo che quello della reazione precedente, cosa di cui l'Autore si è assicurato con delle esperienze dirette. Le equazioni seguenti rendono conto di queste due reazioni:

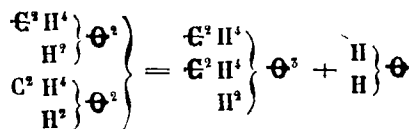


I composti che bollono a temperature più elevate sono anche il risultato della reazione espressa dalla seconda equazione.

Questo composto ha con il glicole dei rapporti analoghi a quelli che esistono fra l'acido solforico di Nordhausen e l'acido solforico monoidrato, o il cromato di potassa ordinario con il bicromato di potassa, come dimostrano le formule



Esso è il prodotto della condensazione di due molecole di glicole in una sola, eliminandosene una di acqua

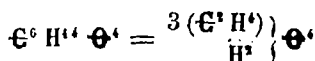


« Questa combinazione riguarda rispettivamente gli eteri e gli alcoli. Si può considerare l'etere ordinario come prodotto della condensazione in una di due molecole di alcool etilico con la eliminazione di una molecola di acqua; l'etere del glicole propriamente detto è il prodotto della condensazione di due molecole di glicole con eliminazione di due molecole d'acqua. Ora il composto di cui si tratta è il risultato della condensazione di due molecole di glicole con la eliminazione di una sola di acqua, e si può riguardare sotto questo rapporto come un etere intermediario. D'altra parte in conseguenza di questa reazione incompleta, li resta, come indica la formula, 2 atomi di idrogeno tipico rimpiazzabili con radicali, come negli alcoli. Sotto questo rapporto, può essere considerato come un alcool, così che Wurtz chiama questo composto *glicole bictilenico*, denominazione più comoda della prima.

I prodotti che bollono a temperature più elevate sono i

lavori di Wurtz vengono considerati come il prodotto di condensazioni più elevate.

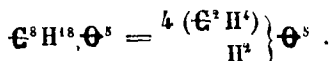
Alcool trietilenico. Quando si sottomettono alla distillazione i prodotti della reazione del bromuro di etilene sull'alcool e quando l'alcool dietilenico liquido, che bolle verso 245° , è distillato, la temperatura seguita ad alzarsi, e frazionando il liquido si può separare un composto che bolle verso 290° . Le analisi della porzione che distilla fra 285° e 295° conducono alla seguente composizione:



« Questo corpo è l'alcool trietilenico ottenuto da Wurtz, facendo direttamente agire l'ossido di etilene sull'acqua.

« Il rimanente liquido è stato frazionato nel vuoto, mantenendo la pressione a $0^{\text{m}},025$, salvo qualche piccola oscillazione della colonna barometrica. Si sono potuti così separare tre altri composti.

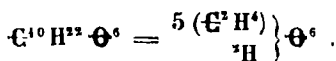
Alcool tetraetilenico. L'analisi del primo di questi composti, che bolle verso 230° , sotto la pressione di $0^{\text{m}},025$, conduce alla seguente formula:



Quest'alcool era stato ottenuto da Wurtz facendo agire l'acido acetico sopra l'ossido di etilene e saponificando l'acetato tetraetilenico. Ma il modo di distillazione frazionata nel vuoto adottato dall'Autore gli ha permesso non solo di preparare dei nuovi corpi, ma ancora di assicurarsi che le condensazioni successive, per azione dei bromuri biatomici sopra gli alcoli biatomici, vanno al di là di ogni limite; e che solo non si possono preparare tutti i termini di questa serie di alcoli condensati perchè si arriva ad un punto in cui questo metodo diviene insufficiente ad operare l'isolamento.

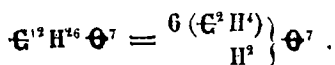
Alcool pentaetilenico. Questo composto, che bolle verso 281° sotto la pressione di $0^{\text{m}},025$, è un liquido viscoso come la glicerina, solubile nell'acqua, l'alcool, e l'etere.

Le analisi conducono alla seguente:



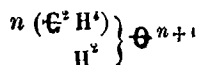
Questo è un nuovo composto a cui l'Autore ha dato il nome di *alcool pentaetilenico*.

Alcool esaetilenico. Il terzo ed ultimo composto che ha potuto isolare, è un liquido che bolle verso 325° sotto la pressione di 0^m.025. Esso non differisce dal precedente che per essere più viscoso; la sua analisi ha condotto alla seguente formula:



• Tutti questi composti di cui si tratta distillano alla pressione ordinaria, senza decomporsi; solamente nel caso in cui la temperatura del lor punto di ebollizione sia troppo elevata, la loro separazione è impossibile.

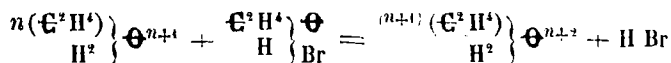
Col metodo di separazione che l'Autore ha adoprato il punto di ebollizione si abbassa di 95° circa, l'alcool esaetilenico sotto la pressione ordinaria bollirebbe 420°. Quando esso è distillato resta ancora nel pallone una grande quantità di prodotti che bollono a delle temperature sempre più elevate. E se l'operazione fosse continuata per un tempo assai lungo e con un eccesso di glicole, si possono ottenere dei composti di più in più condensati e che formano una serie di cui il termine generale sarebbe



• Questi composti divengono sempre più viscosi a misura che la loro complicazione molecolare aumenta, e si osserva una differenza di circa 45° fra i lor punti di ebollizione.

• La formazione di questi composti si spiega considerando che il glicole bromidrico reagisce sugli alcoli condensati, come dall'Autore è stato constatato con delle esperienze dirette.

« Questa reazione può essere rappresentata coll'equazione generale:



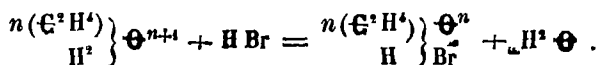
« L'acido bromidrico formato reagendo sopra il glicole in eccesso, rigenera il glicole bromidrico, che alla sua volta reagisce sopra gli alcoli condensati e spinge così la condensazione a gradi di più in più elevati.

« Al contrario, l'azione dell'ossido d'etilene sopra l'acqua e sopra il glicole che dà luogo a queste condensazioni successive, come dimostrano le esperienze di Wurtz, sembra estinguersi. Ciascuna molecola d'ossido di etilene, combinata coll'acqua o col glicole, sembra indebolire la capacità di combinazione dei composti formati con una nuova molecola dello stesso ossido.

« Giova qui osservare che la composizione centesimale di questi differenti composti condensati tende ad un limite il quale è la composizione centesimale dell'ossido di etilene. Non si raggiunge rigorosamente questo limite che spingendosi all'infinito. Ma la differenza fra la composizione centesimale dei due termini ravvicinati, a partire dall'alcool esaetilenico, è assai piccola ed entra negli errori inevitabili dell'analisi organica. Il chimico che osservasse la composizione di due o più termini di questa serie senza conoscere la loro origine troverebbe combinazioni che hanno la stessa composizione chimica, che presentano un parallellismo nei loro derivati ma differiscono nei loro caratteri fisici. Questo fatto è di una grande importanza. Esso ci dimostra che la composizione centesimale e le stesse reazioni chimiche sono spesso insufficienti per determinare la molecola chimica di certi composti, e che possono esistere dei composti organici ed inorganici che hanno la medesima composizione centesimale apparente, e che presentano le stesse reazioni, essendo pur non dimeno differenti l'uno dall'altro per il lor grado di condensazione.

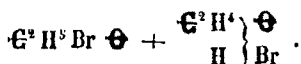
« Passiamo alla seconda fase della operazione. Quando si fa reagire il bromuro di etilene sopra il glicole ad una tem-

peratura superiore a 130° si ottengono risultati completamente differenti da questi; il bromuro si discioglie rapidamente nel glicole, e il liquido imbrunisce, lasciando depositare un po' di carbone, se la temperatura è assai elevata. L'apertura del tubo dà luogo ad un leggiero svolgimento di gas; sottomettendo il prodotto alla distillazione il liquido comincia a bollire verso 85°, e il termometro monta gradatamente a temperature sempre più elevate. Se si lascia durare l'operazione per quattro giorni, e se per tutto questo tempo si mantiene la temperatura a 160°, il frazionamento permette di separare i composti seguenti: 1.° un corpo non bromato che bolle verso 95; 2. il bromuro di etilene non attaccato; 3.° il glicole bromidrico; 4.° finalmente, nel posto degli alcoli condensati che spariscono si trovano i loro eteri bromidrici; questo dipende da ciò che l'acido bromidrico formato agisce a questa temperatura sul glicole e sugli alcoli condensati, in virtù della seguente reazione:



Glicole bromidrico. È un liquido mobile incolore, più pesante dell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere, e assai solubile nell'acqua da cui si separa aggiungendovi carbonato di potassa; il suo punto d'ebollizione è verso 155°. Esso sviluppa dell'ossido di etilene facendovi agire la soluzione di potassa, come il glicole cloridrico di Wurtz.

L'analisi di questo composto conduce alla seguente formula:



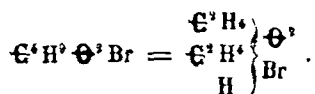
L'operazione completamente terminata gli alcoli condensati spariscono. E frazionando per mezzo della distillazione il liquido che resta non si trovano che dei composti bromati. In quasi tutte le operazioni che l'A. ha intraprese non ha trovato che delle piccole quantità di questi alcoli che è facile di farli sparire facendo passare per il liquido una corrente di

acido bromidrico riscaldandolo a bagno maria per qualche ora.

Esso ha separati così i due composti seguenti:

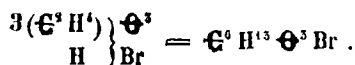
Alcool bietilenico monobromidrico. È un liquido che bolle verso 205° limpido, aromatico, di un leggiero color di ambra, brucia con una fiamma contornata di verde, è solubile nell'alcool e nell'etere, è più solubile nell'acqua che il glicole bromidrico, e malamente da essa si separa per l'aggiunta del carbonato di potassa.

Le analisi di questo composto conducono alla formula:



Alcool trietilenico monobromidrico. È un liquido che bolle verso 250°. Esso è leggermente giallastro più vischioso che il precedente, solubile nell'alcool, nell'etere, nell'acqua da cui non si separa per la aggiunta del carbonato di potassa; esso, come gli eteri di una condensazione superiore, si decompone parzialmente distillando sotto la pressione ordinaria.

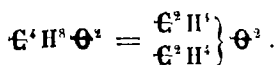
I risultati dell'analisi conducono alla formula:



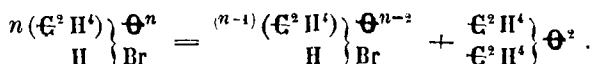
Etere del glicole, o anidride bietilenica. Si separa e si purifica il liquido che bolle verso 95° nel seguente modo: il prodotto bruto della azione del bromuro di etilene sopra il glicole si sottopone alla distillazione a bagno maria; e al liquido che distilla a questa temperatura si aggiunge del carbonato di potassa ben disseccato e si agita dopo un certo tempo si formano due strati: dei quali l'inferiore è formato da acqua che tien disciolto del carbonato di potassa, e il superiore da un liquido mobile imbrattato da una piccola quantità di composti bromati, che si purifica lasciandolo digerire sopra potassa di recente fusa e distillandolo sopra questa sostanza. Bisogna ripetere l'operazione più volte a fine che i composti bromati sieno totalmente distrutti. Il liquido così ottenuto dissec-

cato sopra il cloruro di calcio distilla verso 95°. Esso è un liquido mobile, aromatico, solubile nell'acqua, l'etere e l'alcool. Esposto alla azione di una mescolanza refrigerante, cristallizza, e i cristalli fondono alla temperatura ordinaria.

I risultati delle analisi fatte sopra prodotti che distillavano fra 90° e 98° conducevano alla seguente formula



Questo composto, deve essere considerato come l'etere del glicole che si ottiene in questa reazione, a cagione della decomposizione degli alcoli bromidrici condensati. Infatti questo composto si forma anche durante la distillazione di questi eteri, quando si distilla il prodotto bruto ancora imbrattato di materie carbonose. I prodotti che distillano ad una temperatura elevata, distillati di nuovo, cominciano a bollire a 90°. Si può così separare il composto di cui si tratta. Da altra parte è facile il renderci conto di questa formazione. I composti condensati che non possono distillare senza decomporsi per il calore si sdoppiano, e la natura dei corpi che provengono da questo sdoppiamento dipende dalla loro stabilità relativa. Gli eteri bromidrici condensati superiori si scindono in eteri del glicole ed in eteri bromidrici di una condensazione inferiore, secondo l'equazione:

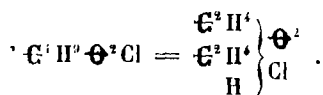


Azione dei glicoli mono e biclorici sul glicole.

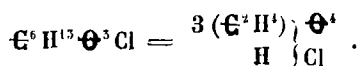
Il cloruro di etilene o il glicole biclorico non reagisce sul glicole neppure a 160°. Il glicole monoclorico al contrario agisce nella medesima maniera che il glicole monobromidrico, e dà origine ad alcoli condensati. Ecco l'esperienza fatta con lo scopo di ottenere degli eteri condensati. Un equivalente di glicole cloridrico messo in contatto di due equivalenti di glicole e riscaldata la mescolanza a 140° in un tubo chiuso alla

lampada per trentadue ore: quindi aperto il tubo vi si è fatto passare una corrente d'acido idroclorico a saturazione, e si è scaldato per dodici ore a bagno maria. Il prodotto così preparato, neutralizzato con il carbonato di soda si separa in due strati; lo strato inferiore è formato da acqua che tiene disciolto del cloruro e del carbonato di potassio, e lo strato superiore è formato da una mescolanza di eteri cloridrici e di alcoli condensati. Questa mescolanza disseccata sul cloruro di calcio, e frazionata, dà i seguenti composti:

Glicole dietilenico monocloridrico. Il liquido che distilla fra 180° e 185° è limpido, moltissimo refrangente, assai solubile nell'acqua, da cui si separa per l'aggiunta del carbonato di potassa. Esso si discioglie in tutte le proporzioni nell'alcool e nell'etere, e dall'analisi si deduce questa formula

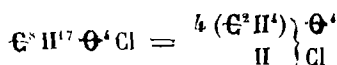


Alcool trietilenico monocloridrico. Il liquido che distilla fra 222° e 232° è un liquido vischioso, limpido, aromatico come i precedenti, solubile nell'acqua, l'alcool e l'etere, che brucia con una fiamma contornata di verde. La sua analisi ha dati risultati che conducono alla seguente formula



che corrisponde a quella dell'*alcool trietilenico monocloridrico*.

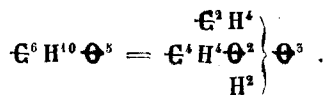
Alcool tetractilenico monocloridrico. Il liquido che distilla fra 262° e 272° ha tutte le proprietà fisiche del precedente, solo è più vischioso; e dalla sua analisi si può dedurre la seguente composizione



Azione degli acidi biatomici sul glicole.

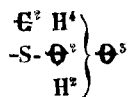
Anche gli acidi biatomici come i monoatomici si possono combinare al glicole in diverse proporzioni eliminando 1 o 2 molecole di acqua. L'A. riferisce qui una esperienza che è stata fatta con il glicole e l'acido succinico.

Acido succinico etilenico. Mantenendo ad un calore di 180 a 200° per dieci ore in un tubo chiuso alla lampada delle quantità equivalenti di glicole e di acido succinico, l'acido succinico insolubile nel glicole a freddo vi si discioglie completamente e anche dopo il raffreddamento si ha un liquido omogeneo, oleoso, e della consistenza della glicerina, di un sapore acido e che ha una reazione fortemente acida alle carte reattive; di più lasciato a sè stesso cristallizza in piccoli cristalli, che fondono a una temperatura minore di 100°; l'analisi si del liquido che dei cristalli si accordano e danno numeri che conducono alla formula:



Questo corpo a cui l'A. dà il nome di *acido succino-etilenico* è poco solubile nell'acqua nell'alcool, nell'etere; ma si discioglie facilmente in una mescolanza di questi due ultimi.

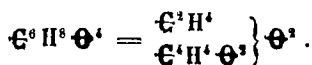
Simpson facendo reagire l'acido solforico sul glicole ha ottenuto un composto che ha per formula



formula del tutto simmetrica a quella dell'acido succinico-etilenico.

L'acido succinico etilenico sottomesso alla temperatura di 300° perde una molecola di acqua e diventa un corpo cristallino insolubile nell'acqua ma che vi fonde a cento gradi, so-

lubile nell'alcool a caldo, e che si precipita per il raffreddamento in piccolissimi cristalli. L'analisi di questo corpo che è il *glicole succinico* ha dati numeri tali che conducono alla formula



Questo è l'etere del glicole di cui si è parlato più sopra; sono i sali composti biatomici in cui i due atomi di idrogeno tipico sono rimpiazzati da un radicale biatomico.

Azione dell'acido ossalico sul glicole.

Quest'acido agisce sul glicole, come agisce sulla glicerina cioè si sdoppia in acido formico e in acido carbonico; la decomposizione comincia al disotto di 100° e dà il modo di preparare una gran quantità di acido formico con un peso limitato di glicole.

Da ciò che precede l'Autore trae la seguente

CONCLUSIONE

« Nei composti monoatomici la combinazione o la condensazione di due molecole di uno stesso corpo o di due corpi differenti non si fa che con l'eliminazione di una sola molecola d'acqua, e non si forma che un sol ordine di composti eteri, o acidi anidri. Nei composti biatomici la combinazione o la condensazione di due molecole dà origine a due ordini di combinazioni a seconda che si eliminano una o due molecole d'acqua.

« Questo ultimo ordine corrisponde agli eteri o agli acidi anidri monoatomici. Tutto l'idrogeno tipico che essi contenevano essendo stato eliminato allo stato d'acqua, essi sono completamente neutri e saturi. Le combinazioni al contrario formate per la eliminazione di una sola molecola d'acqua conservano due atomi di idrogeno tipico e danno origine a dei composti intermediari che funzionano come alcoli o come acidi copulati semplici o misti secondo che i radicali che en-

trano nella combinazione appartengono al medesimo acido o alcool, o pure a due acidi o alcoli differenti.

« Nei composti monoatomici la condensazione si arresta al primo grado; nei composti biatomici le condensazioni successive formano una serie di composti che restano costantemente biatomici perdendo per ciascuna condensazione, due atomi di idrogeno tipico allo stato d'acqua. Tutto porta a credere che a ciascuna di queste condensazioni corrispondano dei composti formati coll'eliminazione di due molecole d'acqua, lo che darebbe origine a una serie di combinazioni metameriche con l'ossido di atilene. La proprietà di condensarsi pure sembra non appartenere che ai composti ai quali corrispondono anidridi che ne derivano per una semplice sottrazione d'acqua, come l'ossido di etilene deriva dal glicole, la lactide dall'acido lattico, l'acido solforico anidro dall'acido solforico monoidrato. In generale le condensazioni successive non hanno luogo che nei composti poliatomici.

« È degno di attenzione il numero dei composti nuovi che le reazioni di cui abbiamo parlato ci fanno intravedere. A non considerare che i quattro idrocarburi di cui Wurtz ci ha fatto conoscere i glicoli, si avrebbero, combinandoli due a due, dieci alcoli copulati a due radicali semplici o misti, e ciascuno di questi alcoli corrisponderebbe a due eteri per ciascun alcool o acido monoatomico. La combinazione di questi quattro glicoli con gli acidi basici darebbe ancora un gran numero di acidi copulati biatomici. Questo numero sarebbe molto più considerabile se si combinassero due a due gli alcoli condensati corrispondenti a ciascuno di questi glicoli. I metodi per mezzo dei quali noi possiamo realizzare le combinazioni indicate non sono ancora perfettamente conosciuti.

Parte Terza.

Azione dei cloruri e degli acidi triatomici sulla glicerina.

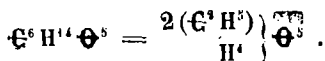
Azione dei cloruri triatomici sulla glicerina.

I risultati ottenuti da questi composti triatomici sono analoghi a quelli dati dai composti biatomici. Infatti l'azione del glicole bromidrico sopra il glicole ha prodotto degli alcoli biatomici condensati; quella della glicerina mono o bicloridrica sulla glicerina ha formato le glicerine condensate.

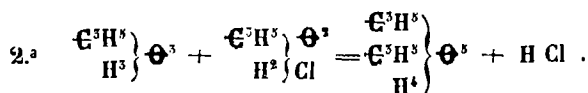
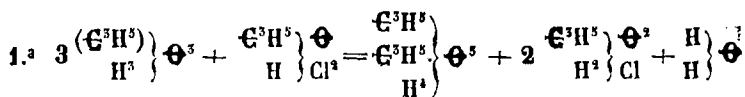
L'A. a prova di questa proposizione riferisce le seguenti esperienze:

« Se si satura con l'acido idroclorico gassoso una porzione di glicerina allungata di un terzo del suo peso d'acqua e riscaldata a 100° , vi si aggiunge altrettanto di glicerina e si scalda ogni cosa a 100° con un bagno d'olio per 12 o 15 ore in un pallone munito di un refrigerante di Liebig, disposto in modo che i prodotti che distillano rientrino nel pallone: se poi dopo questo tempo si divide il liquido per mezzo della distillazione, la parte che distilla avanti 150° è formata d'acqua che tiene disciolto dell'acido idroclorico e che trascina seco qualche cloruro insolubile; la parte che distilla fra 150° e 275° sotto la pressione ordinaria è formata da glicerina bicloridrica e da glicerine cloridriche condensate. Se poi sul resto del liquido si continua la distillazione frazionata mantenendo la pressione a 10 millimetri si può separare un liquido che bolle fra 200° e 230° e un altro che bolle fra 275° e 285° ».

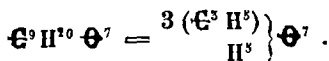
Il primo di questi liquidi (detto dall'A. *Alcool biglicerico o piroglicerina*) è denso. L'etere non lo discioglie, l'acqua pochissimo a freddo, l'alcool lo discioglie in tutte le proporzioni. Esso brucia con una fiamma molto rischiarante ma un poco fuliginosa. Le sue analisi hanno dati numeri che corrispondono alla seguente formula



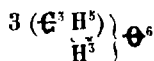
Le reazioni che danno nascimento a questo composto (che è la condensazione di due molecole di glicerina con eliminazione di una molecola d'acqua) sono le seguenti:



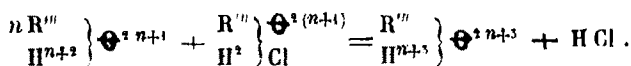
L'acido idroclorico messo in libertà in questa reazione agisce sulla glicerina in eccesso e rigenera la glicerina monocloridrica. La quale con la sua azione sulle glicerine condensate dà luogo alla formazione di una serie di alcoli poliglicerici analoghi a quelli polietilenici. Così si ha un *Alcool triglicerico*, liquido che bolle fra 275° e 285° sotto la pressione di 10 millimetri la di cui analisi corrisponde con la formula



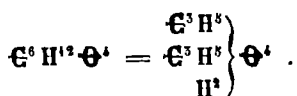
Questo composto che nella serie degli alcoli biatomici corrisponde all'alcool trietilenico per ripetute distillazioni perde una molecola di acqua e si converte nel suo primo anidride che ha per formula



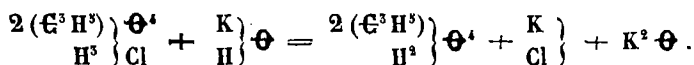
Quando quei composti sono distillati e si seguita ad inalzare la temperatura come negli alcoli polietilenici si presentano dei composti sempre più condensati. La seguente equazione affatto analoga a quella degli alcoli biatomici condensati ci rende conto dei composti che si producono.



Trattando la parte di liquido primitivo che bolle fra 170° e 270° sotto la pressione ordinaria in prima con la distillazione frazionata e separando così la porzione che distilla fra 230° e 270° quindi facendo agire a caldo su quella porzione la potassa caustica si forma del cloruro di potassio e per la decantazione si separa un liquido che galleggia, che per mezzo della distillazione frazionata dà la *metaglicerina* o *piroglicide* liquido limpido incolore oleoso e che è meno viscoso della glicerina e solubile nell'alcool e nell'acqua e che può rappresentarsi con la formula



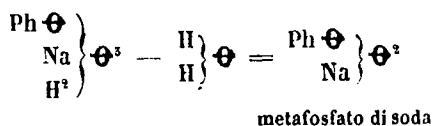
Questo composto è metanuro con il glicide e sta alla piroglicerina come il glicide sta alla glicerina. La sua formazione poi può essere rappresentata dalla seguente equazione



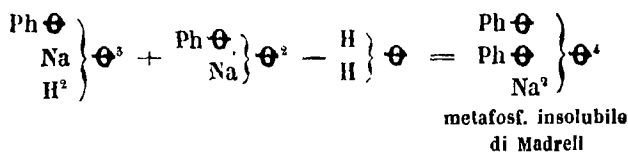
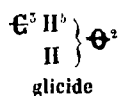
L'Autore qui dà un altro processo con il quale si ottengono degli alcoolii piroglicerici, ed è il seguente:

Quando si distilla lentamente la glicerina fino a 290°, questo corpo si decompone, si annerisce, si gonfia; se si tratta con l'etere la parte che distilla fra 130° 260° sotto la pressione ordinaria, una parte è disciolta. L'altra parte insolubile nell'etere, sottomessa alla distillazione, ha dati dei composti poliglicerici che bollono fino al disopra di 300° sotto la pressione di 10 millimetri. Ed il medesimo A. ne dà questa spiegazione. La glicerina, perdendo in queste condizioni un equivalente d'acqua produce il suo anidride. La combinazione di 1, 2 o 3 molecole di questa anidride con la glicerina forma i composti poliglicerici; come l'aggiunta di una, due o tre molecole di ossido di etilene al glicole dà origine ad alcoolii polietilenici. La proprietà che possiede l'epicloridina o glicide cloridrico di rigenerare gli eteri di glicerina nella stessa maniera che l'ossido di etilene rigenera gli eteri del glicole viene ad appoggiare questo modo di vedere. Questo fatto poi ha dato modo di spiegare la forma-

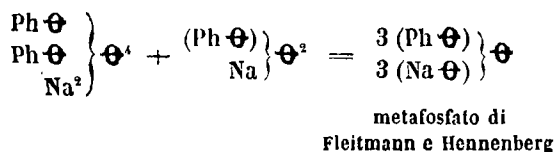
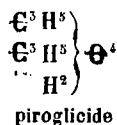
zione delle diverse modificazioni dell'acido metofosforico ottenute riscaldando fino a 316° il sal di fosforo ($\text{Ph O}^3, \text{Na O}, \text{Am O}, \text{HO}$) o il fosfato acido di soda ($\text{Ph O}^3, \text{Na O}, 2 \text{HO}$); e ciò con le seguenti formule



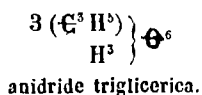
corrisponde a



corrisponde a



corrisponde a

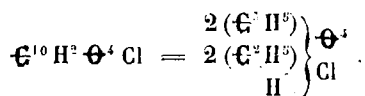


Da cui si vede che l'acido metafosforico di Gram agi

sce, in quanto alle successive condensazioni, come il glicide e l'ossido di etilene.

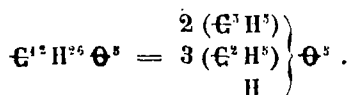
Eteri poliglicerici. Il glicole bibromidrico riscaldato con il glicole al disopra di 130° dà origine ad eteri bromidrici degli alcoli polietilenici. Le glicerine mono e biclorica riscaldate al disopra di 160° per un assai lungo tempo danno dei risultati analoghi, ma è impossibile isolare bene questi eteri massimamente a causa della prossimità dei loro punti di ebollizione.

Vi è un altro modo che permette di preparare più facilmente gli eteri poliglicerici. Questo si fonda nell'azione del glicide cloridrico sopra i composti glicerici. Si sa che questo composto ha la proprietà di combinarsi con l'acqua, gli acidi e gli alcoli, e di produrre così un etere della glicerina. Facendo reagire questa anidride sopra i composti glicerici, dà origine a degli eteri poliglicerici. Difatti se si scalda a 200° in un tubo chiuso alla lampada della glicerina bietilica con del glicide cloridrico in quantità equivalenti, una certa porzione di questi composti si unisce, e si forma un liquido oleoso, di un leggiero color giallo, pochissimo solubile nell'acqua, solubilissimo nell'etere e nell'alcool, che bolle a 285° . Le analisi poi hanno fatto vedere che essa è della *piroglicerina cloridrobietilica*

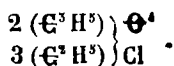


Delle condensazioni analoghe hanno luogo quando si fa reagire il glicide cloridrico sopra l'etilato di soda. Il primo prodotto di questa reazione è la glicerina bietilica. Quando questo prodotto è distillato il termometro monta rapidamente verso 300° . Una sola rettificazione serve a separare un liquido che bolle a 290° , e che è solubile nell'acqua in tutte le proporzioni etere e alcool; esso è oleoso incolore infiammabile. La sua densità è 1,00 alla temperatura di 14° . Il carbonato di potassa lo separa dalla sua dissoluzione nell'alcool. Le analisi fanno cono-

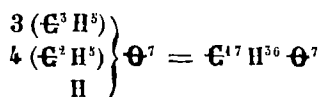
scere che questo liquido è della *piroglicerina trietilica*



Questo, trattato con un equivalente di percloruro di fosforo e avendo cura di evitare ogni elevazione di temperatura, dà un liquido clorato che sembra essere *l'etere cloridrotrietilico dell'alcool biglicerico* di cui la formula è

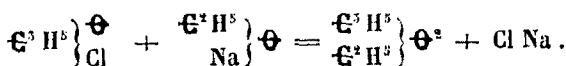


Se dopo avere separato il liquido che alla pressione ordinaria bolle a 200°, si continua la distillazione sino alla pressione di 10 millimetri si ottiene un liquido leggermente giallastro limpido solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere, e di una densità di 1,022 alla temperatura di 14° che sottomesso all'analisi ha dati tali numeri che conducono alla formula

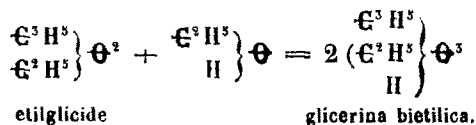


dell'*etere tetractilico dell'alcool triglicerico*.

• La formazione di tutti questi eteri poliglicerici si spiega facilmente. Con l'azione dell'etilato di soda, il glicide cloridrico si trasforma in glicide etilico



• Questo composto unendosi direttamente all'alcool libero di etilato, dà origine alla glicerina bietilica

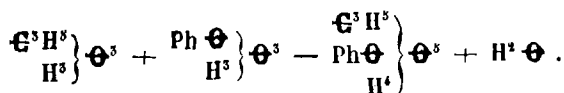


« Questo ultimo composto combinandosi con una o due molecole di glicide etilico, produce gli eteri etilici degli alcoli poliglicerici, nella stessa maniera che il glicole combinandosi con 1, 2 o 3 molecole di ossido di etilene, produce gli alcoli polietilenici.

« I fatti che precedono servono a caratterizzare la formazione sintetica degli eteri poliglicerici, e mettono in evidenza che le reazioni che sembrano dovere essere più semplici si complicano quando si tratta di composti poliatomici per le condensazioni successive che si operano. Infine l'indivisibilità delle formule di questi composti, sopra tutto quella della piroglicerina cloridrobietilica, può servire di controllo per fissare la formula dei corpi che appartengono ad un medesimo tipo quali sono gli alcoli poliglicerici. Questo controllo rimpiazza fino ad un certo punto quello che sarebbe dato dalla determinazione della densità del vapore di questi composti.

Azione degli acidi triatomici sulla glicerina.

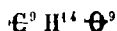
L'Autore qui osserva, che dai fatti digià conosciuti si ricava che gli acidi triatomici agiscono sulla glicerina eliminando degli equivalenti successivi d'acqua e cita ad esempio la combinazione dell'acido fosforico e della glicerina scoperta da Pelouze. Secondo le formule date da questo chimico questi due corpi si combinano equivalente ad equivalente con eliminazione di una molecola d'acqua



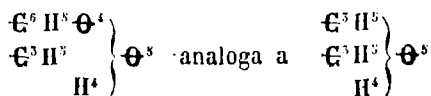
Quindi reca i seguenti due esempi di combinazioni da esso ottenute per l'azione dell'acido citrico sulla glicerina. Ma dà questi due fatti sotto riserva a cagione del dubbio che esiste sulla atomicità dell'acido citrico.

Se si riscalda una quantità presa equivalente a equivalente, di acido citrico e di glicerina, in un pallone posto in un bagno di olio, di cui la temperatura si mantenga a 160°; se si raccoglie l'acqua in un recipiente piccolo e se si sottrae dal

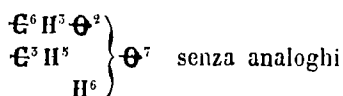
suo peso quello dell'acqua di cristallizzazione dell'acido acetico. Il peso così ottenuto corrisponderà approssimativamente ad un equivalente. Il prodotto della operazione, che è una materia gommosa poco solubile nell'acqua e nell'alcool, insolubile nell'etere e che sottoposta all'analisi dopo averla purificata ha dati tali numeri che conducono alla formula :



che deve essere rappresentata in uno dei seguenti due modi a seconda che l'acido citrico è tri o pentoatomico



oppure



composto a cui egli dà per ora il nome di *acido citroglicerico*.

Quando si eleva gradatamente la temperatura del bagno fino a 215°, il prodotto perde una nuova quantità di acqua. E se si mantiene il bagno a questa temperatura per qualche ora, il prodotto diviene duro, friabile, di una apparenza cristallina insolubile nell'acqua, alcool ed etere. Riscaldato con l'acqua a 100° si gonfia e diviene trasparente: a 160° si dissecca completamente.

Le analisi di questo composto conducono alla formula



che può avere l'una delle due espressioni seguenti, a seconda che l'acido citrico è tri o pentoatomico :



In tutti i casi questa è una anidride del composto precedente.
L'Autore da questa terza parte trae la seguente

CONCLUSIONE.

« Da tutto ciò che precede risulta: 1.^o che i composti triatomici si condensano con le medesime leggi che i composti biatomici; che due molecole si uniscono in una, eliminando una molecola d'acqua. La condensazione ha luogo, come nei composti biatomici per l'azione degli eteri cloridrici o bromidrici sopra gli alcoli corrispondenti, o anche per l'azione delle anidridi sopra i medesimi composti.

« 2.^o Che in ciascun termine della serie di alcoli condensati biatomici il numero degli atomi di idrogeno tipico è costante e uguale a 2, mentre che nei composti triatomici questo numero è variabile, e segue la serie dei numeri naturali; che l'atomicità di ciascun termine è uguale all'atomicità di quello che lo precede, più una unità. Il numero degli atomi di ossigeno in ciascun termine della serie biatomica cresce secondo la serie dei numeri naturali; nei composti triatomici, esso cresce secondo i numeri impari. Queste osservazioni appariranno più chiare dai due termini generali della serie:

Serie biatomica

$$\left. \begin{matrix} n R'' \\ H^2 \end{matrix} \right\} \Theta^{n+1}$$

Serie triatomica

$$\left. \begin{matrix} n R''' \\ H^{n+2} \end{matrix} \right\} \Theta^{2n+1}.$$

« 3.^o Resulta inoltre da ciò che è stato esposto, che a ciascun termine della serie biatomica corrisponde un solo anidride, mentre che i composti della serie triatomica possono averne più. Il numero di queste anidridi, per i numeri impari, è rappresentato dalla formula generale

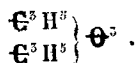
$$\frac{n+1}{2}$$

e per i numeri pari

$$\frac{n}{2} + 1.$$

ove n rappresenta il numero d'ordine del termine nella serie.

« Nella serie biatomica, le anidridi non possono formare dei composti che per l'addizione diretta, mentre i composti triatomici possono formare delle combinazioni per l'addizione e per la doppia decomposizione, come accade col glicole, la metaglicerina, e l'acido metafosforico. Se si indicano in una maniera generale col nome di *alcooli* tutti i composti suscettibili di formare gli eteri, molte anidridi dei composti triatomici sono veri alcoli. Nei termini impari della serie triatomica, tutte le anidridi contengono degli atomi di idrogeno tipico; nei termini pari, l'ultima anidride n'è privata come nell'anidride poliglicerica o etere della glicerina



Il termine generale di queste anidridi, analoghe quanto alla loro costituzione all'etere ordinario nei composti biatomici, può essere rappresentato con la formula

$$n \text{ R } \Theta^{\frac{3n}{2}}$$

ove n ha sempre lo stesso significato.

« Terminando queste considerazioni, chiamerò l'attenzione sopra il gran numero di composti che la serie degli alcoli triatomici condensati fa intravedere.

« Berthelot ha fatto osservare che il numero degli eteri che la glicerina può fornire con soli dieci acidi si eleva ad una cifra grandissima.

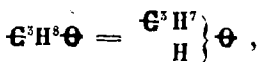
« Applicando lo stesso calcolo agli alcoli bi e triglicerici, si trova per lo stesso numero di acidi una cifra anche più grande, il numero delle combinazioni che un composto può fornire crescendo rapidamente con l'atomicità. Questi numeri crescerebbero molto più se si pensa alle combinazioni che devono produrre le anidridi che si comportano come veri alcoli.

Parte Quarta

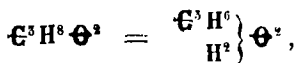
Trasformazione degli alcoli di atomicità differenti gli uni negli altri.

L'Autore in questa ultima parte si propone di trattare della trasformazione degli alcoli di atomicità differenti gli uni negli altri, e di stabilire così sperimentalmente i rapporti che uniscono tutti questi composti, e fare con ciò un passo di più nella ricerca delle cause della loro atomicità.

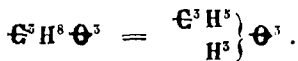
« Quando si confrontano le formule degli alcoli di atomicità differente che contengono lo stesso numero di atomi di carbonio come l'alcool propilico, il propilglicole e la glicerina, si osserva che questi composti hanno una parte comune, l'idrocarburo $\text{C}^3 \text{H}^8$, unita ad un numero crescente d'atomi di ossigeno, e che tutte le volte che un atomo di ossigeno si aggiunge a questo idrocarburo fondamentale uno di quelli atomi d'idrogeno diviene rimpiazzabile da radicali. Ciò che esprimono le seguenti formule



Alcool propilico



propilglicole



glicerina

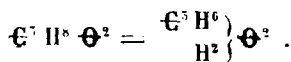
« La scienza possiede un gran numero di simili fatti. Il medesimo rapporto esiste fra l'acido acetico e l'acido glicolico,

fra l'acido propionico e l'acido lattico, fra l'acido benzoico e l'acido ossibenzoico. La proposizione seguente può essere considerata come una legge: *L'aggiunta o la sottrazione di un atomo d'ossigeno ad un composto qualunque che contiene dell'idrogeno, aumenta o diminuisce di una unità l'atomicità di quel composto.*

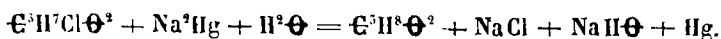
« Dietro questa proposizione l'atomicità dei corpi essendo il risultato di un rapporto determinato fra i loro elementi costitutivi deve essere variabile con quel rapporto. Così gli alcoli debbono essere suscettibili di trasformarsi gli uni negli altri per la semplice aggiunta a sottrazione di ossigeno.

L'A. ha confermati questi principii teorici con le seguenti esperienze :

Trasformazione della glicerina in propilglicole. Quando si mette in contatto la glicerina monocloridrica allungata del suo volume d'acqua con un eccesso d'amalgama di sodio, e si abbandona la mescolanza alla temperatura ordinaria in un matraccio agitandolo di tratto in tratto, l'amalgama lentamente si decompone con leggiero sviluppo d'idrogeno e con abbondante deposito di cloruro di sodio. Terminata la reazione dopo due o tre giorni, si esaurisce allora il contenuto nel matraccio con alcool concentrato, si filtra, si neutralizza il liquido alcalino con l'acido acetico e si distilla prima a bagno maria e poi in un bagno d'olio. Quando l'alcool e l'acqua son distillati il termometro monta rapidamente fra 180° e 190° e comincia a distillare un liquido oleoso limpido senza odore, di gusto zuccherino solubile nell'acqua e nell'alcool in ogni proporzione, ed alcun poco solubile nell'etere. I risultati dell'analisi di questo liquido conducono alla formula del propilglicole di Wurtz.



E la reazione può essere rappresentata così:



Nè si forma solo del propilglicole, ma alla stessa tempe-

ratura si formano dei composti che contengono maggior quantità di carbonio e che bollono a temperature di più in più elevate e probabilmente sono composti glicerici condensati della natura di quelli più sopra descritti.

Dopo ciò che precede sembrava che facendo agire sulla glicerina bicloridrica l'amalgama di sodio si avrebbe avuto immediatamente l'alcool propilico: ma ciò non accade a cagione massimamente della insolubilità di questo etere; ma se l'operazione si continua e se si agita di tanto in tanto il pallone, la glicerina bicloridrica sotto l'azione della amalgama di sodio in presenza dell'acqua passa per le tre metamorfosi successive: 1.^a essa si trasforma in epicloridrina; 2.^a questo composto si cangia in alcool allilico; 3.^a e quest' ultimo dà l'alcool propilico per l'aggiunta diretta dell'idrogeno nascente. L'A. crede che la formazione dell'alcool propilico per l'azione della amalgama di sodio sul propilglicole debba avere migliori risultati.

Trasformazione del glicole in alcool ordinario. Questa trasformazione è simile alla precedente. Cioè se si allunga con una volta il suo volume di acqua il glicole monocloridrico e si sottomette all'azione dell'amalgama di sodio, esso si converte in alcool ordinario. Ma è necessario di moderare per mezzo del raffreddamento la reazione, poichè la temperatura elevata ne cangerebbe il carattere formandosi ossido di etilene. L'azione dell'idrato di soda sul glicole cloridrico è allora molto più energica che quella dell'idrogeno nascente sul medesimo composto; l'operazione è terminata quando il liquido non contiene più cloro.

Quando la reazione è accaduta si distilla il prodotto a bagno maria; quindi la parte distillata dopo che è stata sbarazzata dall'acqua si osserva che ha tutte le proprietà fisiche dell'alcool ordinario, e con l'analisi si riscontra che ne ha ancora la composizione



di più essa ne possiede tutte le proprietà chimiche, dunque è alcool vinico.

Qui l'A., come contrapposto di queste ricerche, cita le esperienze di Caventou, che ha trasformato l'alcool ordinario in glicole aggiungendovi un atomo d'ossigeno. Esso ha ottenuto ciò facendo reagire una soluzione alcolica d'acetato di potassa sul bromuro d'etile bromato, e saponificando il biacetato formato in questa reazione.

CONCLUSIONE DELLA QUARTA PARTE.

« Le esperienze che sono state esposte si aggiungono ai fatti di già conosciuti nella scienza per dimostrare la verità della proposizione più sopra enunciata. Esse inoltre ci danno una idea più netta degli aggruppamenti detti in chimica organica *radicali*. Infatti niente meglio che l'ispezione delle formule (p. 403) ci mostra che i radicali alcoolici C^3H^7 , C^3H^6 , C^3H^5 non sono che il resto non attaccato dell'idrocarburo fondamentale C^3H^8 da cui si è distaccato, per così dire, un numero d'atomi d'idrogeno uguale al numero degli atomi d'ossigeno aggiunto. Senza dubbio è impossibile renderci esatto conto della modificazione intima che ha subito l'aggruppamento degli atomi nella molecola C^3H^8 in conseguenza dell'aggiunta successiva degli atomi d'ossigeno; ma noi possiamo affermare, per le chimiche proprietà degli alcoli che così si formano, che gli atomi d'idrogeno divenuti tipici o rimpiazzabili sono combinati meno intimamente con gli atomi di carbonio che quelli che entrano nella costruzione dei radicali. Così esistono i radicali ma ciò non è che nel seno della molecola. Non si conoscono punto allo stato isolato, perchè la loro esistenza e il lor valore atomico non dipende dal numero d'atomi dei loro elementi costituenti, ma sibbene dal grado d'attrazione esercitata sull'idrocarburo fondamentale dall'ossigeno aggiunto.

« Ci è dunque permesso di stabilire la proposizione seguente: *Il valore atomico d'un radicale è uguale alla somma degli atomi d'idrogeno resi tipici per l'aggiunta d'un medesimo numero d'atomi d'ossigeno.*

« Per dare una dimostrazione razionale di questa proposizione, che è di già fondata sull'esperienza, prenderemo il caso particolare dell'idrocarburo C^3H^8 . Questo idrocarburo è un

aggruppamento saturo, un sistema d'atomi tenuti in equilibrio da forze che agiscono le une sulle altre. Si sopprimano 1, 2, 3 atomi e l'equilibrio è rotto: non può ristabilirsi che rimpiazzando le forze sopprese da una forza equivalente: l'equilibrio dell'aggruppamento C^3H^7 isolato non si concepisce. Questo aggruppamento non diventerà stabile se non a condizione di rendergli una forza equivalente a quella rappresentata dall'idrogeno soppresso; che sia una forza semplice, come quando si aggiunge un atomo di cloro, di bromo ec. ec.; o una risultante di più forze come quando si aggiunge uno degli aggruppamenti monoatomici H^1O , o AzH^1 ec. Il medesimo ragionamento si applica ai gruppi C^3H^6 , C^3H^5 ec. Questi radicali hanno dunque lo stesso valore atomico della somma degli atomi d'idrogeno che contengono in meno dell'idrocarburo da cui derivano, vale a dire della somma degli atomi d'idrogeno divenuti tipici.

« Ne segue che *i radicali non possono essere nè isolati nè isolabili*. Da essi stessi sono incapaci di formare dei gruppi in equilibrio; essi hanno bisogno di una condizione di stabilità che non hanno, cioè: l'aggiunta di un elemento o di un gruppo di elementi che abbia un valore atomico uguale al loro. Ogni volta che si è tentato di isolare questi gruppi molecolari, non siamo giunti che ad ottenere delle molecole doppie.

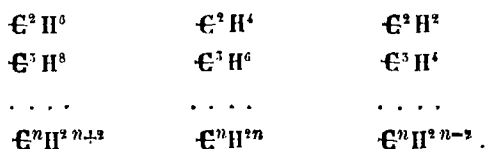
• A questa teoria si apporrà la possibilità d'isolare i radicali C^3H^6 , C^3H^4 ec. e loro omologhi considerati come dei radicali d'atomicità pari. Avanti di rispondere a questa obiezione non è inutile d'insistere qualche poco sulla formazione dei differenti idrocarburi. Questa corta digressione potrà gettare qualche lume sulla natura dei radicali.

• Gli atomi di carbonio e d'idrogeno si combinano fra essi in rapporti differenti. Questi rapporti hanno un limite imposto dall'atomicità degli elementi e dal grado della loro condensazione. Questi rapporti limitati possono essere rappresentati dai numeri: 1 a 4, 2 a 6, 3 a 8, o dalla formula generale

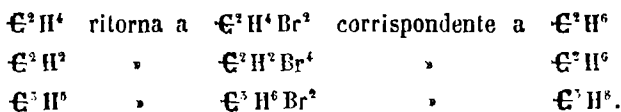


• Tutti i termini della serie espressa da questa formula sono dei composti saturati che formano il limite dell'idrogena-

zione degli atomi di carbonio che esso contiene. La natura, i processi di laboratorio non hanno mai fornito composti d'un grado d'idrogenazione più elevata. Questi idrocarburi possono essere designati col nome d'*idrocarburi limiti*. Ciascuno d'essi è capace di formare una serie d'idrocarburi derivati che seguono una progressione aritmetica decrescente di cui la ragione è — H^2 . Eccone degli esempi:



• Questi sono aggruppamenti instabili, aggruppamenti nei quali gli atomi di carbonio non sono completamente saturi, e che posti nelle condizioni convenienti, riprendono il numero di atomi d'idrogeno o d'altri corpi equiatomici, come il cloro, il bromo, di cui essi hanno bisogno per ritornare al termine limite $C^n H^{2n+2}$. Così



• Questi termini non saturi derivano da idrocarburi limiti con la medesima legge con cui le anidridi derivano da composti poliatomici che loro corrispondono. Così: 1.^o la sottrazione di 1, di 2 o di 3 molecole d'acqua ad un composto poliatomico dà origine ad anidridi di differente grado d'un alcool o d'un acido poliatomico; la sottrazione di 1, 2 o di 3 molecole d'idrogeno a un idrocarburo limite produce questi idrocarburi derivati che si possono chiamare *anidrogenidi* di differente grado; 2.^o le anidridi riprendono le molecole d'acqua sottratte e ritornano al tipo da cui esse derivano; le anidrogenidi riprendono le molecole di idrogeno tolto e ritornano al tipo dell'idrocarburo limite corrispondente; 3.^o sebbene le anidridi e le anidrogenidi possono essere considerate come gruppi in equilibrio instabile, posti in conveniente condizione danno dei

composti che appartengono allo stesso tipo: così il glicide produce l'etilglicide, l'amilglicide, il glicide cloridrico; l'etilene, il propilene danno degli alcoli acetilici, acrilici; tutte queste combinazioni riprendono nondimeno gli elementi che loro mancano, e ritornano ad essere tipi saturi: gli eteri del glicole si trasformeranno in eteri di glicerina e l'alcool acrilico si cambierà in alcool propilico.

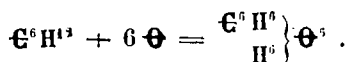
« Il numero delle anidridi che un composto poliatomico fornisce dipende dai suoi atomi d'idrogeno tipico. Il numero delle anidrogenidi, deve essere limitato dalla possibilità, dell'equilibrio molecolare fra un numero dato d'atomi di carbonio e l'idrogeno. Questo limite non è ancora stato formulato. Bisogna aggiungere che le anidrogenidi riprendono più difficilmente gli atomi d'idrogeno sottratto di quello che le anidridi non riprendano l'acqua.

« L'anidrogenide C^3H^6 può essere considerata come il radicale del propilglicole, poichè è formata da un medesimo numero d'atomi di carbonio e d'idrogeno. Niente frattanto prova che le cose stieno così in realtà; perchè per arrivare da questi idrocarburi al propilglicole bisogna passare per il bromuro di propilene $\text{C}^3\text{H}^5\text{Br}$, che appartiene al tipo fondamentale C^3H^6 da cui deriva questo glicole.

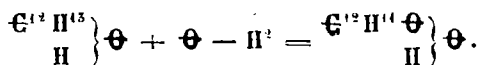
« Tutto ciò ci fa intendere un fatto che a prima giunta sembra un paradosso: un medesimo gruppo C^3H^5 è un radicale monoatomico nell'alcool acrilico e triatomico nella glicerina. L'anidrogenide formando dei composti che appartengono al suo proprio tipo fornirà un alcool, un glicole, una glicerina per l'aggiunta di 1, di 2 o di 3 atomi d'ossigeno. Ora l'atomicità dei radicali dipende dagli atomi d'ossigeno aggiunti, essa è uguale agli atomi d'idrogeno divenuti tipici. I radicali degli alcoli monoatomici della serie C^nH^{2n} devono essere necessariamente formati di un medesimo numero d'atomi di carbonio e d'idrogeno che i radicali triatomici della serie $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$. I radicali biatomici della prima serie avranno così la medesima composizione che i radicali tetratomici della seconda.

« Queste osservazioni diverranno più complete per la seguente esposizione sulle funzioni diverse che esercitano l'ossigeno e gli elementi biatomici in una molecola chimica. Se si

aggiunge ad un idrocarburo successivamente 1, 2 o 3 atomi d'ossigeno, si ottengono composti di cui l'atomicità cresce proporzionalmente agli atomi d'ossigeno aggiunti. Qualunque sia questo numero, i composti non cangiano di posto nell'ordine elettrochimico. Dimodochè non si arriva giammai a formare così un acido. Basta al contrario che si sostituisca 1 atomo d'ossigeno a 2 atomi d'idrogeno che gli equivalgono, per giungere ad un risultato del tutto opposto. Il composto conserva la sua atomicità primitiva e cangia di posto nell'ordine elettrochimico, producendo un acido, e qualunque sia il numero degli atomi sostituiti non si giungerà mai a cangiare la sua atomicità. Ecco un esempio: l'idrocarburo C^3H^8 forma gli alcoli mono, bi e triatomici. L'aggiunta successiva di 1 di 2 o di 3 atomi d'ossigeno non è capace di produrne un acido; al contrario la sostituzione di un solo atomo d'ossigeno per due atomi d'idrogeno nell'alcool propilico, il propilglicole o la glicerina basta per formare l'acido propionico, l'acido lattico o l'acido glicerico. Il glucose deriva da un idrocarburo C^6H^{12} per l'aggiunta di 6 atomi d'ossigeno che lo rendono esatomico:



* Questo composto malgrado il numero degli atomi d'ossigeno aggiunti, resta neutro ed ha tutte le proprietà degli alcoli. Se si sostituisce un solo atomo d'ossigeno a 2 atomi d'idrogeno nell'alcool caprolico, si forma un acido di cui l'atomicità è quella dell'alcool da cui deriva:



* Questo acido non differisce dal glucose che per 4 atomi d'ossigeno in meno. È dunque necessario di distinguere le funzioni dell'ossigeno sostituito, e quelle dell'ossigeno aggiunto in una molecola chimica, come le funzioni dell'acido acetico e quelle del glicole relativamente all'alcool ordinario. L'ossigeno

aggiunto aumenta gli atomi di idrogeno tipico di una molecola, mentre che l'ossigeno sostituito non fa subire alcuna alterazione all'atomicità della molecola, ma la rende acida. Per lo più l'ossigeno sostituito è *l'ossigeno acidificante*, e l'ossigeno aggiunto è *l'ossigeno atomico*.

« Tutto ciò che è stato detto dà un'idea più precisa delle formule dette *razionali*. Gerhardt dice che uno stesso composto può essere rappresentato da formule razionali differentissime. Questo è giusto se con questi simboli arbitrari si vuole indicare i rapporti atomici dei composti che entrano nella reazione ove si formano, senza fare attenzione all'aggruppamento delle molecole chimiche e alle condizioni nelle quali la reazione si realizza, condizioni che spesso distruggono l'aggruppamento primitivo della molecola e che danno luogo ad un nuovo aggruppamento. Queste formule avrebbero un senso più generale se si riferissero sempre all'idrocarburo da cui questi composti derivano e all'ossigeno o ai composti poliatomici aggiunti che determinano la loro atomicità, come nelle formule razionali degli alcoli ora accettate da tutti. Le formule costruite secondo questo processo sono l'espressione di un fatto chimico, invece di essere dei simboli puramente convenzionali. Esse non possono essere multiple; ciascun composto non ne può avere che una, ed esse svelano il gran numero di reazioni alle quali questi composti danno origine fino a tanto che il loro aggruppamento primitivo non sia distrutto.

CONCLUSIONI GENERALI.

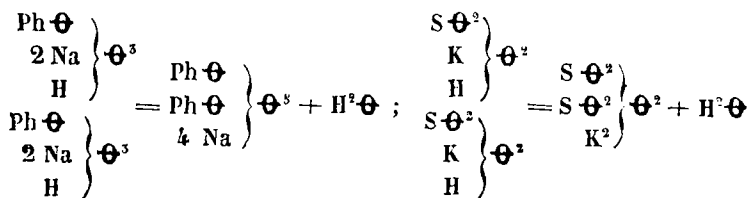
« Una molecola chimica, qualunque sia la sua atomicità, si combina con un'altra molecola del corpo al quale essa appartiene, o con quella di un corpo differente. La prima di queste combinazioni si chiama *condensazione*.

« Le combinazioni e le condensazioni non differiscono essenzialmente. Senza dubbio le molecole, secondo che esse sono o non sono similari, richiedono delle condizioni differenti ma i composti provenienti da queste combinazioni si formano secondo le medesime leggi e presentano un tipo chimico identico. Due molecole di glicole si condensano con eli-

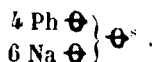
minazione di una o due molecole di acqua e danno origine all'alcool bietilenico e all'anidride bietilenica. Due molecole una di glicole e l'altra di acido succinico si combinano con eliminazione di una o due molecole di acqua e danno l'acido e la anidride succina etilenica (etere succinico). Questi composti appartengono al medesimo tipo.

• Il modo di condensazione varia secondo la volatilità o la non volatilità dei corpi.

Condensazioni nei composti non volatili. Le molecole simili non avendo alcuna affinità fra di loro, la loro condensazione non è che l'effetto di un equilibrio molecolare. Due molecole saturate non si possono condensare, senza che una parte dei loro elementi costitutivi si elimini allo stato di acqua, di acido idroclorico, d'idrogeno ec. I risultati sono differenti, secondo che gli elementi eliminati sono forniti dalle due molecole che si condensano o da una molecola sola. Eccone qui alcuni esempi. Quando si sottomette al calore un composto poliatomico non volatile, il fosfato di soda ordinario o il bisolfato potassico, questi composti perdono ciascuno una molecola d'acqua. Un equilibrio nuovo si forma per la condensazione di due delle loro molecole, come lo indicano le formule



• Qui l'eliminazione dell'acqua si fa simultaneamente a spese di due molecole di fosfato o a spese di due molecole di solfato acido. La condensazione si arresta a questo grado perchè i composti sono saturi e indecomponibili. Le condensazioni si avanzerebbero di più se si scaldasse il pirofosfato trisodato nelle stesse condizioni che il fosfato di soda ordinario; e si otterrebbe così probabilmente il sale



• Quando gli elementi eliminati sono a spese di una sola molecola, si ottengono dei composti instabili come le anidridi che si combinano dando origine a composti di una condensazione sempre più elevata. È così che si formano le combinazioni polimere dell'acido metafosforico, ottenuto da Madrell, Fleitmann, Henneberg che sottomettevano ad un forte calore i fosfati monometallici. Ugualmente i composti biatomici perdendo un equivalente di acqua, si trasformano in anidridi della forma $R''\Theta$. Queste anidridi danno luogo a condensazioni sempre più elevate. È probabile che sottomettendo ai processi di condensazione che noi abbiamo indicati, mescolanze di fosfato e d'arsenato o d'antimonato, si otterrebbero acidi condensati a radicali misti. Ciò che ci spiegherebbe la formazione di quelle combinazioni naturali mineralogiche, che con le formule che loro si attribuirono sembrano fare una eccezione alla legge delle proporzioni multiple e dell'atomicità degli elementi.

• *Condensazioni nei composti volatili.* I metodi con i quali si ottengono le condensazioni nei composti volatili, come gli alcoli poliatomici devono differire da quelli che noi abbiamo esposto.

• Questi composti infatti non possono a causa della loro volatilità perdere acqua per l'azione diretta del calore. Si realizzeranno frattanto queste condensazioni con un metodo indiretto. Così negli alcoli poliatomici si sottrae un equivalente di acqua ad una molecola dell'alcool trasformando questo composto nel suo etere mocloridrico; poi si fa agire questo etere sopra un'altra molecola dello stesso alcool. Allora sotto l'azione di un calore moderato si elimina acido idroclorico e l'eccesso dell'alcool. Nello stesso modo si giunge alla formazione delle anidridi. Si trasforma la molecola alcolica nel suo etere monocloridrico e si toglie l'acido cloridrico a questo etere per mezzo dell'idrato di potassa; non importa il metodo impiegato, la condensazione negli alcoli si fa nello stesso modo che negli acidi. Due molecole perdono una parte dei loro elementi costitutivi e si saldano insieme formando un equilibrio stabile nuovo. Gli alcoli e gli acidi poliatomici non sono i soli composti suscettibili di condensarsi. Le anidridi, le aldeidi degli alcoli monoatomici, che hanno una grande analogia con le anidridi

biatomiche, possono restare combinate, ma queste condensazioni si fanno sempre passando per un'altra combinazione intermedia. Così due molecole di ossido di etilene restano unite insieme dopo essere passate per una combinazione intermedia, il bromuro di biossido di etilene, o i cloruri polietilenici.

« Vi sono altre specie di condensazioni o di combinazioni di molecole simili che ci illuminano nella formazione di tutti quei composti complessi e numerosi della chimica organica, e che mettono in evidenza il legame intimo che passa fra i composti organici e i composti inorganici.

« Quando si rapportano tutti i metalloidi ad un solo di essi, l'idrogeno, e si considerano sotto il medesimo volume le combinazioni che forma con tutti i suoi congeneri, si costata il rapporto seguente relativo alla loro saturabilità

$$1 : 1, \quad 1 : 2, \quad 1 : 3, \quad 1 : 4.$$

Questi rapporti permettono di dividerli in 4 classi

1. ^a	H Cl Br I Fl
2. ^a	⊕ S Se Te
3. ^a	Az Ph Sb As
4. ^a	⊖ Si Bo.

Questa classificazione è quella che ha stabilito Dumas fondandosi unicamente sopra le funzioni chimiche di questi corpi. Questi rapporti possono essere così formulati:

1. ^a	H Cl
2. ^a	H ² ⊕
3. ^a	H ³ Az
4. ^a	H ⁴ ⊖.

Questi sono i quattro tipi ai quali si può riportare un gran numero di combinazioni chimiche, non solamente in una ma-

niera simbolica, ma anche basandosi sulla equivalenza della loro saturabilità. Questi elementi si rimpiazzano nelle combinazioni chimiche sebbene appartengano a classi differenti, purchè la somma atomica degli elementi che entrano nel composto sia uguale a quella degli elementi che escono dal medesimo composto. Questa è la condizione della stabilità dei corpi. I quattro composti che rappresentano i quattro tipi ricordati sono saturi. L'ossigeno, l'azoto, il carbonio non si combinano con un numero di atomi d'idrogeno più grande di quello di questi quattro composti. Essi non si possono dunque condensare senza che si elimini una parte dei loro elementi costitutivi. I tre primi tipi non presentano tali condensazioni; al contrario il quarto tipo può condensarsi successivamente eliminando H^2 . I prodotti di queste condensazioni successive sono gli *idrocarburi limiti*, rappresentati dalla formula $C^n H^{2n+2}$, secondo l'equazione,

$$n(C H^4) - (n - 1) H^2 = C^n H^{2n+2}.$$

• La condensazione degli idrocarburi è un fatto oramai incontestabile. Si sa da lungo tempo che la distillazione secca degli acetati dà origine a idrocarburi di una condensazione più elevata che quella da cui derivano. Berthelot ha preparato l'etilene e il propilene con la distillazione secca del formiato di barite. La facilità con la quale il metilene si combina con gli idrocarburi è talmente grande, che rende impossibile di ottenere questo corpo allo stato di libertà. I motivi di questa impossibilità sono gli stessi di quelli che sino al presente hanno impedita la preparazione del glicide. Si è visto che gli alcoli poliglicerici, a misura che la loro condensazione si avvanza, non danno più alcoli, ma sibbene anidridi. Accade lo stesso negli idrocarburi. Diglià nei primi termini della serie le anidrogenidi $C^n H^{2n}$ sono più stabili che gli idrocarburi limiti da cui derivano; ma nei prodotti di condensazioni più elevate, si trova che i composti i più stabili sono le anidrogenidi inferiori. A partire dai termini contenenti C^3 , gli idrocarburi i più stabili sono rappresentati dalla formula $C^n H^{2n}$ nella benzina, toluene, ec.

• Il quarto tipo $C H^4$ si condensa formando una serie di

idrocarburi di cui il termine generale è $C^n H^{2n+2}$. Ciascun termine di questa serie dà origine ad una nuova serie di idrocarburi. I processi della fermentazione, i metodi dei nostri laboratori ci danno il modo di aggiungere agli idrocarburi 1, 2, 3 molecole di ossigeno, e di trasformarli in alcoli di differente atomicità. D'altronde dagli acidi, dagli alcoli si possono derivare le aldeidi, le ammoniache, ec., di cui i tre tipi ci danno dei composti numerosi. La proprietà che hanno gli idrocarburi, soprattutto il gaz delle paludi, di condensarsi, è dunque la causa di queste innumerabili combinazioni complesse della chimica organica. D'altra parte le condensazioni dei tre primi tipi non avendo luogo che sotto l'influenza della sostituzione dei radicali poliatomici, i composti inorganici non possono essere che meno numerosi e più semplici.

« I limiti imposti a questo lavoro non mi permettono di entrare in più grandi dettagli; solamente tengo a far risaltare l'utilità che presentano queste ricerche, e i principii che ho esposto intorno alla determinazione e alla interpretazione razionale della formula dei composti chimici. Riassumerò ora qualcuno dei risultati enunciati in questo lavoro.

« 1.^o Il rapporto rappresentato dalla formula $C^n H^{2n+2}$ è il limite d'idrogenazione di C^n atomi di carbonio.

« 2.^o Ciascun idrocarburo limite rappresentato con la formula $C^n H^{2n+2}$ può dare origine ad un seguito di idrocarburi (anidrogenidi) che formano una progressione aritmetica di cui la ragione è $-H^2$.

« 3.^o Gli idrocarburi limiti e le anidrogenidi sono suscettibili di formare degli alcoli d'atomicità diverse per l'aggiunta successiva di 1 di 2 di 3 atomi d'ossigeno o di un composto biatomico.

« 4.^o Tutti gli alcoli qualunque sia la loro atomicità, possono dare degli acidi, sostituendo uno, due, o tre atomi di ossigeno ad una quantità equiatomica d'idrogeno. Non si trova nessun acido organico nel quale non vi sia almeno un atomo di ossigeno sostituito a 2 atomi d'idrogeno.

« 5.^o L'idrocarburo da cui deriva un composto rappresentato dalla formula generale

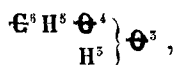


è $\text{C}^n \text{H}^{2n}$ negli alcool; ed esso è dato immediatamente dall'analisi. Negli acidi questo idrocarburo è uguale a $\text{C}^n \text{H}^{2n}$, più due volte altrettanti atomi di idrogeno quanti atomi di ossigeno vi sono sostituiti.

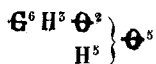
« 6.^o Il numero degli atomi di ossigeno sostituiti è uguale al numero d'atomi dato dalla formula bruta; meno il numero che rappresenta l'atomicità del composto.

» Stabilito questo, prendiamo un esempio. Sia $\text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^4$, formula data dall'analisi di un composto acido: il composto derivato di un idrocarburo che contiene C^4 . Per trovare la quantità di idrogeno di questo idrocarburo, non bisogna dimenticare che il composto essendo acido, deve contenere atomi di ossigeno di sostituzione e atomi di ossigeno di addizione. Si determina la sua atomicità e si costata che è 2. L'ossigeno sostituito è dunque $4 - 2 = 2$. L'idrocarburo da cui proviene questo composto sarà dunque $\text{C}^4 (\text{H}^6 + \text{H}^4) = \text{C}^4 \text{H}^{10}$ e l'alcool al quale esso appartiene $\text{C}^4 \text{H}^{10} \text{O}^2$, il glicole butilico o un suo isomero.

« Applichiamo lo stesso ragionamento alla formula bruta dell'acido citrico $\text{C}^6 \text{H}^8 \text{O}^7$. Il composto non si combina che con tre equivalenti di base. L'acido sarà dunque rappresentato dalla formula

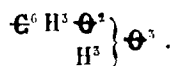


se si ammette che questo composto è triatomico deve essere riferito ad una glicerina $\text{C}^6 \text{H}^{16} \text{O}^3$ o ad un idrocarburo $\text{C}^6 \text{H}^{16}$, lo che è in opposizione evidente con tutti i fatti esposti più sopra. Di più, l'acido citrico eliminando un equivalente d'acqua forma l'acido aconitico, composto triatomico, e si sa che i composti poliatomici in tali circostanze perdono due unità di atomicità; l'atomicità dell'acido citrico non può essere minore di 5 e la sua formula probabile è



derivata dall'alcool pentatomico sconosciuto $\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^5$ e dal-

l'idrocarburo $\text{C}^5 \text{H}^{12}$. L'acido aconitico sarebbe rappresentato dalla formula



« La regola che abbiamo data per scoprire l'idrocarburo da cui un corpo deriva cessa di essere applicabile con i composti, ma usandola si giunge in questi casi a scoprire che vi è condensazione.

« Infatti, prendiamo, come esempio, l'acido biglicolico $\text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^5$. L'atomicità di questo acido è determinata, ed uguale a 2: esso deve dunque contenere due atomi di ossigeno aggiunto. Sottraendo questi dai 5 atomi di ossigeno che contiene la formula, vi restano 3 atomi di ossigeno che sono necessariamente ossigeno di sostituzione.

« Ciascun ossigeno sostituito tenendo il posto di due atomi d'idrogeno, si dovrebbe avere l'idrocarburo da cui deriva l'acido biglicolico sottraendo dalla formula tutto l'ossigeno che vi si trova e invece ponendovi il doppio di atomo d'idrogeno, si giungerebbe così all'idrocarburo $\text{C}^4 \text{H}^{12}$. Il limite di saturazione di C^4 essendo H^{10} si deve concludere che l'acido biglicolico non deriva da un idrocarburo unico, e che è un corpo condensato.

« Il calcolo porta dunque a concludere che l'acido biglicolico deriva da più molecole di idrocarburo; che in una parola è un composto condensato, poichè il solo carburo d'idrogeno semplice, da cui potrebbe derivare è impossibile.

G. P.

